

**НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
ЖУРНАЛ**

Выходит 2 раза в год

Учредитель и издатель

Пензенский государственный
университет архитектуры
и строительства

Главная редакция:

А.М. Данилов (главный редактор)
Г.Г. Болдырев, Е.В. Королев
(заместители главного редактора)
И.А. Гарькина (ответственный
секретарь)

Адрес редакции:

440028, г.Пенза, ул.Титова, 28,
ПГУАС
Тел/факс 8412 929501
E-mail: fmatem@pguas.ru
www.pguas.ru/Наука/Издательская
деятельность

Редактор Н.Ю.Шалимова
Корректор М.А. Сухова

Дизайн обложки Е.Г. Лапшина

Компьютерная верстка:
Г.А. Кулакова, Н.А. Сазонова

Перевод: О.В. Гринцова, В.Н. Смирнова

Журнал зарегистрирован
в Федеральной службе по надзору за
соблюдением законодательства
в сфере массовых коммуникаций
и охране культурного наследия

Свидетельство о регистрации
ПИ №ФС77-25956 от 13 октября 2006 г.

Подписной индекс:
36946 в каталоге Роспечати

Авторы опубликованных материалов
несут ответственность за достоверность
приведенных сведений, точность
данных по цитируемой литературе и за
использование в статьях данных, не
подлежащих открытой публикации.
Редакция может опубликовать статьи
в порядке обсуждения, не разделяя
точку зрения автора.

Подписано к печати 25.12.2009.
Формат 60x84 1/8.
Уч.-изд.л. 14,5. Тираж 500 экз. Первый завод 100.
Заказ № 6.

Отпечатано в полиграфическом центре ПГУАС

**РЕГИОНАЛЬНАЯ
АРХИТЕКТУРА
И СТРОИТЕЛЬСТВО**
2(7)/2009

Содержание

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ	4
Королев Е.В., Соколова А.Г. СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ В ОЦЕНКЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ СЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ	4
Гаврилов М.А., Худяков В.А., Лесова Н.Г., Иванкина Н.Н. ЭПОКСИДНЫЕ ПРЕСС-КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА С ПРИМЕНЕНИЕМ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ	10
Орентлихер Л.П., Логанина В.И., Макарова Л.В. СТОЙКОСТЬ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ К ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЮ В ПРОЦЕССЕ КОРРОЗИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ СРЕДЫ....	17
Королев Е.В., Данилов А.М., Гарькина И.А. УПРАВЛЕНИЕ НАПРЯЖЕННЫМ СОСТОЯНИЕМ КОМПОЗИТОВ	23
Бреховских В.В., Кошев Н.А., Караман И.Д., Савченкова С.Ф. ПАРАМЕТРЫ МЕЖПОДРЕШЕТОЧНОГО ОБМЕНА В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОМ СОЕДИНЕНИИ ТЬСО ₃	29
Логанина В.И., Давыдова О.А. СИНТЕЗ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИЗВЕСТКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ	33
Данилов А.М., Королёв Е.В., Самошин А.П., Смирнов В.А. МАТЕРИАЛЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ: ВЫБОР ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА.....	37
Лазарев А.В., Касимкина М.М., Худяков В.А., Ерофеев В.Т., Лесова Н.Г. ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ	41

© Авторы публикаций, 2009
© Е.Г. Лапшина, дизайн обложки, 2009
© ПГУАС, 2009

Вернигорова В.Н., Саденко Д.С., Костин Д.С., Ульянов Д.В. ОБ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ.....	48	Чертес К.Л., Самарина О.А., Гришин Б.М., Андреев С.Ю., Бикунова М.В. ТЕХНОЛОГИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НАКОПИТЕЛЕЙ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ... 84	84
Демьянова В.С., Чумакова О.А., Гусев А.Д. РЕСУРСОБЕРЕЖЕНИЕ КАК СРЕДСТВО ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	52	Андреев С.Ю., Гришин Б.М., Камбург В.Г., Алексеева Т.В., Ширшин И.Б. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФЛОТАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	91
Тараканов О.В., Тараканова Е.О. ВЛИЯНИЕ УСКОРИТЕЛЕЙ ТВЕРДЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	56	АРХИТЕКТУРА.....	100
СТРОИТЕЛЬНЫЕ КОНСТРУКЦИИ, ЗДАНИЯ И СООРУЖЕНИЯ	65	Киреева Л.А. ПОТЕНЦИАЛ ПЕНЗЕНСКОГО РЕГИОНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭКОТУРИСТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ.....	100
Кузин Н.Я., Исаев В.В. РЕКОНСТРУКЦИЯ, ТЕХНИЧЕСКОЕ ПЕРЕООРУЖЕНИЕ МАЛОМОЩНЫХ ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЦЕХОВ И ИХ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ РАЗВИТИЯ БИЗНЕСА	65	<i>К 10-летию образования Приволжского федерального округа</i>	
ИНЖЕНЕРНЫЕ СИСТЕМЫ	74	Морозов С.Д. МИГРАЦИОННАЯ ПОЛИТИКА РОССИИ В ПРИВОЛЖСКОМ ФЕДЕРАЛЬНОМ ОКРУГЕ В 1990-х гг.....	104
Еремкин А.И., Зиганшин А.М., Зиганшин М.Г. ТРАНСФОРМАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО НЕИЗОТЕРМИ- ЧЕСКОГО ВЫБРОСА В АТМОСФЕРЕ	74	Указатель статей, опубликованных в 2009 г.....	111
Еремкин А.И., Зиганшин А.М., Зиганшин М.Г. БЕЗРАЗМЕРНЫЙ ПАРАМЕТР ИНЕРЦИОННОГО ЗАХВАТА ЧАСТИЦ ИЗ ПОТОКА ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ	79		

Contents

BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS	4	Tarakanov O.V., Tarakanova E.O. THE INFLUENCE HARDENING OF ACCELERANTS OF ON FORMATION OF INITIAL STRUCTURE OF CEMENT MATERIALS.....	56
Korolev E.V., Sokolova A.G. APPLICATION OF STRUCTURAL MODELS AT ESTIMATION OF STRESS CONDITION OF SULFUR COMPOSITE.....	4	BUILDING STRUCTURES, BUILDINGS AND CONSTRUCTIONS	65
Gavrilov M.A., Hudjakov V.A., Lesova N.G., Ivankina N.N. EPOXY INDUSTRIAL WASTE-BASED PRESS-COMPOSITES WITH ULTRA-DISPERSE MODIFIERS	10	Kuzin N.Y., Isaev V.V. RECONSTRUCTION, MODERNISATION OF SMALL-SIZE PROCESSING SHOPS AND THEIR BUSINESS DEVELOPMENT ABILITY	65
Orentliher L.P., Loganina V.I., Makarova L.V. DECORATIVE COATINGS RESISTANCE TO CRACK – FORMATION DURING OF ENVIRONMENT CORROSIVE ATTACK.....	17	ENGINEERING SYSTEMS.....	74
Korolev E.V., Danilov A.M., Garkina I.A. CONTROL OF COMPOSITES STRESS CONDITION	23	Eremkin A.I., Ziganshin A.M., Ziganshin M.G. TRANSFORMATION MULTICOMPONENT NON-ESOTERIC ATMOSPHERIC EMISSION PARAMETERS	74
Brekhovskikh V.V., Koshev N.A. , Karaman I.D. , Savhenkova S.F. PARAMETERS OF INTERACTION BETWEEN SUBLATTICE FORCES EXCHANGE IN INTERMETALLIC COMPOUND $TbCo_3$	29	Eremkin A.I., Ziganshin A.M., Ziganshin M.G. DIMENSIONLESS PARAMETER OF INERTIAL PARTICLES CAPTURE FROM FILTRATION STREAM	79
Loganina V.I., Davidova O.A. SYNTHESIS OF CHEMICALLY MODIFIED LIMY COMPOSITIONS WITH APPLICATION OF SOL-GEL TECHNOLOGY	33	Chertes K.L., Samarina O.A., Grishin B.M., Andreev S.Yu., Bikunova M.V. THE TECHNOLOGY OF THE OIL- CHEMICAL WASTE STORAGES SEWAGE BIOLOGICAL PURIFICATION	84
Danilov A.M., Korolev E.V., Samoshin A.P., Smirnov V.A. SPECIAL-PURPOSE MATERIALS: SELECTION OF ELEMENT COMPOSITION.....	37	Andreev S.Yu., Grishin B.M., Kamburg V.G., Alekseeva T.V., Shirshin I.B. WASTE WATER FLOTATION PURIFICATION PROCESSES MODELLING.....	91
Lazarev A.V., Kasimkina M.M., Hudjakov V.A., Erofeev V.T., Lesova N.G. OPTIMIZATION OF EPOXIDE COMPOSITES COMPOSITION WITH PLASTICIZING ADDITIVES	41	ARCHITECTURE	100
Vernigorova V.N., Sadenko D.S., Kostin D.S., Ulianov D.V. ABOUT ELECTRONEGATIVE AND CHEMICAL NATURE OF NANOSIZED CALCIUM HIDROSILICATES.....	48	Kireeva L.A. PENZA REGION POTENTIAL FOR CREATING ECO-TOURISM COMPLEXES.....	100
Demyanova V.S., Chumakova O.A., Gusev A.D. RESOURCE- SAVING AS A MEANS OF ENVIRONMENT PROTECTION.....	52	Morozov S.D. MIGRATOIN POLICY OF RUSSIA IN PRIVOLZHISKY FEDERAL DISTRICT.....	104

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS

УДК 519.7; 691; 681.51.015; 517.958

*Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства*

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Королев Евгений Валерьевич,
доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой «Строительные материалы»,
советник РААСН, проректор по НИИ.
E-mail: korolev_ev@pguas.ru

Технологический институт, Ирландия

Соколова Анна Германовна,
кандидат технических наук, доцент

*Penza State University of Architecture and
Construction*

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Korolev Evgeniy Valeryevich,
Doctor of Science in Engineering, Professor,
Head of Building Materials Department,
Adviser of the Russian Academy of
Architectural and Building Science, Pro-rector
in Research work and Innovations.
E-mail: korolev_ev@pguas.ru

Technological Institute, Ireland

Sokolova Anna Germanovna,
Candidate of Science in Engineering,
Associate Professor

СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ В ОЦЕНКЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ СЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ¹

Е.В. Королев, А.Г. Соколова

Предлагается структурная модель серного композита. На её основе выполняется оценка влияния рецептурно-технологических параметров на напряжённое состояние композита. Показана эффективность аппретирования частиц наполнителя, окружённых оболочкой серы.

Ключевые слова: серный композит, структурная модель

APPLICATION OF STRUCTURAL MODELS AT ESTIMATION OF STRESS CONDITION OF SULFUR COMPOSITE

E.V. Korolev, A.G. Sokolova

Structural model of sulfur composite is offered. On the basis of the proposed model the estimation of composition and technology influence on stress condition of composite is performed. The efficiency of filler's particles glazing surrounded by sulfur is shown.

Key words: sulfuz composite, structural model

¹ Выполнена по заказу Минобразования и науки РФ (гос.рег. № 01200850940)

Известно, что многие эксплуатационные свойства серных композиционных материалов зависят от величины внутренних напряжений, возникающих при кристаллизации серы. Различия в коэффициентах линейного температурного расширения, модулях упругости, теплофизических свойствах компонентов, толщине слоев серного вяжущего и вулканизата, разница в удлинениях зерна наполнителя и вулканизата, вулканизата и серы вызывают неоднородность полей напряжения. Все это совместно с эксплуатационными воздействиями и нагрузками является причиной структурных дефектов, снижающих качество материала.

Для определения величины внутренних напряжений и установления влияния различных рецептурно-технологических факторов на напряжённое состояние композиционных материалов целесообразно использовать структурные модели.

Предлагаемая структурная модель серного композита включает два контактирующих слоя (внутренний – вулканизат, внешний – сера), последовательно окружающих зерно наполнителя (рис.1).



Рис. 1. Структурная модель серного композита на аппретированном наполнителе:
 r_f – радиус частицы наполнителя; h, h^* – толщины слоев серного вяжущего и вулканизата;
 σ_r, σ_t – соответственно радиальная и тангенциальная составляющие напряжения

Здесь серные композиты с аппретированными наполнителями рассматриваются как гетерогенные дисперсные системы, состоящие из упругоэластичной матрицы заданной толщины, в которой располагаются частицы наполнителя, окруженные слоем вулканизата, связанного с матрицей по поверхности раздела. Геометрические размеры компонентов в модели определяются рецептурой композита (наполнитель – кварцевая мука с удельной поверхностью 180, 300 и 420 м²/кг; вулканизат – результат серной вулканизации синтетического каучука СКДН-Н (табл. 1)).

Т а б л и ц а 1

Толщина слоя аппрета

Вещество	Удельная поверхность наполнителя, $S_{уд}$, м ² /кг	Толщина слоя (нм) при концентрации каучука, % от массы серы		
		0,2	0,6	1,0
1	2	3	4	5
10 %-й раствор каучука СКДН-Н в керосине	180	$\frac{152}{15}$	–	–
	300	$\frac{113}{11}$	–	–

1	2	3	4	5
	420	$\frac{102}{10}$	–	–
То же, 30 %-й раствор	180	–	$\frac{151}{44}$	–
	300	–	$\frac{112}{33}$	–
	420	–	$\frac{101}{29}$	–
То же, 50 %-й раствор	180	–	–	$\frac{150}{73}$
	300	–	–	$\frac{111}{54}$
	420	–	–	$\frac{100}{49}$

П р и м е ч а н и е . В числителе указана толщина раствора аппрета, в знаменателе – толщина каучука.

Основной причиной возникновения внутренних напряжений в серных композитах является некомпенсированная термическая усадка вяжущего. При охлаждении происходит уменьшение геометрических размеров зерна наполнителя, оболочки серы и аппрета. Величины термической усадки этих компонентов различны. Косвенно они оценивались по значениям средних плотностей компонентов при температурах $T = 20; 160$ °С (табл. 2), а именно по величине $k_\gamma = \rho_i(160)/\rho_i(20)$.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты k_γ изменения средних плотностей компонентов серных композитов

Компонент	Средняя плотность, кг/м ³ при температуре:		k_γ
	20 °С	160 °С	
Сера	2070	1770	0,855
Кварцевая мука	2650	2643	0,998
Вулканизат	1200	890	0,742

Величина некомпенсированной усадки оболочки серы $\Delta\varepsilon$ вычисляется по соотношению

$$(r_f(T) + h_m(T)) \Delta\varepsilon = r_f(T) - R; \quad (1)$$

$$r_f(T) + h_m(T) = \frac{3\rho_m(T)H + \rho_f(T)}{S_{уд}(T)\rho_f(T)\rho_m(T)H},$$

где $r_f(T)$ – радиус частицы наполнителя; $h_m(T)$ – толщина слоя серы; $\rho_f(T), \rho_m(T)$ – средние плотности наполнителя и серы соответственно; H – массовая степень наполнения материала; $S_{уд}(T)$ – удельная поверхность наполнителя; R – расположение поверхности контакта оболочки матрицы с зерном при свободной (гипотетической) термоусадке.

При охлаждении серного композита происходит уменьшение объёмов, занимаемых оболочкой и зерном наполнителя.

Объём оболочки при изготовлении серного материала:

при температуре T_p –

$$V_m(T_p) = \frac{M_m}{\rho_m(T_p)} = \frac{4}{3} \pi (h_m(T_p))^3;$$

при температуре окружающей среды T_0 –

$$V_m(T_0) = \frac{M_m}{\rho_m(T_0)} = V_m(T_p) \frac{\rho_m(T_p)}{\rho_m(T_0)} = \frac{4}{3} \pi (h_m(T_p))^3 \cdot k_\gamma^m.$$

Здесь M_m – масса оболочки серы, $M_m = \text{const}$; $V_m(T_p)$, $V_m(T_0)$ – объём оболочки серы при температуре T_p и T_0 соответственно; $k_\gamma^m = \rho_m(T_p) / \rho_m(T_0)$.

При условии свободной термической усадки оболочки серы расположение поверхности контакта при температуре T_0 вычисляется из выражения

$$R_x = \sqrt[3]{(R_{\text{мод}}(T_0))^3 - \frac{3V_m(T_0)}{4\pi}} = \sqrt[3]{(R_{\text{мод}}(T_0))^3 \left[1 - \left(\frac{R_{\text{мод}}(T_p)}{R_{\text{мод}}(T_0)} \right)^3 k_\gamma^m \right] + (r_f(T_p))^3 k_\gamma^m},$$

где $R_{\text{мод}}(T) = r_f(T) + h_m(T)$.

Значения внутренних напряжений определяются по формулам

$$\sigma_r = \frac{-\Delta\varepsilon \left(1 - \frac{r_f^3}{R_{\text{мод}}^3} \right) E_m}{0,5 \left[\left(2 \frac{r_f^3}{R_{\text{мод}}^3} + 1 \right) - \mu_m \left(4 \frac{r_f^3}{R_{\text{мод}}^3} - 1 \right) \right] + \frac{E_m}{E_b} \left(1 - \frac{r_f^3}{R_{\text{мод}}^3} \right) (1 - 2\mu_b)};$$

$$\sigma_t = \frac{\Delta\varepsilon \left(2 \frac{r_f^3}{R_{\text{мод}}^3} + 1 \right) E_m}{\left[\left(2 \frac{r_f^3}{R_{\text{мод}}^3} + 1 \right) - \mu_m \left(4 \frac{r_f^3}{R_{\text{мод}}^3} - 1 \right) \right] + 2 \frac{E_m}{E_b} \left(1 - \frac{r_f^3}{R_{\text{мод}}^3} \right) (1 - 2\mu_b)},$$

где E_m, E_b – модули упругости серы и наполнителя; μ_m, μ_b – коэффициенты Пуассона серы и наполнителя.

Анализ влияния рецептурно-технологических факторов на внутренние напряжения двухкомпонентных систем «сера – кварцевый наполнитель» проводился на основе численного моделирования с использованием автономной программы (рис. 2).

Увеличение количества наполнителя приводит к значительному снижению внутренних напряжений как в радиальном, так и тангенциальном направлениях. При объёмной степени наполнения $v_f = 0,16$ внутренние напряжения в радиальном направлении составляют 1,38 МПа, в тангенциальном – 1,04 МПа; при объёмной степени наполнения $v_f = 0,70$ внутренние напряжения в радиальном направлении составляют 0,02 МПа, в тангенциальном – 0,07 МПа. Увеличение удельной поверхности наполнителя несущественно влияет на величину внутренних напряжений.

Отличительной особенностью серных материалов на аппретированном наполнителе является наличие слоя вулканизата (продукта серной вулканизации каучука). В процессе приготовления композита он претерпевает значительные объёмные деформации (табл. 3).

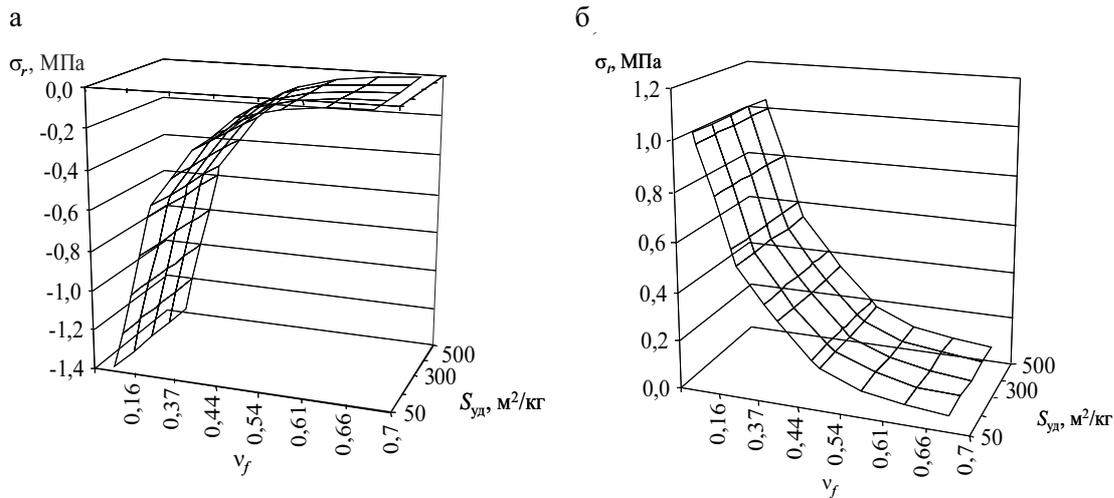


Рис. 2. Зависимость внутренних напряжений от степени наполнения и удельной поверхности наполнителя

Т а б л и ц а 3

Относительные деформации для трехкомпонентной системы

Массовая степень наполнения, %	Концентрация аппрета, % от массы серы	Относительные деформации зерна и оболочки матрицы, $\Delta \epsilon'$	Относительные деформации зерна и вулканизата, $\Delta \epsilon^* \cdot 10^{-16}$	Относительные деформации вулканизата и оболочки матрицы, $\Delta \epsilon \cdot 10^{-15}$
$S_{уд} = 180 \text{ м}^2/\text{кг} (v_f = 0,4)$				
85	0	0,0405	–	–
	0,2	–	–38,989	–1,165
	0,6	–	–2,680	–3,511
	1,0	–	–2,671	–4,830
$S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{кг} (v_f = 0,35)$				
70	0	0,0612	–	–
	0,2	–	–4,480	–2,160
	0,6	–	–4,461	–4,386
	1,0	–	–4,443	–5,113
$S_{уд} = 420 \text{ м}^2/\text{кг} (v_f = 0,3)$				
55	0	0,1070	–	–
	0,2	–	–31,341	–0,973
	0,6	–	–12,471	–2,032
	1,0	–	–12,406	–8,121

При определении внутренних напряжений в трехкомпонентной системе вычисление $\Delta \epsilon^*$ и $\Delta \epsilon$ производилось по (1).

Справедливо следующее:

$$R^* = \sqrt[3]{\frac{3V_v(T_0)}{4\pi} + r_f^3}; \quad R_{\text{мод}} = \sqrt[3]{\frac{3V_s(T_0)}{4\pi} + R^{*3}};$$

$$R_x^* = \sqrt[3]{\left(R^*(T_0)\right)^3 - \frac{3V_v(T_0)}{4\pi}}; \quad R_x = \sqrt[3]{\left(R_{\text{мод}}^*(T_0)\right)^3 - \frac{3V_s(T_0)}{4\pi}},$$

где R^* – радиус зерна наполнителя с вулканизатом; $V_v(T_0)$ – объём вулканизата, покрывающего зерно наполнителя; $V_s(T_0)$ – объём серы, окружающей частицу аппретированного наполнителя.

Относительные деформации зерна и оболочки матрицы (для двухкомпонентной системы, т.е. системы, состоящей из зерна наполнителя, окруженного матрицей, роль которой выполняет серное вяжущее), а также относительные деформации для трехкомпонентной системы, состоящей из зерна аппретированного наполнителя, окружённого оболочкой серы, приведены в табл. 3.

Полученные расчетные значения относительных деформаций трехкомпонентной системы показывают, что объёмные деформации слоя вулканизата практически обеспечивают свободную усадку оболочки серы ($\Delta\varepsilon' = \Delta\varepsilon^* - \Delta\varepsilon = 10^{-15} \dots 10^{-16} \approx 0$).

Аппретирование поверхности частиц наполнителя создает предпосылки для формирования кристаллической структуры серы в равновесных условиях.

Литература

1. Королев, Е.В. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы [Текст] / Е.В. Королев, А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, Ю.А. Соколова. – М.: Изд-во «Палеотип», 2006. – 272 с.
2. Баженов, Ю.М. Наномодифицированные коррозионно-стойкие серные строительные материалы [Текст] / Ю.М. Баженов, Е.В. Королев, И.Ю. Евстифеева, О.Г. Васильева. – М.: Изд-во РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева, 2008. – 167 с.

Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Гаврилов Михаил Александрович,
старший преподаватель кафедры
«Начертательная геометрия и графика»

Худяков Владислав Анатольевич,
кандидат технических наук, профессор,
первый проректор.
E-mail: hudjakov@pguas.ru

Лесова Наталья Геннадьевна,
аспирант кафедры «Строительные
материалы»

Иванкина Наталья Николаевна,
начальник отдела управления и контроля
качества обучения

*Penza State University of Architecture and
Construction*

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Gavrilov Michael Alexandrovich,
senior lecturer of the department «Drawing
geometry and graphics»

Hudjakov Vladislav Anatol'evich,
Candidate of Science in Engineering,
Professor, the First Pro-rector.
E-mail: hudjakov@pguas.ru

Lesova Natalya Gennad'evna,
postgraduate of Building Materials
Department

Ivankina Natalia Nikolajevna,
Head of the Educational Controlling
Department

ЭПОКСИДНЫЕ ПРЕСС-КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА С ПРИМЕНЕНИЕМ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ

М.А. Гаврилов, В.А. Худяков, Н.Г. Лесова, Н.Н. Иванкина

Для эффективной защиты от азотнокислой коррозии рекомендуются ПКМ, модифицированные специальными добавками, повышающими химическую стойкость связующего. В качестве дисперсного наполнителя используются трудноутилизируемые крупнотоннажные отходы химической промышленности и строительного производства, эффективные по химическому составу для защиты от коррозии.

Проведенные исследования подтверждают, что разрабатываемые композиционные материалы обладают достаточными для химически стойких защитных материалов значениями физико-механических свойств.

Ключевые слова: эпоксидная смола, полимерный композит, модификация, дисперсный наполнитель

EPOXY INDUSTRIAL WASTE-BASED PRESS-COMPOSITES WITH ULTRA-DISPERSE MODIFIERS

M.A. Gavrilov, V.A. Hudjakov, N.G. Lesova, N.N. Ivankina

Polymeric composite materials which are modified with special additives, thus gaining their corrosion resistance capabilities, can be recommended as effective nitric acid corrosion protectors. Large-scale wastes of chemical and construction industries are used as disperse fillers, which are also chemically effective for corrosion protection.

The research proves that developed materials possess strong physical and mechanical capabilities, and are also corrosion resistant.

Key words: epoxy resin, polymeric composite, modification, disperse filler

Введение

Развитие строительной индустрии требует разработки и внедрения высокоэффективных и коррозионностойких строительных материалов, к которым относятся и полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе различных синтетических связующих и их модификации (эпоксидные смолы, фурфуролацетоновые, поливинилацетатные связующие).

Области применения ПКМ в строительстве – изготовление защитных покрытий строительных конструкций, технологического оборудования и ирригационных сооружений; производство несущих строительных конструкций, санитарно-технического оборудования; усиление строительных конструкций, ускоренное производство ремонтно-восстановительных работ и др. – неуклонно расширяются. Появляются новые химически стойкие материалы, предназначенные для защиты от экстремальных природных и техногенных факторов.

На многих объектах химической, металлургической и стекольной промышленности используются растворы азотной кислоты и ее смеси с другими кислотами. Многочисленными исследованиями и натурными обследованиями состояния ограждающих конструкций установлено негативное влияние азотной кислоты на различные материалы. Так, по результатам натурных исследований на ОАО «Куйбышевазот» в г. Тольятти [1] установлено, что применяемые при строительстве и для реконструкции материалы из тяжелого бетона, керамического кирпича и металла имеют низкую химическую стойкость по отношению к вышеуказанным агрессивным средам. В последние десятилетия наблюдается довольно устойчивая тенденция к повышению степени агрессивного воздействия на строительные конструкции. Это привело к тому, что на сегодняшний день от 30 до 45 % всех конструктивных элементов зданий работают в неблагоприятных условиях воздействия агрессивных сред различной природы; финансовый же ущерб от коррозии исчисляется десятками миллиардов рублей ежегодно. В связи с этим одной из актуальных задач современного материаловедения является разработка эффективных материалов, исключающих или снижающих агрессивные воздействия на конструктивные элементы зданий и сооружений.

Необходимо также учесть, что наиболее стойкие материалы на основе полимерных связующих имеют высокую стоимость; их использование требует специальных технологий монтажа. В связи с вышеизложенным создание высокоэффективных и недорогих материалов, стойких в растворах азотной кислоты и ее смесей с другими кислотами, является актуальной научно-технической задачей, имеющей большое практическое значение. Кроме того, в условиях новых экономических отношений особую актуальность приобретает возможность быстрого реагирования на запросы рынка, что может быть достигнуто путем модифицирования свойств полимерных материалов, использования новых технологических приемов для придания им требуемых качественных характеристик, а также создания новых технологий, отвечающих технологическим, экономическим и экологическим требованиям современности.

Применение коррозионностойких наполненных ПКМ, кроме экономии средств, необходимых для производства, позволяет дополнительно решать проблемы, связанные с утилизацией отходов промышленности различных отраслей и охраной окружающей среды. Имеются экспериментальные данные об использовании в качестве компонентов ПКМ отходов, позволяющих улучшить прочностные и деформационные свойства строительных материалов. Известен опыт применения многотоннажных отходов производства. Однако защитные свойства наполненных асбестосодержащими отходами строительного и промышленного производства ПКМ к воздействию соединений азотной кислоты изучены в недостаточном объеме.

В качестве связующих в ПКМ широкое применение нашли эпоксидные смолы благодаря высоким физико-механическим характеристикам. Однако высокая стоимость, хрупкость, вязкость, наличие внутренних усадочных деформаций, а в ряде случаев недостаточно высокая водо- и химическая стойкость ограничивают широкое использование немодифицированных эпоксидных композитов (ЭК) в строительстве.

Для устранения указанных недостатков широко применяются различные методы улучшения ПКМ, в том числе физико-химическая модификация связующих, совершенствование технологических режимов производства (подготовка компонентов для полимерных смесей, формовка, термообработка), воздействие электрофизических полей, упругие колебания звукового и ультразвукового диапазона частот, виброобработка, токи высокой частоты, лазерное и ультрафиолетовое излучения. Все эти методы позволяют направленно регулировать свойства ЭК. Проведение научных исследований в этом направлении позволяет находить пути повышения долговечности и надежности строительных материалов на основе полимерных связующих.

В последние годы развиты новые феноменологические представления об активирующем смешении как процессе получения полимерных композиционных материалов, в ходе которого энергия, сообщаемая компонентам, наряду с гомогенизацией и диспергированием либо инициирует химические взаимодействия между компонентами, не проявляющиеся в других условиях, либо увеличивает скорость химических взаимодействий. Данные представления оказались наиболее результативными при создании технологий получения и модифицирования композиций на основе низкомолекулярных полимеров. В то же время созданные технологии требуют совершенствования с целью увеличения производительности процесса и повышения качества получаемых композиций.

В ряде решений представляется целесообразным применять композиты, содержащие ультрадисперсные структуры. Такие композиты могут быть образованы либо при использовании в процессе их отверждения воздействий, приводящих к образованию в матрице наноструктур, либо путем непосредственного введения в композиции заранее подготовленных ультрадисперсных продуктов, обеспечивающих прогнозируемые характеристики коррозионностойкого материала. Для эффективной защиты от азотной кислоты коррозии можно рекомендовать ПКМ, модифицированные специальными добавками, повышающими химическую стойкость связующего. В качестве дисперсного наполнителя используются трудноутилизируемые крупнотоннажные отходы химической промышленности и строительного производства, эффективные по химическому составу для защиты от коррозии. Это не только решит основную задачу, но и позволяет добиться расширения сырьевой базы для производства данного вида ПКМ за счет утилизации промышленных отходов предприятий Поволжья, т.е. улучшит природоохранную и экологическую ситуацию [2]. Разработка принципов получения полимерных нанокомпозитов – одна из многообещающих отраслей материаловедения.

Известны способы получения нанокомпозитов с сетчатой структурой по золь-гель технологии, в которой исходными компонентами служат алкоколяты некоторых химических элементов и органические олигомеры [1]. В результате в материале образуется неорганическая керамическая сетка. Аналогичным образом создаются нанокомпозиты со слоистой структурой на основе керамики и полимеров, но с использованием природных слоистых неорганических структур – например, монтмориллонита или вермикулита [1]. Еще один способ получения композитов с ультрадисперсными, даже с наноразмерными частицами – введение в матрицу материала углеродных нанотрубок форм.

Критериями стойкости композиционных материалов к воздействию агрессивной среды являются не только изменение их массы и прочности, но и показатели изменения их деформационных характеристик. Для регулирования прочностных и деформационных показателей в составы химически стойких композитов предлагается вводить ультрадисперсный армирующий материал. В качестве таких модификаторов исполь-

зуются два вида подобных материалов: волокнистые отходы некоторых предприятий республики Мордовии (ВОХП) и отходы строительного производства Пензенской области (ТДОСП). В состав предлагаемых для модификации отходов входят хризотил-асбест, портландцемент и кварц. Хризотил-асбест – $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$ – волокнистый материал группы серпентина. При прогнозировании свойств хризотил-асбеста, в том числе биологической активности и канцерогенности, необходимо учитывать как набивные (первоначальные) характеристики, так и их изменения под воздействием различных факторов. В настоящее время признано, что хризотил-асбест существенно менее опасен в использовании по сравнению с амфиболовыми асбестами (крокидолит, тремолит и др.) [3]. На основе хризотил-асбеста изготавливают более трех тысяч видов изделий.

В основе применения ультрадисперсных армирующих материалов лежит такое их свойство, как высокая удельная поверхность. Образование многократно переплетенных между собой случайным образом ориентированных волокнистых структур приводит к возникновению внутри материала значительного количества полостей нанометрового размера. Обнадеживающими представляются перспективы использования армированных подобным образом материалов в химической технологии из-за возможности присоединения к поверхности волокон различных химических частиц, которые в дальнейшем могут служить либо каталитическими центрами, либо зародышами для осуществления разнообразных химических превращений.

Механические свойства композитов зависят от структуры и свойств межфазной границы. Так, сильное межфазное взаимодействие между матрицей и волокном-наполнителем обеспечивает высокую прочность материала. В обычных ПКМ наблюдаемая тенденция к улучшению свойств наполнителя при уменьшении его размеров объясняется снижением его макроскопической дефектности. Однако в целом физические свойства конечного композита не могут значительно превосходить свойства чистых компонентов. Другое дело нанокompозиты – структурированные материалы со средним размером одной из фаз менее 100 нм.

В ряде работ изучено влияние дисперсных наполнителей на адгезию дисперсно-наполненных эпоксидных олигомеров к волокнам и на свойства самих полимеров. Обнаружено, что вне зависимости от природы наполнителя, его удельной поверхности, формы и размера частиц адгезионная прочность наполненных полимеров в соединениях с волокнами при увеличении количества введенного наполнителя в большинстве случаев изменяется немонотонно: концентрационные зависимости описываются кривыми с более или менее четко выраженным максимумом. Индивидуальные характеристики наполнителя сказываются на положении максимума и его величине. Прирост адгезионной прочности в максимуме (по сравнению с прочностью границы раздела в соединениях с немодифицированной смолой) составляет 20–30 %. Полученные результаты позволяют утверждать, что модифицирование эпоксидов мелкодисперсными наполнителями можно использовать как общий способ регулирования прочности границы раздела, позволяющий не только уменьшать, но и увеличивать межфазную прочность. Рост прочности границы раздела можно объяснить изменением процесса разрушения соединений, ее падение (при дальнейшем повышении количества наполнителя) – увеличением концентрации компонента с нулевой адгезионной способностью.

Методика

Надежность и коррозионная стойкость ПКМ в химически агрессивных средах зависит от плотности структуры композиционного материала. Достичь наилучших показателей в этом отношении позволяет оптимальное соотношение между всеми компонентами композита – связующим, отвердителем и наполнителем. Данное соотношение определялось расчетно-экспериментальным путем.

В качестве связующего для композитных материалов применялась эпоксидная смола ЭД-20, в качестве отвердителя – полиэтиленполиамин (ПЭПА). Отходы предва-

рительно измельчались: ВОХП – до удельной поверхности 14,31 м²/кг, ТДОСП – до 4,39 м²/кг, затем просушивались при температуре 60–70 °С.

Следует отметить, что повышения плотности упаковки частиц в составе ПКМ можно достичь также путем применения способов прессования и вибропрессования на стадии изготовления материала. Данные способы также позволяют повысить физико-механические показатели и средонепроницаемость ПКМ. Исследования влияния степени наполнения на среднюю плотность литевых и прессованных полимеррастворов проводились на композитах, включающих ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП и ВОХП.

Экспериментальная часть

Установлено, что наибольшее значение плотности самоуплотняющихся литевых образцов соответствует полимеррастворам с объемной степенью наполнения ВОХП и ТДОСП 0,55–0,6. Литевые смеси теряют подвижность при степени наполнения 0,4–0,45. Это является результатом значительной вязкости системы вследствие закапсулирования эпоксидной матрицы избытком наполнителя. Часть наполнителя коагулируется в пространственные микро- и макрообразования, скрепленные тонким слоем связующего.

По-видимому, последним можно объяснить некоторое увеличение плотности образцов при увеличении наполнения с 0,45 до 0,55. Также отмечено снижение технологических и физико-механических свойств литевых ЭКМ при степени наполнения более 0,6. Увеличение степени наполнения подобных смесей приводит к снижению плотности вследствие увеличения суммарной пористости материалов.

Степень наполнения прессованных и вибропрессованных образцов ЭКМ также влияет на их среднюю плотность. Эта зависимость возрастает при увеличении степени наполнения от 0,65 до 0,85. Это можно объяснить тем, что полимерное связующее мигрирует в самые тончайшие пустоты композита за счет давления; при длительном контакте также будет осуществляться перемещение макромолекул. Также отмечено увеличение количества точек контакта по причине более тесного сближения молекул связующего и наполнителя.

Как отмечено в [1], зависимость плотности ЭКМ от давления прессования носит ярко выраженный экстремальный характер. Однако в связи с тем, что при увеличении давления выше некоторых значений энергозатраты возрастают значительно интенсивнее, чем плотности материалов, давление прессования было ограничено интервалом 140–700 МПа.

Прессование (и особенно вибропрессование) ЭКМ способствует не только образованию плотной структуры композита, но и повышает прочностные характеристики, прежде всего прочность на изгиб, вследствие появления дополнительного межфазового контактного взаимодействия, которое может конкурировать с прочностью химических связей. Результаты испытаний модифицированных эпоксидных композитов на прочность на изгиб и сжатие приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

Как показали экспериментальные результаты, наполнение полимеров имеет свои пределы. При увеличении содержания наполнителя выше 0,9 по объему происходит резкое снижение прочностных характеристик по причине его недоуплотнения, что имеет место в композитах литевой технологии со значительно меньшим содержанием наполнителя.

В [5] представлены данные о химической неустойчивости чистого хризотил-асбеста, особенно в кислой среде. Установлено, что магний, входящий в кристаллическую решетку хризотила, вступая во взаимодействие с кислой средой, переходит в хлорид магния, который, будучи хорошо растворимым соединением, вымывается из кремнекислородного скелета. При воздействии 1N раствора соляной кислоты отмечено удаление магния из структуры волокон.

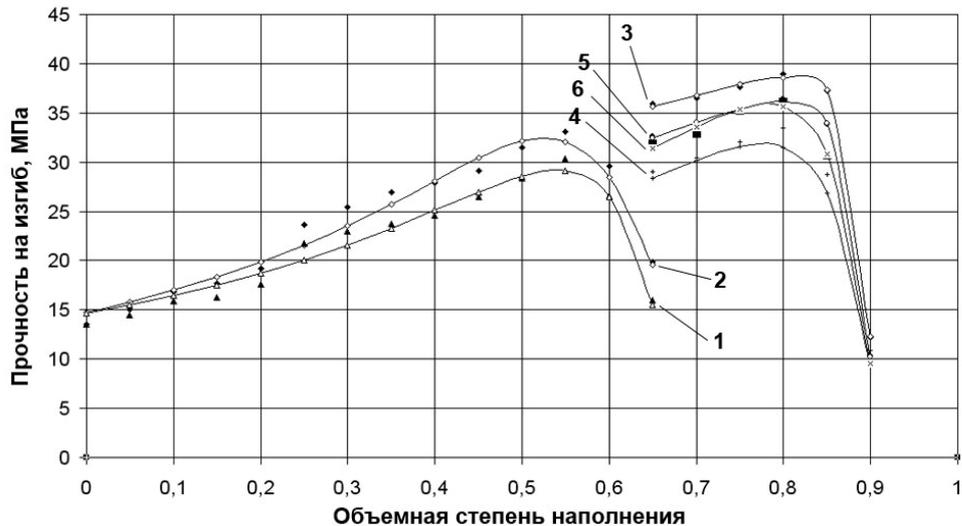


Рис. 1. Зависимость прочности ЭКМ на изгиб от степени наполнения:
 1 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, литьевой способ; 2 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, литьевой способ;
 3 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, прессование; 4 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, прессование; 5 – ЭД-20,
 ПЭПА, ТДОСП, вибропрессование; 6 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, вибропрессование

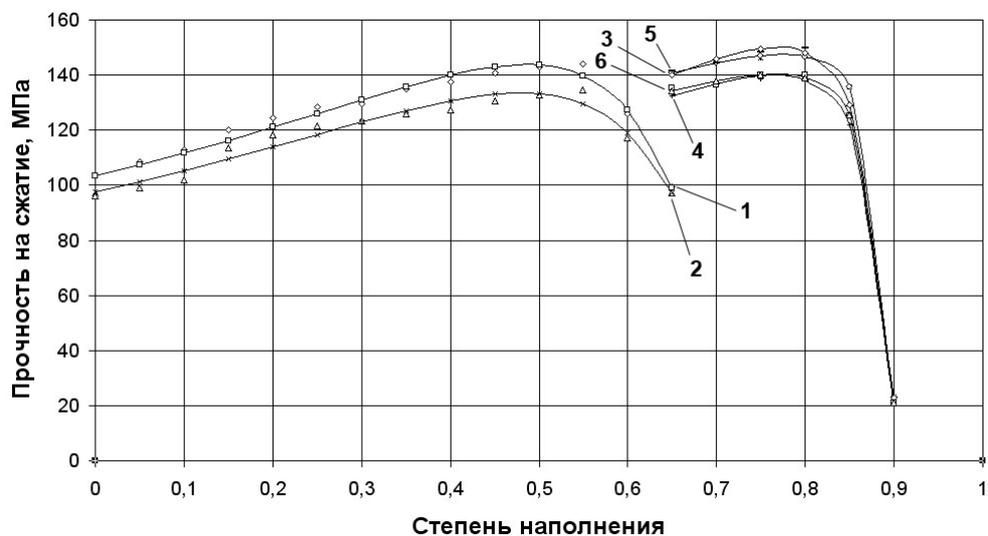


Рис. 2. Зависимость прочности ЭКМ на сжатие от степени наполнения:
 1 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, литьевой способ; 2 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, литьевой способ;
 3 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, прессование; 4 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, прессование; 5 – ЭД-20,
 ПЭПА, ТДОСП, вибропрессование; 6 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, вибропрессование

В то же время отмечено наличие экрана из продуктов гидратации и карбонизации клинкерных фаз портландцемента, входящего в состав ТДОСП, на активной бруситоподобной поверхности асбестовых волокон. Зафиксировано уменьшение количества магния в кристаллической решетке асбеста, появление в ней ионов кальция, калия, натрия, хлора, являющихся составной частью продуктов гидратации портландцемента [5].

Приведенные выше данные показывают, что под воздействием продуктов гидратации портландцемента и окружающей среды волокна хризотил-асбеста радикально меняют свои свойства. Меняется химический состав, структурная формула и соответственно – физико-химические свойства. Можно утверждать, что образуется силикатное волокно, не являющееся хризотил-асбестом. В нашей работе было сделано предположение, что в изучаемых композитах происходят аналогичные химические процессы с образованием армирующих и коррозионностойких элементов. Эти теоретические предположения подтвердились экспериментальными данными.

Исследование структурных изменений композитных материалов осуществлялось методом ИК-спектроскопии, основанном на поглощении отдельных функциональных групп в ИК-области. Регистрацию ИК-спектров материала осуществляли на приборе «UR-20» (рис. 3). По сравнению с образцами на основе серпентинита и ВОХП отмечен всплеск активности пиков в диапазоне $1000\text{ см}^{-1} - 1300\text{ см}^{-1}$, что позволяет говорить о частичном подтверждении выдвинутой выше гипотезы об образовании экрана из продуктов гидратации портландцемента в составе ТДОСП.

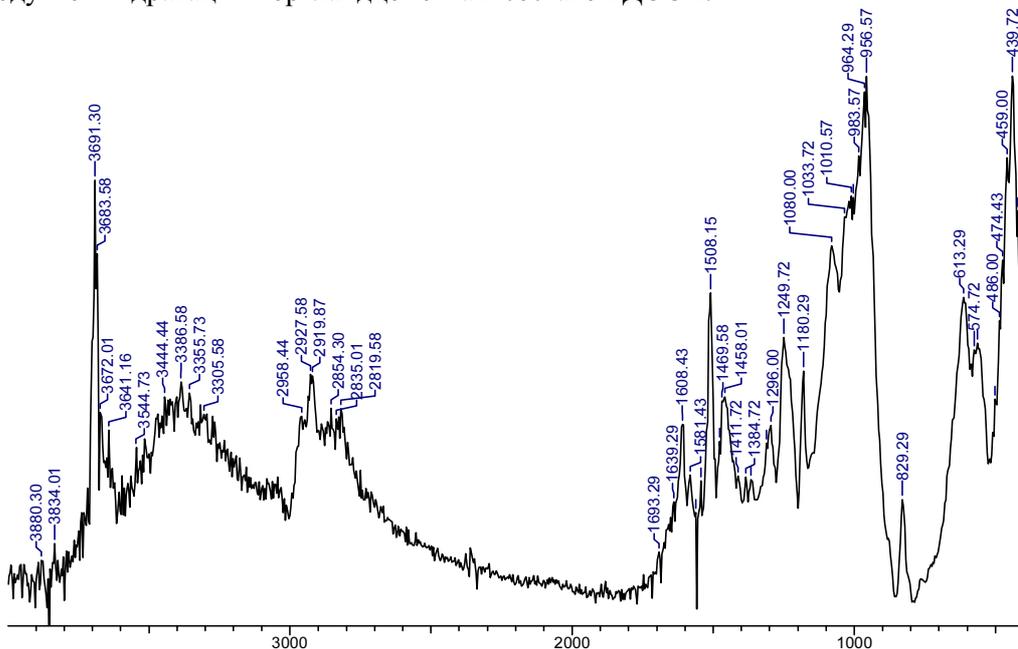


Рис. 3. ИК-спектрограмма пресс-состава ПКМ на основе ТДОСП

Результаты

Проведенные исследования подтверждают, что разрабатываемые композиционные материалы обладают достаточными для химически стойких защитных материалов значениями физико-механических свойств. Это подтверждено и экспериментальными данными. Предложенные в качестве наполнителя эпоксидных композитов отходы производства с кислотостойкими и армирующими свойствами повышают их коррозионную стойкость в кислотах на 40–70 %. Это позволяет рекомендовать их для применения в изделиях, подвергающихся воздействию азотной кислоты.

Литература

1. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров [Текст] / В.Г. Хозин. – Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
2. Худяков, В.А. Модифицированные эпоксикомпозиты специального назначения, стойкие к воздействию экстремальных природных и техногенных факторов [Текст] / В.А. Худяков [и др.]. – Пенза: ПГУАС, 2006. – 103 с.
3. Пылев, Л.Н. Экспериментальное изучение канцерогенного действия асбеста [Текст] / Л.Н. Пылев, Л.А. Васильева, Т.Ф. Кулагина // Экспериментальная онкология. – 1982. – № 4. – С. 3–7.
4. Козлов, Ю.А. Масштабы и перспективы промышленного производства хризотилового асбеста и изделий на его основе [Текст] / Ю.А. Козлов, А.А. Старостин, Ю.И. Глазунов // Строительные материалы. – 2001. – № 5. – С. 7–9.
5. Везенцев, А.И. Превращения и изменения свойств хризотил-асбеста под влиянием различных факторов [Текст] / А.И. Везенцев, С.М. Нейман, Е.А. Гудкова // Строительные материалы. – 2006. – № 6. – С. 104–105.

УДК 620.178.152:666.6

*Московский государственный
строительный университет*

Россия, 129337, г. Москва, Ярославское
шоссе, д. 26, тел.: (499) 183-4438.
E-mail: unir@mgsu.ru

Орентлихер Лидия Петровна,

доктор технических наук, профессор
кафедры «Строительные материалы»

*Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства*

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Логанина Валентина Ивановна,

доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой «Стандартизация,
сертификация и аудит качества».

E-mail: _oda@mail.ru

Макарова Людмила Викторовна,

кандидат технических наук, доцент
кафедры «Стандартизация, сертификация и
аудит качества».

E-mail: Mak.78_08@inbox.ru

Moscow State University of Construction

Russia, 129337, Moscow, Yaroslavskoye
shosse, 26, tel.: (499) 183-4438.
E-mail: unir@mgsu.ru

Orentliher Lidia Petrovna,

Doctor of Science in Engineering, Professor of
Building Materials Department

*Penza State University of Architecture and
Construction*

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Loganina Valentina Ivanovna,

Doctor of Science in Engineering. Professor.
Head of Standardization, Certification and
Quality Auditing Department.

E-mail: _oda@mail.ru

Makarova Ludmila Viktorovna,

Candidate of Science in Engineering, Associate
Professor of Standardization, Certification and
Quality Auditing Department.

E-mail: Mak.78_08@inbox.ru

СТОЙКОСТЬ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ К ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЮ В ПРОЦЕССЕ КОРРОЗИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ СРЕДЫ

Л.П. Орентлихер, В.И. Логанина, Л.В. Макарова

Приведены сведения о влиянии качества внешнего вида покрытий на их трещиностойкость. Предложены модели изменения толщины покрытий в процессе коррозионного воздействия среды.

Ключевые слова: лакокрасочные покрытия, трещиностойкость, качество внешнего вида покрытий

DECORATIVE COATINGS RESISTANCE TO CRACK – FORMATION DURING OF ENVIRONMENT CORROSIVE ATTACK

L.P. Orentliher, V.I. Loganina, L.V. Makarova

Data of influence of quality of original appearance of coverages on crack-resistance coverages. The models of corrosive thickness change of coverages in the process of environment corrosive influence are offered.

Key words: decorative coatings, crack-resistance, quality of original appearance coverages

Введение

В настоящее время качество внешнего вида лакокрасочных покрытий в соответствии с ГОСТ 9.407-84 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Группы, технические требования и обозначения» оценивается классом, учитывающим количество включений и расстояние между ними, наличие шагреня, потеков, волнистости и т.д.

Разрушение покрытий происходит с поверхности. Следовательно, в соответствии со статистической теорией прочности твердых тел вероятность разрушения покрытий определяется наличием и концентрацией дефектов на поверхности покрытий, т.е. качеством внешнего вида.

Таким образом, качество внешнего вида покрытий в числе других факторов определяет стойкость покрытий к разрушению, в частности к трещинообразованию.

Экспериментальная часть

Для установления связи показателей трещиностойкости покрытий с качеством их внешнего вида в процессе коррозионного воздействия внешней среды нами был проделан следующий эксперимент. Красочные составы наносились кистью на растворные подложки в два слоя с промежуточной сушкой в течение 24 часов. Применяли следующие красочные составы: эмаль алкидная марки ПФ-115, масляная краска марки МА-15, эмаль нитроцеллюлозная марки НЦ-123, краска акрилатная класса «Универсал», акриловая вододисперсионная (фасадная) краска. Различное качество внешнего вида покрытий создавалось изменением пористости подложки и реологических свойств красочных составов. В процессе проведения испытаний окрашенные растворные образцы подвергались различным видам коррозионного воздействия, а именно попеременному замораживанию-оттаиванию по режиму: 4 ч замораживания при температуре -18°C , 20 ч оттаивания и увлажнению-высушиванию по режиму: 20 ч увлажнения при комнатной температуре и 4 ч высушивания при температуре 60°C . Шероховатость поверхности покрытия определяли с помощью прибора профилографа марки TR-100.

Трещиностойкость покрытий оценивали по коэффициенту интенсивности напряжений по методике [1]. Методика основана на соотношении между длиной трещины, отпечатком индентора Виккерса и вязкостью разрушения. Значение критического коэффициента интенсивности напряжений K_{1c} рассчитывали по формуле

$$K_{1c} = 0,028Ha^{0,5}(E/H)^{0,5}(C/a)^{-1,5}, \quad (1)$$

где H – твердость по Виккерсу, МПа; E – модуль упругости, МПа; C – полудлина радиальных трещин, м; a – полудлина диагонали отпечатка, м.

В процессе проведения эксперимента определялась также концентрация дефектов на поверхности покрытия площадью 64 см^2 . Результаты исследований приведены в табл. 1, 2.

Было установлено, что в процессе испытаний трещины появляются локально и образуются около дефектов на поверхности покрытия. В частности, через 5 циклов испытаний на поверхности покрытия на основе краски МА-15, характеризующейся показателем шероховатости $R_a=0,23$ мкм, появились поверхностные трещины, видимые невооруженным глазом, а на покрытии с показателем шероховатости $R_a=0,14$ мкм – через 15 циклов испытаний. Аналогичные закономерности характерны и для других покрытий (см. табл. 1).

Установлено, что при увеличении шероховатости поверхности покрытия наблюдается возрастание значения коэффициента интенсивности напряжений.

Так, например, шероховатость поверхности покрытия на основе краски ПФ-115 составляет $R_a=0,12$ мкм, а коэффициент интенсивности напряжений $K_1=0,01561 \text{ МН/м}^{3/2}$; понижение шероховатости поверхности покрытия до $R_a=0,08$ мкм приводит к уменьшению значения коэффициента интенсивности напряжений до $K_1=0,01002 \text{ МН/м}^{3/2}$. Аналогичные закономерности характерны и для других видов покрытий.

Т а б л и ц а 1

Трещиностойкость покрытий в зависимости от качества их внешнего вида
в процессе замораживания-оттаивания

Наименование красочного состава	Вид коррозионного воздействия	Количество дефектов	Шероховатость поверхности R_a , мкм	Коэффициент интенсивности напряжений K_1 , МН/м ^{3/2}	
1	2	3	4	5	
Алкидная эмаль ПФ-115	отверждение	36	0,12	0,01561	
		30	0,10	0,01035	
		18	0,08	0,01002	
	5 циклов замораживания-оттаивания	39	0,47	0,01708	
		32	0,36	0,01677	
		25	0,23	0,01076	
	10 циклов замораживания-оттаивания	Наблюдается отслоение покрытия			
		36	2,58	0,01913	
		31	2,21	0,01846	
	13 циклов замораживания-оттаивания	Наблюдается отслоение покрытия			
		56	3,10	0,02082	
	15 циклов замораживания-оттаивания	57	3,26	0,02123	
Масляная краска МА-15	отверждение	29	0,23	0,01855	
		20	0,18	0,01177	
		10	0,14	0,01170	
	5 циклов замораживания-оттаивания	Наблюдается отслоение покрытия			
		23	0,59	0,02056	
		15	0,40	0,01864	
	10 циклов замораживания-оттаивания	26	1,69	0,02653	
		20	1,46	0,02014	
	13 циклов замораживания-оттаивания	30	1,83	0,02903	
		21	1,63	0,02134	
	15 циклов замораживания-оттаивания	33	2,1	0,02985	
		26	1,95	0,02461	
Нитроцеллюлозная НЦ-123	отверждение	27	0,19	0,00986	
		19	0,17	0,00984	
		8	0,14	0,00824	
	5 циклов замораживания-оттаивания	30	0,52	0,01377	
		21	0,48	0,01306	
		12	0,16	0,01061	
	10 циклов замораживания-оттаивания	Наблюдается растрескивание покрытия			
		28	2,78	0,01672	
		18	2,32	0,01543	
	13 циклов замораживания-оттаивания	31	2,90	0,01802	
		24	2,51	0,01701	
	15 циклов замораживания-оттаивания	28	2,65	0,01925	

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
Вододисперсионная (фасадная)	отверждение	192	0,44	0,01688
		113	0,34	0,01481
		80	0,24	0,01308
	5 циклов замораживания-оттаивания	229	0,89	0,02103
		135	0,76	0,01799
		94	0,70	0,01409
	10 циклов замораживания-оттаивания	232	3,01	0,02305
		141	2,55	0,01967
		97	1,85	0,01503
	13 циклов замораживания-оттаивания	233	3,65	0,02636
		148	3,10	0,02013
		106	1,98	0,01723
	15 циклов замораживания-оттаивания	247	3,80	0,02752
		153	3,40	0,02432
		114	2,80	0,02056
Акрилатная, класс «Универсал»	отверждение	160	0,24	0,01283
		120	0,22	0,01193
		86	0,20	0,01137
	5 циклов замораживания-оттаивания	210	0,74	0,01716
		134	0,60	0,01513
		108	0,55	0,01391
	10 циклов замораживания-оттаивания	215	2,40	0,02146
		150	1,77	0,01692
		117	1,44	0,01403
	13 циклов замораживания-оттаивания	223	2,62	0,02342
		161	1,83	0,01863
		123	1,63	0,01608
	15 циклов замораживания-оттаивания	228	3,30	0,25631
		176	2,31	0,02018
		129	1,96	0,01801

Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствуют, что характер разрушения покрытий в процессе коррозионного воздействия среды неодинаков. Так, для покрытий на основе масляной и алкидной краски характерно отслаивание, а для покрытий на основе акрилатной класса «Универсал», нитроцеллюлозной и вододисперсионной краски – растрескивание. Независимо от вида покрытия и коррозионного воздействия среды наблюдается увеличение показателей шероховатости поверхности покрытия и коэффициента интенсивности напряжений.

Повышение шероховатости поверхности покрытий свидетельствует об уменьшении толщины покрытия. Нами рассчитано изменение толщины покрытия в процессе коррозионного воздействия среды для некоторых покрытий. Результаты расчетов приведены в табл.3.

Трещиностойкость покрытий в зависимости от качества их внешнего вида в процессе увлажнения-высушивания

Наименование красочного состава	Изменение коэффициента интенсивности напряжений K_1 , МН/м ^{3/2} после циклов испытаний					
	После отверждения	5 циклов	8 циклов	11 циклов	13 циклов	15 циклов
Алкидная эмаль ПФ-115	<u>0,01561</u> 0,58	<u>0,01804</u> 0,83	Наблюдается отслоение покрытия			
	<u>0,01035</u> 0,4	<u>0,01581</u> 0,58	Наблюдается отслоение покрытия			
	<u>0,01002</u> 0,21	<u>0,01264</u> 0,32	Наблюдается отслоение покрытия			
Масляная краска МА-15	<u>0,01855</u> 0,8	<u>0,02004</u> 1,43	Наблюдается отслоение покрытия			
	<u>0,01177</u> 0,69	<u>0,01658</u> 0,94	Наблюдается отслоение покрытия			
	<u>0,01170</u> 0,46	<u>0,01342</u> 0,65	<u>0,01532</u> 0,93	Наблюдается отслоение покрытия		
Нитроцеллюлозная НЦ-123	<u>0,00986</u> 0,78	<u>0,01564</u> 1,02	Наблюдается растрескивание покрытия			
	<u>0,00934</u> 0,6	<u>0,01268</u> 0,79	<u>0,01586</u> 1,12	Наблюдается растрескивание покрытия		
	<u>0,00824</u> 0,32	<u>0,01194</u> 0,44	<u>0,01302</u> 0,68	<u>0,01683</u> 1,18	<u>0,01968</u> 1,32	Наблюдается растрескивание покрытия
Вододисперсионная (фасадная)	<u>0,01488</u> 3,01	<u>0,01568</u> 3,42	<u>0,01932</u> 3,58	<u>0,02236</u> 3,72	<u>0,02393</u> 3,94	<u>0,02538</u> 4,16
	<u>0,01471</u> 2,55	<u>0,01496</u> 2,76	<u>0,01906</u> 2,96	<u>0,02198</u> 3,16	<u>0,02363</u> 3,28	<u>0,02506</u> 3,34
	<u>0,01308</u> 1,85	<u>0,01386</u> 1,94	<u>0,01896</u> 2,08	<u>0,02106</u> 2,34	<u>0,02186</u> 2,46	<u>0,02483</u> 2,61
Акрилатная, класс «Универсал»	<u>0,01282</u> 2,4	<u>0,01462</u> 2,62	<u>0,01768</u> 3,12	<u>0,02068</u> 3,28	<u>0,02238</u> 3,38	<u>0,02368</u> 3,52
	<u>0,01193</u> 1,77	<u>0,01266</u> 1,94	<u>0,01701</u> 2,26	<u>0,02032</u> 2,43	<u>0,02113</u> 2,64	<u>0,02309</u> 2,83
	<u>0,01137</u> 1,51	<u>0,01204</u> 1,63	<u>0,01632</u> 1,84	<u>0,01958</u> 1,96	<u>0,02073</u> 2,18	<u>0,02298</u> 2,31

Математическая обработка данных, приведенных в табл.3, показывает, что зависимость изменения толщины покрытия в процессе коррозионного воздействия среды может быть аппроксимирована выражением вида

$$\Delta h = At^b, \quad (2)$$

где b – показатель, характеризующий степень агрессивности среды; t – количество циклов испытаний; Δh – изменение толщины покрытия.

Для покрытий ПФ-115 модель (2) имеет вид

$$\Delta h = 0,49t^{1,01}.$$

Для покрытий МА-15 модель (2) имеет вид

$$\Delta h = 0,13t^{0,97}.$$

Для покрытий НЦ-123 модель (2) имеет вид

$$\Delta h = 0,008t^{1,87}.$$

Для покрытий на основе акрилатной краски класса «Универсал» модель (2) имеет вид

$$\Delta h = 0,07t^{1,00}.$$

Для покрытий на основе вододисперсионной (фасадной) краски модель (2) имеет вид

$$\Delta h = 0,05t^{1,14}.$$

Т а б л и ц а 3

Изменение толщины покрытий в процессе увлажнения-высушивания

Наименование красочного состава	Изменение толщины Δh после циклов испытаний					
	После отверждения	5 циклов	8 циклов	11 циклов	13 циклов	15 циклов
Алкидная эмаль ПФ-115	0	0,25	Наблюдается отслоение покрытия			
	0	0,18	Наблюдается отслоение покрытия			
	0	0,11	Наблюдается отслоение покрытия			
Масляная краска МА-15	0	0,63	Наблюдается отслоение покрытия			
	0	0,25	Наблюдается отслоение покрытия			
	0	0,19	0,47	Наблюдается отслоение покрытия		
Нитроцеллюлозная НЦ-123	0	0,24	Наблюдается растрескивание покрытия			
	0	0,19	0,52	Наблюдается растрескивание покрытия		
	0	0,12	0,36	0,86	1,00	Наблюдается растрескивание покрытия
Вододисперсионная (фасадная)	0	0,41	0,57	0,71	0,93	1,15
	0	0,21	0,41	0,61	0,73	0,79
	0	0,09	0,23	0,49	0,60	0,76
Акрилатная, класс «Универсал»	0	0,22	0,72	0,88	0,98	1,12
	0	0,17	0,49	0,66	0,87	1,06
	0	0,12	0,33	0,45	0,67	0,8

Представленные модели позволяют оценить степень разрушения покрытий в процессе коррозии. Наибольшую степень разрушения имеют покрытия с большей начальной шероховатостью. Так, после 15 циклов испытаний уменьшение толщины покрытия на основе вододисперсионной фасадной краски составляет 1,15мкм при начальной шероховатости $R_a = 3,01$ мкм, в то время как уменьшение толщины покрытия с начальной шероховатостью $R_a=1,85$ мкм – 0,76 мкм.

Результаты

Таким образом, в целях повышения длительной стойкости покрытий в процессе эксплуатации необходимо в первую очередь повышать качество внешнего вида покрытий, используя для этого рецептурно-технологические приемы, а также применяя на производстве систему менеджмента качества в соответствии с требованиями ИСО 9001.

Литература

1. Логанина, В.И. К методике оценки трещиностойкости защитно-декоративных покрытий [Текст]/ В.И. Логанина, Л.В. Макарова // Пластические массы. – 2003. – №4.

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28, тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Королев Евгений Валерьевич,
доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой «Строительные материалы»,
советник РААСН, проректор по НИИ.
E-mail: korolev_ev@pguas.ru

Данилов Александр Максимович,
доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой «Математика и
математическое моделирование».
E-mail: fmatem@pguas.ru

Гарькина Ирина Александровна,
кандидат технических наук, доцент
кафедры «Математика и математическое
моделирование».
E-mail: fmatem@pguas.ru

Penza State University of Architecture and Construction

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28, tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Korolev Evgeniy Valeryevich,
Doctor of Science in Engineering, Professor,
Head of Building Materials Department,
Adviser of the Russian Academy of
Architectural and Building Science, Pro-rector
in Research work and Innovations.
E-mail: korolev_ev@pguas.ru

Danilov Alexander Maksimovich,
Doctor of Science in Engineering, Professor,
Head of Mathematics and Mathematical
Modeling Department.
E-mail: fmatem@pguas.ru

Garkina Irina Aleksandrovna,
Candidate of Science in Engineering,
Associate Professor of Mathematics and
Mathematical Modeling Department.
E-mail: fmatem@pguas.ru

УПРАВЛЕНИЕ НАПРЯЖЕННЫМ СОСТОЯНИЕМ КОМПОЗИТОВ*

Е.В. Королев, А.М. Данилов, И.А. Гарькина

Рассматриваются вопросы управления предельным состоянием структуры серных композиционных материалов. Формализованная оценка напряжённого состояния производится по параметрам трещиностойкости и акустической эмиссии на основе разработанного критерия качества структуры. Для повышения качества рассматриваемых композитов предлагается аппретирование поверхности частиц наполнителя, что обеспечивает формирование кристаллической структуры серы в равновесных условиях.

Ключевые слова: композит, напряженное состояние, акустическая эмиссия

CONTROL OF COMPOSITES STRESS CONDITION

E.V. Korolev, A.M. Danilov, I.A. Garkina

Some questions concerning control of marginal structural state of sulfur composites are examined. On the basis of the designed structural quality criteria during construction of formalized estimation of stress condition both the parameters of crack resistance and acoustic emission are taken into account. The dressing of fine filler's particles, which ensures forming of sulfur structure in equilibrium conditions, is proposed as a technique to increase the composite's quality.

Key words: composite, stress condition, acoustic emission

При разработке радиационно-защитных материалов особое значение (наряду с параметрами ослабления ионизирующих излучений) приобретает их долговечность. Она предполагает прежде всего обеспечение требуемой трещиностойкости – одного из параметров предельного состояния структуры материала, позволяющего сопротивляться началу движения и развития трещин при механических и других воздействиях.

* Выполнена по заказу Минобразования и науки РФ (гос.пер. № 01200850940)

Одной из причин образования структурных дефектов, снижающих качество материала, являются внутренние напряжения (связанные с кристаллизацией серы, сопровождающейся уменьшением её объёма на $\approx 14,1\%$) совместно с эксплуатационными воздействиями. Уменьшение величины внутренних напряжений происходит при образовании равномерно распределённой поровой структуры. Поры оказывают положительное влияние на напряжённое состояние серных композитов; являются источниками накопления дислокаций, обеспечивающих пластическую деформацию материала. Частицы наполнителя увеличивают концентрацию дислокаций вследствие образования дислокационных петель; способствуют развитию пластических деформаций [1]. При изменении длины или уничтожении дислокаций возникает *акустическая эмиссия* (АЭ). Известно, что энергия упругих волн, распространяющихся в материале, равна:

$$W_{\text{АЭ}} = \Delta l_{\text{д}} G b^2,$$

где $\Delta l_{\text{д}}$ – изменение длины дислокации; G – модуль сдвига; \mathbf{b} – вектор Бюргерса.

Причиной возникновения АЭ является накопление в кристаллической решётке потенциальной энергии при механических воздействиях. При достижении предельных значений напряжений (равных прочности связей в кристаллической решётке) атомные связи разрываются; происходит импульсное выделение накопленной энергии в виде акустического излучения. Амплитуда импульса зависит от величин запасённой и использованной на образование новой поверхности (в случае роста трещины) энергии и акустического излучения. Низкочастотная составляющая АЭ определяет развитие микро- и макротрещин; источником высокочастотной составляющей является накопление и движение дислокаций. Отметим: при воздействии нагрузок на тело с дефектами происходят *пластическая деформация, деформационное упрочнение и разрушение*. С применением метода акустической эмиссии проводились исследования предельного состояния структуры серных композитов на кварцевых наполнителях.

Прочность композиционных материалов можно рассматривать как интегральный показатель качества структуры, зависящий от рецептурно-технологических параметров (свойств, количества и однородности распределения компонентов, интенсивности физико-химических процессов, протекающих на границе раздела фаз, технологии изготовления и т.д.). Оценка влияния отдельных факторов на прочность серных композиционных материалов с учётом химической активности наполнителя, однородности распределения фаз, h_s/d_f -отношения и др. производилась на основе разработанных критериев [2]. Совокупное влияние физико-химических процессов структурообразования, учёт особенностей технологии изготовления и напряжённое состояние материала оценивались по значениям *параметра качества структуры* [3]:

$$k_R = k_{hf} k_{\text{hom}} k_{\sigma}^{-1} \frac{h_s}{d_f}.$$

Коэффициенты k_{hf} , k_{hom} характеризуют соответственно химическую активность наполнителя и однородность распределения фаз; k_{σ} – внутренние напряжения, $k_{\sigma} = \sigma_r \sigma_{r,\text{min}}^{-1} + \sigma_t \sigma_{t,\text{min}}^{-1}$; σ_r, σ_t – соответственно радиальная и тангенциальная составляющие (их минимальные значения приняты равными 0,01 МПа). При расчёте коэффициента k_{σ} использовалась структурная модель композиционного материала (со сферическим зерном наполнителя, окружённым слоем серы) [4]; учитывались теплофизические свойства компонентов и неравномерность распределения температуры по сечению модели при охлаждении (табл. 1 и 2).

Как видим:

– увеличению прочности соответствует увеличение значений параметра качества структуры k_R ;

– с увеличением дисперсности (определяется $S_{уд}$) наполнителя величина k_{σ} внутренних напряжений возрастает (создаются условия для снижения механических свойств и трещиностойкости).

Таблица 1

Внутренние напряжения в серных композитах
(«←» – сжимающие, «+» – растягивающие)

Удельная поверхность, м ² /кг	Объёмная доля наполнителя	Внутренние напряжения, МПа	
		тангенциальное	радиальное
180	0,40	+0,58	-0,53
300	0,35	+0,81	-0,88
420	0,30	+1,18	-1,48

Таблица 2

Параметры серных композитов на кварцевой муке

$S_{уд}$, м ² /кг	k_{hf}	$h_s d_f^{-1}$	k_{hom}	k_{σ}	k_R	$R_{изг}$, МПа
420	1,42	0,35	0,72	30,1	0,02	4,8
300	1,03	0,28	0,75	6,7	0,06	5,0
180	0,75	0,23	0,77	5	0,07	6,0

Трещиностойкость серных композитов оценивали по вязкости разрушения при механических испытаниях на разрывной машине FM-1000 в соответствии с ГОСТ 29167-91 (образцы типа I); регистрировались прогиб образца (индикатором часового типа), а также сигналы акустической эмиссии (амплитуда и энергия в диапазоне 50...150 кГц) – рис. 1, 2.

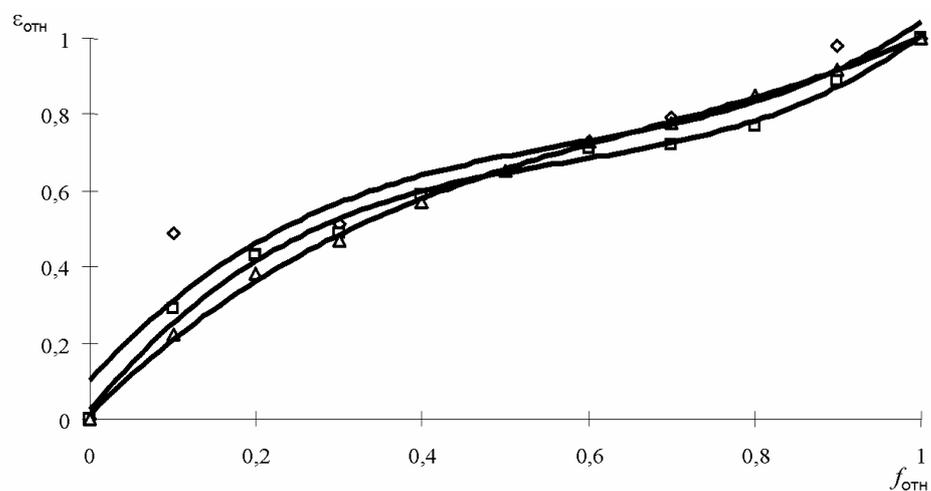


Рис. 1. Диаграмма «деформация – нагрузка» для серного композита на кварцевой муке:
 \diamond – $S_{уд} = 180$ м²/кг; \square – $S_{уд} = 300$ м²/кг; Δ – $S_{уд} = 420$ м²/кг

Строилась диаграмма «деформация – нагрузка» для серных материалов на основе кварцевой муки.

Определялись: коэффициенты полиномиальной модели третьего порядка $\epsilon_{отн} = \epsilon_{отн}(f_{отн})$; абсциссы границ процессов пластической деформации и деформационного упрочнения I_1 , а также деформационного упрочнения и разрушения I_2 ;

условные коэффициенты интенсивности напряжений K_c^* и значение относительной энергии разрушения $E_{отн}$, прогиб l_{max} при максимальной нагрузке (табл. 3).

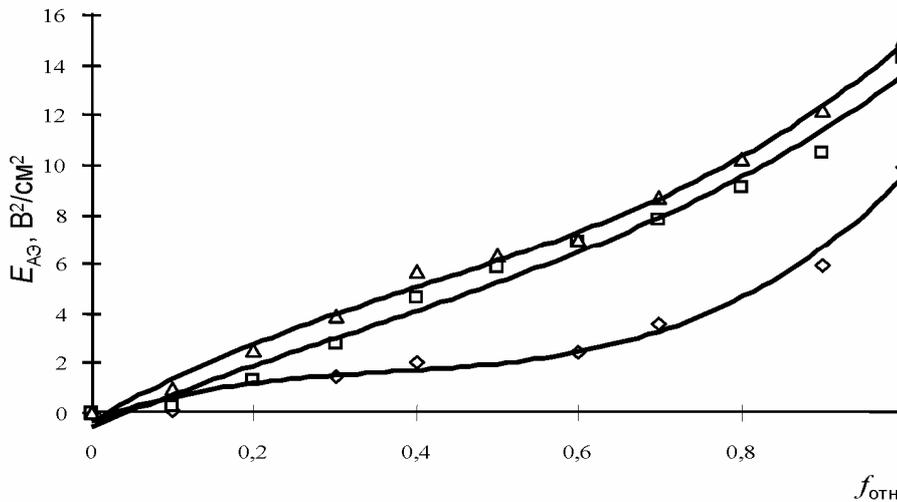


Рис. 2. Энергетические параметры АЭ:
 $\diamond - S_{уд} = 180 \text{ м}^2/\text{кг}$; $\square - S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$; $\Delta - S_{уд} = 420 \text{ м}^2/\text{кг}$

Т а б л и ц а 3

Результаты экспериментальных исследований и математической обработки данных

$S_{уд}$, м ² /кг	Значения коэффициентов				I_1	I_2	$E_{отн}$	K_c^* , МПа·м ^{0,5}	l_{max} , мм
	c_3	c_2	c_1	c_0					
180	1,867	-3,396	2,512	0,059	0,29	0,79	0,53	0,34	0,05
300	1,829	-3,254	2,410	0,019	0,29	0,82	0,60	0,32	0,08
420	1,071	-2,221	2,118	0,027	0,33	0,88	0,61	0,29	0,12

С увеличением удельной поверхности наполнителя наблюдается уменьшение значений K_c^* (на 14...29%) и смещение абсцисс точек I_1 и I_2 в область меньших $f_{отн}$.

Увеличение количества серы приводит к повышению деформативных свойств: значения $E_{отн}$ и l_{max} возрастают.

Выделение АЭ для композитов на кварцевой муке происходит во всём диапазоне приложения нагрузки и, что особенно важно, – в начальный период. Это свидетельствует о наличии перенапряжённых связей, снижающих качество структуры материала (регистрируется уменьшением величины энергии акустической эмиссии).

Значения энергетического $E_{отн}$ и силового K_c^* параметров процесса разрушения, полученных из диаграмм «деформация – нагрузка», для оптимальных составов серных композитов на кварцевом наполнителе имеют приблизительно одинаковые значения и не позволяют полно оценить предельные состояния структуры материала. Это справедливо и для диаграмм «энергия АЭ – нагрузка». Так что достоверная оценка качества структуры композита возможна лишь на основе совместного анализа внутреннего напряжённого состояния, диаграмм разрушения и акустической эмиссии.

Далее изучалась возможность повышения качества разрабатываемых материалов за счёт формирования кристаллической структуры серы в равновесных условиях с использованием аппретирования поверхности частиц наполнителя. На основе методов математического планирования эксперимента определялись: влияние количества наполнителя X_3 , концентрации аппрета X_2 и продолжительность изотермической выдержки X_1 на прогиб при максимальной нагрузке; энергия акустической эмиссии; энергия разрушения и коэффициент интенсивности напряжений (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Результаты экспериментальных исследований и математической обработки данных

№ п/п	Значения коэффициентов				I_1	I_2	E_p , МДж/м ²	K_c^* , МПа·м ^{0,5}	$E_{АЭ}$, В ² /см ²
	c_3	c_2	c_1	c_0					
1	-1,595	2,586	0,020	0,003	0,26	0,84	0,069	0,29	13,33
2	-1,255	2,304	-0,081	0,007	0,43	0,91	0,098	0,36	25,80
3	0,684	-1,231	1,547	0,003	0,29	0,82	0,062	0,36	4,66
4	1,077	-2,515	2,440	-0,024	0,38	0,99	0,473	0,62	21,02
5	-0,800	1,083	0,710	-0,028	0,18	0,74	0,384	0,47	12,77
6	0,322	0,380	0,306	-0,006	0,41	0,99	0,075	0,54	49,97
7	0,624	-1,244	1,622	-0,013	0,33	0,90	0,177	0,57	10,70
8	2,053	-3,547	2,492	0,002	0,28	0,82	0,070	0,54	20,52

Полученные уравнения регрессии для нормализованных переменных имеют вид:

$$E_{АЭ} = 19,85 + 9,48X_1 - 5,62X_2 + 3,64X_3;$$

$$E_{отн} = 0,18 + 3 \cdot 10^{-3} X_1 + 1,95 \cdot 10^{-2} X_2 + 5 \cdot 10^{-4} X_3;$$

$$K_c^* = 0,47 + 4,6 \cdot 10^{-2} X_1 + 5,3 \cdot 10^{-2} X_2 + 6,13 \cdot 10^{-2} X_3$$

(соответственно: для энергии акустической эмиссии, В²/см²; для энергии разрушения, МДж/м²; для коэффициента интенсивности напряжений, МПа·м^{0,5}).

Анализ экспериментальных данных показал:

– аппретирование поверхности наполнителя ведёт к повышению значений коэффициентов интенсивности до $K_c^* = 0,55 \dots 0,65$ (более 50%);

– доминирующее влияние на величину энергии акустической эмиссии, выделяемой при нагружении и разрушении материала, оказывают продолжительность изотермической выдержки X_1 и концентрация аппрета X_2 ;

– использование высококонцентрированных растворов каучука приводит к снижению значений энергии акустической эмиссии (свидетельствует о формировании менее дефектной структуры композита);

– введение наполнителя X_3 увеличивает количество выделяющейся энергии АЭ (легко объясняется повышением дефектности кристаллической структуры серы при увеличении количества дисперсной фазы: плотность ρ_d дислокаций увеличивается с увеличением объемной доли v_f (рис. 3) и уменьшением радиуса частиц наполнителя).

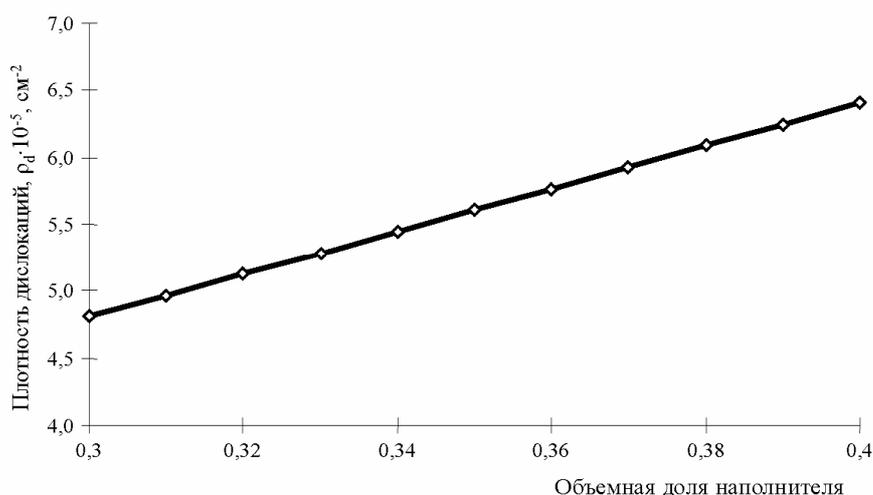


Рис. 3. Зависимость плотности дислокаций от степени наполнения материала

Сопоставление данных рис. 2 (образцы на неаппретированной кварцевой муке) и рис. 4 (образцы на аппретированной кварцевой муке) показали различие кинетики выделения энергии акустической эмиссии в начальный период нагружения.

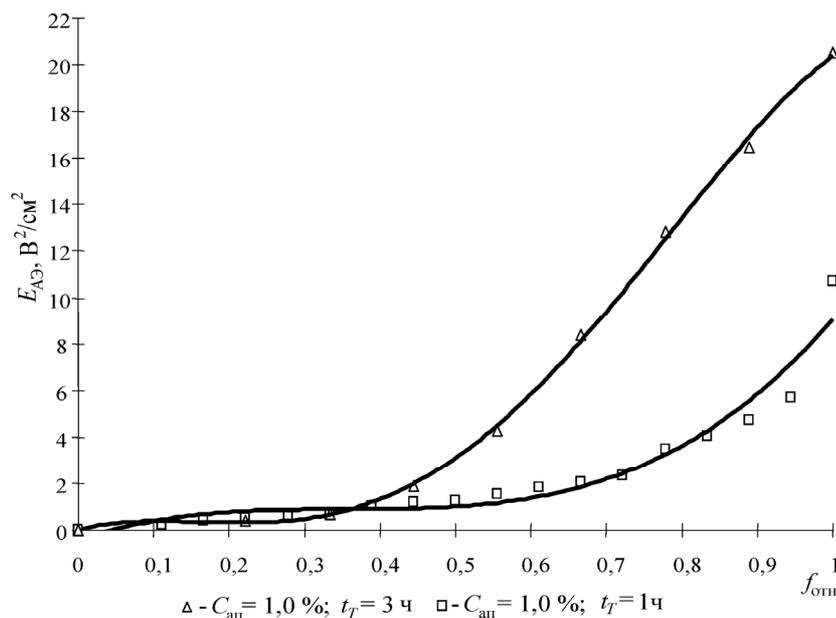


Рис. 4. Энергетические параметры АЭ для коррозионно-стойких серных композитов на аппретированном кварцевом наполнителе с $S_{уд}=180$ м²/кг, обработанном 50%-м раствором каучука ($\nu_f=0,4$)

Энергия АЭ возрастает с увеличением нагрузки и достигает максимального значения в момент разрушения. У композитов на чистой кварцевой муке АЭ выделяется во всем диапазоне приложения нагрузки. Для серных материалов на кварцевой муке, обработанной аппретом, в начальный период нагружения выделение АЭ не наблюдается, что свидетельствует о незначительном количестве первоначальных дефектов материала и наименьшем числе напряжённых связей в структуре композита (см. рис. 4).

Выводы

1. Предлагается критерий k_R для формализованной оценки напряжённого состояния материала.
2. Предельные состояния структуры серных композитов можно оценить по параметрам трещиностойкости и акустической эмиссии.
3. Серные композиты на чистой кварцевой муке имеют дефектную структуру (подтверждается интенсивным выделением энергии АЭ в начальный период и невысокими значениями коэффициента интенсивности напряжений).
4. Аппретирование поверхности частиц наполнителя способствует формированию структуры с минимальным количеством напряжённых связей (выделение энергии АЭ в начальный период нагружения не происходит) и с высокой трещиностойкостью (коэффициент интенсивности напряжений повышается на $\approx 50\%$).

Литература

1. Гегузин, Я.Е. Живой кристалл [Текст] / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1987. – 192 с.
2. Королев, Е.В. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы [Текст] / Е.В. Королев, А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, Ю.А. Соколова. – М.: Изд-во «Палеотип», 2006. – 272 с.
3. Баженов, Ю.М. Наномодифицированные коррозионно-стойкие серные строительные материалы [Текст] / Ю.М. Баженов, Е.В. Королев, И.Ю. Евстифеева, О.Г. Васильева. – М.: Изд-во РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева, 2008. – 167 с.
4. Королев, Е.В. Строительные материалы на основе серы [Текст] / Е.В. Королев, А.П. Прошин, В.Т. Ерофеев, В.М. Хрулев, В.В. Горетый. – Пенза – Саранск: МГУ, 2003. – 272 с.

Московский государственный технический университет им. Баумана

Россия, 107005, г. Москва,
ул. 2-я Бауманская, д. 5,
тел.: (095) 261-1743; факс: (095) 2679893
E-mail: fedorov@intered.mgtu.ru

Бреховских Владимир Валерьевич,
студент гр. Ф-52

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Кошев Николай Александрович,
аспирант кафедры «Физика»

Караман Ираида Дмитриевна,
кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры «Физика»

Савченкова Светлана Фёдоровна,
кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры «Физика»

Bauman Moscow State Technical University

Russia, 107005, Moscow,
2-ya Baumanskay, 5,
tel.: (095) 261-1743; факс: (095) 2679893
E-mail: fedorov@intered.mgtu.ru

Brekhovskikh Vladimir Valeryevich,
student of group F-52

Penza State University of Architecture and Construction

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Koshev Nikolay Aleksandrovich,
postgraduate of Physics Department

Karaman Iraida Dmitievna,
Candidate of Science in Physics and Mathematics,
Associate Professor of Physics Department

Savchenkova Svetlana Feodorovna,
Candidate of Science in Physics and
Mathematics, Associate Professor of Physics
Department

ПАРАМЕТРЫ МЕЖПОДРЕШЁТОЧНОГО ОБМЕНА В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОМ СОЕДИНЕНИИ TbCo₃

В.В. Бреховских, Н.А. Кошев, И.Д. Караман, С.Ф. Савченкова

Статья посвящена изучению соединения TbCo₃ – редкоземельного металла, его структуры и свойств. В работе ставилась задача дать оценку параметров межподрешёточного обмена по изменению величины намагниченности редкоземельной и кобальтовой подрешёток.

Приведены координаты узлов для Tb₁, Tb₂, Co₁, Co₂, Co₃. Дано сравнение экспериментальных и расчетных интенсивностей на нейтронограммах соединений TbCo₃ при температурах 719, 295, 4,2 К. Представлены магнитные моменты ионов TbCo при температурах 4,2 и 295 К в соединении TbCo₃.

Ключевые слова: межподрешёточный обмен, редкоземельный металл, структура, магнитный момент, температура

PARAMETERS OF INTERACTION BETWEEN SUBLATTICE FORCES EXCHANGE IN INTERMETALLIC COMPOUND TbCo₃

V.V. Brekhovskikh, N.A. Koshev, I.D. Karaman, S.F. Savhenkova

The article covers the study of structure and properties of rare-earth metal compound TbCo₃.

This work was aimed at estimating interaction exchange between sublattice forces on the magnetization change of rare-earth and cobalt sublattices.

Coordinates of lattice points for Tb₁, Tb₂, Co₁, Co₂, Co₃ are given.

Experimental and calculated intensities in neutron diffraction patterns of TbCo₃ compounds at 719, 295, 4,2 K temperatures are rendered in the article.

Magnetic moments of TbCo ions at 4,2 and 295 K temperatures in TbCo₃ compound are also presented.

Key words: interaction sublattices exchange, rare-earth metal, structure, magnetic moment, temperature

Введение. В настоящее время интенсивно исследуется обращение намагниченности в ферримагнетиках. Сопутствующие ему физические явления открывают перспективу для развития нанотехнологий. В ряде ферримагнетиков наблюдаются фотоиндуцированное усиление намагниченности и обращение магнитных полюсов, а также изменение цвета тонких магнитных пленок под действием видимого света. Многократные обращения намагниченности в ферримагнетиках со сложными композициями можно использовать для реализации новых принципов магнитной записи [1].

Одно из важных направлений развития магнетизма – разработка новых функциональных материалов. Уже на ранних этапах экспериментального и теоретического исследования ферримагнетиков им находили важное практическое применение. Магнитные и нейтронографические измерения для ряда соединений RCO_3 были проведены ранее Д. Швейцером, Д. Макинтошем и др. [1; 2]. По этим данным, $TbCo_3$ имеет температуру Кюри $T_c = 560$ К, а намагниченность насыщения при 4,2 К соответствует $3,4\mu_B$ на формальную единицу. Авторы работы [1] считают, что соединение при 4,2 К является ферримагнетиком (магнитные моменты атомов R антипараллельны моментам атомов Co), причем магнитные моменты R и Co при этой температуре лежат в базисной плоскости. Приблизительно установлен интервал температур, в котором происходит спинпереориентационный переход результирующего вектора намагниченности: базисная плоскость – ось C. В указанной работе оценены также величины магнитных моментов атомов Tb и Co в различных позициях.

Сейчас многие диэлектрические ферримагнетики широко используются в радиоэлектронике, СВЧ- и вычислительной технике. Интенсивно исследуемое в настоящее время обращение намагниченности в ферримагнетиках и сопутствующие ему разнообразные физические явления также представляют интерес для развития новых технологий. Поэтому авторы продолжили исследование $TbCo_3$.

Теоретический анализ. Соединение $TbCo_3$, как и все соединения системы RCO_3 (R – редкоземельный металл), кристаллизуется в структурный тип $PuNi$ (пространственная группа $R\bar{3}m$). Гексогональная элементарная ячейка состоит из 36 атомов. Девять атомов редкоземельного металла занимают две позиции 3a и 6c. Координаты атомов приведены в табл. 1.

По-видимому, упорядочение магнитных моментов атомов R в этих соединениях, как и в соединениях RCO_5 , осуществляется за счет обменного взаимодействия ионов редкоземельного металла с кобальтовой подрешеткой (R-Co). Действительно, в ближайшем окружении иона R_1 находится шесть атомов Co_2 и двенадцать атомов Co_3 , а основу окружения иона R_2 составляют девять атомов Co_3 и три атома Co_1 . Влияние трех редкоземельных атомов, также расположенных в ближайшем окружении иона R_2 , не является, очевидно, решающим. Это обстоятельство позволяет воспользоваться полученным соотношением между намагниченностью редкоземельной (РЗ) подрешетки и параметрами обмена анизотропии в соединениях типа RCO_5 :

$$\mu_{R_i}(T) = \frac{1}{j} = \frac{\sum_{n=-j}^j n \cdot \exp D_i}{\sum_{n=-j}^j \exp D_i}, \quad (1)$$

где j – полный момент рассматриваемого трёхвалентного редкоземельного иона; i – тип редкоземельного иона (1 или 2);

$$D_i = 0,5 \left[I_{R_i-Co} \cdot m_{Co}^{отн} \cdot n \cdot \cos(\theta_R - \theta_{Co}) + \frac{1}{2} K_{R-Co} \cdot n^2 (1 - 3 \cos^2 \theta_{R_i}) \right] \cdot (k_B \cdot T)^{-1}. \quad (2)$$

Здесь I_{R_i-Co} – параметр обменного взаимодействия i -й R-подрешетки с соответствующим кобальтовым окружением; n – проекция момента R-иона на направление

вектора намагничивания R-подрешётки; $\langle \mu_{Co}^i \rangle$ – средние магнитные моменты атомов Co в ближайшем окружении R-иона i -го типа (в радиусе суммирования $r \approx 0,318$ нм);

$$\langle \mu_{Co}^1 \rangle = \frac{1}{3} \mu_{Co_2} + \frac{2}{3} \mu_{Co_3}; \quad (3)$$

$$\langle \mu_{Co}^2 \rangle = \frac{1}{4} \mu_{Co_1} + \frac{3}{4} \mu_{Co_3};$$

$\theta_{R_1}, \theta_{R_2}$ – углы между векторами намагниченности R_1 -, R_2 -подрешеток и осью C; $K_{R_i}^0$ – микроскопическая константа МКА i -й R-подрешётки; k_B – постоянная Больцмана.

Величины $\langle \mu_{Co}^1 \rangle$ и $\langle \mu_{Co}^2 \rangle$ и углы ориентации магнитных моментов R- и Co-подрешёток при всех температурах известны. Первые для каждой температуры вычисляем по формуле (3), используя значения μ_{Co_1} , μ_{Co_2} , μ_{Co_3} , вторые представлены в [3].

Наилучшее согласование расчетных [по формуле (1)] кривых $\mu_{Ho_1}(T)$ и $\mu_{Ho_2}(T)$ с экспериментальными точками достигается при следующих значениях варьируемых параметров: $I_{Ho_1-Co} = 83$ K, $K_{Ho_1} \approx 2$ K, $I_{Ho_2-Co} = 69$ K, $K_{Ho_2} < 1$ K.

Таблица 1

Позиции атомов и их координаты в соединениях RCo_3 со структурой типа $PuNo_3$ (гексагональное представление)

Атомы	Позиции атомов	Координаты атомов			Симметрия узла
Tb ₁	3a	0	0	0	$\bar{3}m$
Tb ₂	6c	0	0	$\pm z_1$	3m
Co ₁	3b	0	0	0,5	$\bar{3}m$
Co ₂	6c	0	0	$\pm z_2$	3m
Co ₃	18h	0	0	$\pm z_3$	m

Примечание: $z_1=0,141$, $z_2=0,333$, $z_3=0,081$.

Экспериментальная часть. В проведенном авторами эксперименте ставилась задача по изменению намагниченности редкоземельной и кобальтовой подрешёток в $TbCo_3$ оценить параметры межподрешеточного обмена $I_{R_1-Co}^0$ и $I_{R_2-Co}^0$, используя соотношение (1).

На соединении $TbCo_3$ были произведены нейтронографические измерения при 4,2, 295 и 710 K; температура 710 K соответствует намагниченному состоянию кристалла. Экспериментальные и расчетные данные приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные интенсивности рефлексов на нейтронограммах соединения $TbCo_3$ при 4,2, 295 и 710 K

hkl	710 K		295 K		4,2 K	
	$I_{\text{расч}}^{\text{яд}}$	$I_{\text{экс}}^{\text{яд}}$	$I_{\text{расч}}^{\text{магн}}$	$I_{\text{экс}}^{\text{магн}}$	$I_{\text{расч}}^{\text{магн}}$	$I_{\text{экс}}^{\text{магн}}$
003	0	0	2590	2888	6201	5263
101+006+012	880	1140	15167	15471	35720	35720
104	94	104	895	1098	2202	2296
015	82	64	385	142	728	656
107+009	2487	2832	5443	5189	13199	15281
110+018	4465	4588	3703	4053	10824	12563
113	87	70	590	515	1210	2656
021+202+116+1010	9050	7996	1130	932	4533	5938
$R \frac{\sum I_{\text{экс}}^{\text{магн}} - I_{\text{расч}}^{\text{магн}} }{\sum_N I_{\text{экс}}^{\text{магн}}}$	0,109		0,049		0,097	

Магнитные моменты атомов Tb и Co при температурах 4,2 и 295 К в соединении TbCo₃

T, К	m_{Tb_1}	m_{Tb_2}	m_{Co_1}	m_{Co_2}	m_{Co_3}	Направление момента
4,2	8,5	8,1	-1,9	-0,9	-1,2	\perp_C
295	5,7	4,8	-1,4	-1,4	-1,1	\perp_C

Для ядерного рассеяния расчет хорошо совпадает с экспериментом, если предположить, что в соединениях реализуется структура по типу PuNi₃. Наблюдается также хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными магнитными интенсивностями при значениях моментов, полученных Д. Швейцером и Д. Макинтошем.

По формуле (1) подобраны параметры межподрешётчного обмена как для $I_{Tb_1-Co} = 85$ К, так и для $I_{Tb_2-Co} = 100-110$ К. В первом случае значение m_{Co} было принято равным $\frac{12}{18}m_{Co_2} + \frac{6}{8}m_{Co_3}$, во втором – $\frac{9}{15}m_{Co_2} + \frac{3}{15}m_{Co_3}$; θ_{Tb_1} и θ_{Tb_2} равны 90° как при 4,2 К, так и при 295 К; $K_{Tb_1} = 3$, а $K_{Tb_2} = 0$. Полное квантовое число для Tb⁺³ равно 6.

Нейтроннографические исследования проводились с порошковым образцом на нейтроннографическом дифрактометре Д-3А с длиной волны $\lambda = 1,288 \cdot 10^{-10}$ м. Температуру контролировали медь-железо-медной термопарой с точностью $\pm 1,5^\circ$. Амплитуда ядерного расстояния Tb и Co равна $0,76 \cdot 10^{-14}$ и $0,28 \cdot 10^{-14}$ м соответственно.

Результаты. Оба обменных параметра $I_{Tb_1-Co} = 85$ К, $I_{Tb_2-Co} = 100-110$ К в соединении TbCo₃ меньше, чем I_{Tb-Co} в TbCo₅. Этого следовало ожидать, так как величины магнитных моментов атомов Co в окружении Tb₁ и Tb₂ в исследуемых соединениях значительно меньше величин магнитных моментов в TbCo₅.

Полученные результаты дают возможность разработки нанотехнологий и создания на их основе новых магнитных наноматериалов [4–6].

Литература

1. Schweizer J., Yakinthos J.K. Structure magnetique des composés intermetalliques terre-rare-cobalt de formule TCo₃ – Less. Elem des Torres Rayes II, CNRS, 1970, № 180/2, p. 239-250.
2. Schweizer J., Tasset F. Polarised neutron study of the RCo₃ intermetallic compounds – the cobalt magnetization in YCo₅ – J. Phys F.: met. Phys, 1980. №10, p. 2799 – 2818.
3. Щербакова, Е.В. Особенности магнитокристаллической анизотропии соединений RCo₃ (R=Tb, Dy) [Текст] / Е.В. Щербакова, А.С. Ермоленко // ФММ. – 1985. – Вып. 2. – Т.59. – С. 344–348.
4. Голованов, О.А. Декомпозиционный подход математического моделирования устройств СВЧ на основе гидромагнитных сред [Текст] / О.А. Голованов, М.В. Савченкова // Сборник научных трудов XXXIII НТК. – Пенза: ПАИИ, 2005. – С. 52–56.
5. Савченкова, М.В. Инновационные модели сверхвысокочастотных устройств [Текст] / М.В. Савченкова, О.А. Вдовкина // Новые технологии в образовании, науке и экономике: тр. XXIV Междунар. симпозиума. – Сингапур, 2009. – С. 54–56.
6. Golovanov O.A., Makeeva G.S., Pardavi-Horvath M. New Approach Using Universal Autonomous Blocks with Floquet Channels for Rigorous Mathematical Modeling of Microwave Devices. Proceedings of PIERS 2006, Tokyo, Japan, 2-5 aug. 2006. Published by The Electromagnetics Academy, Cambridge, USA, Printed in Tokyo, Japan, 2006. p. 230.

Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Логанина Валентина Ивановна,
доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой «Стандартизация,
сертификация и аудит качества».
E-mail: _oda@mail.ru

Давыдова Ольга Александровна,
аспирант кафедры «Стандартизация,
сертификация и аудит качества».
E-mail: _oda@mail.ru

*Penza State University of Architecture and
Construction*

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Loganina Valentina Ivanovna,
Doctor of Science in Engineering. Professor.
Head of Standardization, Certification and
Quality Auditing Department.
E-mail: _oda@mail.ru

Davidova Olga Aleksandrovna,
postgraduate student of Standardization,
Certification and Quality Auditing
Department.
E-mail: _oda@mail.ru

СИНТЕЗ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИЗВЕСТКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

В.И. Логанина, О.А. Давыдова

Приведены сведения о физико-химическом взаимодействии золя кремниевой кислоты с известью в композициях, предназначенных для санации и реставрации памятников архитектуры. Показано, что составы с золям характеризуются меньшей пористостью.

Ключевые слова: свободная известь, наполнитель, прочность при сжатии, количество теплоты, пористость, деформации усадки, краевой угол смачивания

SYNTHESIS OF CHEMICALLY MODIFIED LIMY COMPOSITIONS WITH APPLICATION OF SOL-GEL TECHNOLOGY

V.I. Loganina, O.A. Davidova

Data of physical and chemical interaction of the sol silicon acid with lime in compositions, intended for sanation and restoration of architecture monuments, are presented. Structures with sol are characterized by less porosity.

Key words: free lime, filler, durability at compression, amount of warmth, porosity, contraction deformations, regional corner of moistening

Проведенные ранее исследования показали эффективность введения в рецептуру известковых отделочных составов золя кремниевой кислоты [1]. Установлено, что при введении добавки золя в известковую смесь наблюдается ускорение набора пластической прочности, повышение физико-механических показателей отделочных слоев, снижение деформаций усадки—набухания, замедление сроков высыхания и т.д.

Повышение прочности известковых композиций при введении добавки золя кремниевой кислоты, на наш взгляд, обусловлено физико-химическим взаимодействием золя с известью. Нами определялось количество свободной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в затвердевшей известковой композиции. С этой целью были заформованы образцы известкового раствора состава 1:4 (контрольный и с добавкой золя при соотношении «известь:золь» = 1:1). После твердения в воздушно-сухих условиях в течение 28 суток проба образцов растиралась и помещалась в эксикатор для исключения их дальнейшей карбонизации. В колбу с дистиллированной водой объемом 100 мл помещали пробы массой 100 мг и после перемешивания измеряли рН.

Количество извести рассчитывали из условия равенства

$$[\text{OH}^-][\text{H}^+] = 10^{-14}$$

и количества грамм-эквивалентов Са (ОН)₂.

Результаты расчета и эксперимента приведены в таблице.

Состав	pH	Концентрация ионов OH ⁻ , моль/л	Содержание извести Са(ОН) ₂ в 100 мг навески	Содержание несвязанной (свободной) извести Са(ОН) ₂ , %
Контрольный	11,43	10 ^{-2,57}	20 мг	49,8
Состав с золом	11,33	10 ^{-2,67}	20 мг	39,6

Результаты расчета показывают, что в контрольных составах свободной извести содержится 49,8 % от массы извести, пошедшей на замес, а в составах с добавкой золя – 39,6 %, что является подтверждением химического взаимодействия извести с золом.

В продолжение дальнейших исследований для оценки физико-химического взаимодействия извести с золом кремниевой кислоты была оценена работа адгезии золя к извести и теплота смачивания.

Для изготовления известковых составов в качестве декоративного наполнителя применялся цветной песок Нижнеаблязовского месторождения (Пензенская область, Кузнецкий район). Удельная поверхность гашеной извести составляла $S_{уд} = 5590 \text{ см}^2/\text{г}$. Для определения температуры применялся сосуд Дьюара.

Была рассчитана работа жидкости к извести по формуле

$$A = \sigma (1 - \cos \theta).$$

Установлено, что краевой угол смачивания известковой подложки золом составляет 58°, а водой – 53°, значение поверхностного натяжения золя практически не отличается от значения поверхностного натяжения воды и составляет 69,8 эрг/см². Результаты расчета показывают, что работа адгезии воды к извести составляет 28,9 эрг/см², а золя – 32,8 эрг/см².

Количество теплоты рассчитывалось по формуле

$$Q = \frac{c \Delta t m_n}{m},$$

где c – удельная теплоемкость, кДж/(кг·°С); Δt – изменение температуры, °С; m_n – масса навески, кг; m – масса извести, кг.

Результаты расчета показали, что количество теплоты Q , выделившейся при смачивании извести золом SiO₂, составило 15,0 кДж/кг, а при смачивании извести водой – 10,6 кДж/кг.

Более высокие значения теплоты смачивания, на наш взгляд, обусловлены дополнительно выделившейся теплотой вследствие взаимодействия извести с золом.

При оценке структуры покрытий на основе состава с золом установлено, что контрольный состав характеризуется большей пористостью, причем поры имеют более крупный размер – 0,40 мм. Состав с золом имеет более монолитную структуру с порами размером 0,21 мм (рис. 1).

При оценке физико-механических свойств отделочных известковых слоев установлено, что покрытия на основе состава с золом характеризуются более высокими значениями прочности при сжатии, составляющими в возрасте 28 суток воздушно-сухого твердения $R_{сж} = 1,44 \text{ МПа}$ (контрольный состав имеет прочность при сжатии $R_{сж} = 0,96 \text{ МПа}$). Однако покрытия на основе модифицированного состава характеризуются и повышенными пластическими деформациями. При их испытании на изгиб значение прогиба составило в момент разрушения 25 мкм, в то время как у контроль-

ного состава – 15 мкм. При введении в рецептуру добавки сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ значение прогиба составляет 12 мкм.

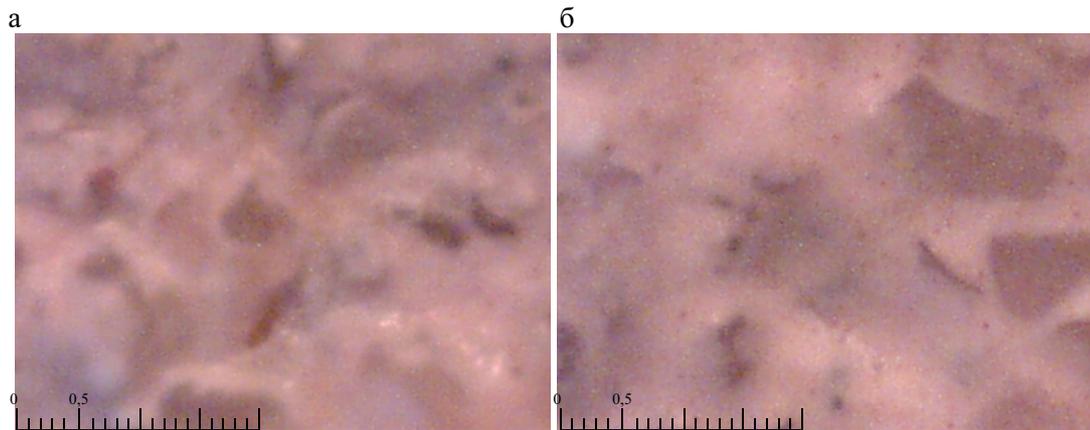


Рис. 1. Структура известковых составов ($\times 200$):
а – контрольного; б – с добавкой золя SiO_2

Отделочные слои на основе известковых составов с применением золя кремниевой кислоты характеризуются пониженными деформациями усадки (рис. 2). При высыхании наибольшее значение усадочных деформаций характерно для контрольного состава с применением молотого песка – 0,014 мм/мм в возрасте 43 дн.; аналогичное значение у составов с золом – 0,008 мм/мм. Значения деформаций усадки в возрасте 43 дн. для составов с золом равны (с применением немолотого песка) 0,012 мм/мм, а для контрольного – 0,013 мм/мм.

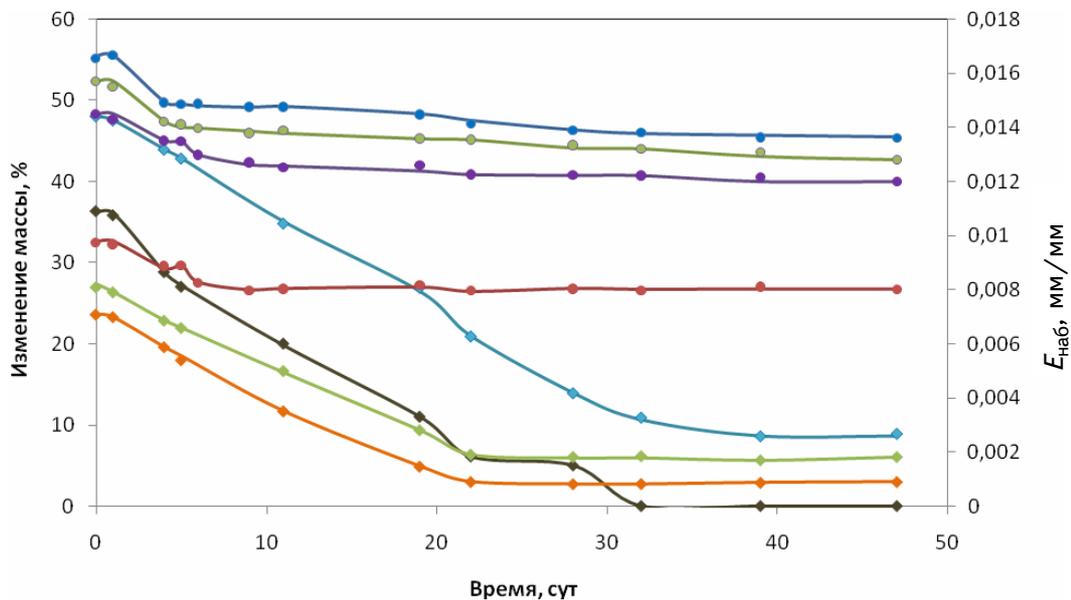


Рис. 2. Влияние добавки золя SiO_2 на деформации усадки и изменение массы отделочных составов:
1 – изменение массы состава с золом SiO_2 на песке фракции 2,5...0,14 мм; 2 – изменение массы контрольного состава на песке фракции 2,5...0,14 мм; 3 – изменение массы состава с золом SiO_2 на молотом песке; 4 – изменение массы контрольного состава на молотом песке;
5 – деформации усадки состава с золом SiO_2 на молотом песке; 6 – деформации усадки контрольного состава с золом SiO_2 на песке фракции 2,5...0,14 мм; 7 – деформации усадки контрольного состава на песке фракции 2,5...0,14 мм; 8 – деформации усадки контрольного состава с золом SiO_2 на молотом песке

Предлагаемая рецептура и технология приготовления известковых составов позволили обеспечить их совместимость с поверхностью, ранее окрашенной известковыми составами. Отделочное покрытие характеризуется высоким значением прочности сцепления, различной цветовой гаммой.

Литература

1. Логанина, В.И. Применение золь-гель технологии для повышения качества известковых отделочных составов [Текст] / В.И. Логанина, О.А. Давыдова, С.М. Саденко // Современные проблемы строительного материаловедения и технологии: материалы Междунар. конгресса «Наука и инновации в строительстве». – Воронеж: ВГУАС, 2008. – С. 299–304.

УДК [691.3:691.74]:[519.85:51-74]

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28, тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Данилов Александр Максимович, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Математика и математическое моделирование». E-mail: danilov@gasa.penza.com.ru

Королев Евгений Валерьевич, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Строительные материалы», советник РААСН, проректор по НРИИ. E-mail: korolev_ev@pguas.ru

Смирнов Владимир Алексеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Математика и математическое моделирование»

Оренбургский государственный университет

Россия, 460018, г. Оренбург, пр. Победы, д.13, тел./факс: 8(3532) 72-37-01. E-mail: post@mail.osu.ru

Самошин Андрей Павлович, кандидат технических наук, доцент кафедры ТЕСМИ

Penza State University of Architecture and Construction

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28, tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Danilov Alexander Maksimovich, Doctor of Science in Engineering, Professor, Head of Mathematics and Mathematical Modeling Department. E-mail: fmatem@pguas.ru

Korolev Evgeniy Valeryevich, Doctor of Science in Engineering, Professor, Head of Building Materials Department, Adviser of the Russian Academy of Architectural and Building Science, Pro-rector in Research work and Innovations. E-mail: korolev_ev@pguas.ru

Smirnov Vladimir Alekseevich, Candidate of Science in Engineering, Associate Professor of Head of Mathematics and Mathematical Modeling Department *Orenburg State University*

Russia, 460018, Orenburg, prospect Pobedy, 13, tel./fax: 8(3532) 72-37-01. E-mail: post@mail.osu.ru

Samoshin Andrey Pavlovich, Candidate of Science in Engineering, Associate Professor of Building Materials and Products Technologies Department

МАТЕРИАЛЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ: ВЫБОР ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА*

А.М. Данилов, Е.В. Королёв, А.П. Самошин, В.А. Смирнов

Выполнен анализ орграфа критериев качества радиационно-защитного композита. Сформулированы обобщенные критерии эффективности элементного состава, на их основе определены требования к элементному составу.

Ключевые слова: системный подход, радиационно-защитный композит

SPECIAL-PURPOSE MATERIALS: SELECTION OF ELEMENT COMPOSITION

A.M. Danilov, E.V. Korolev, A.P. Samoshin, V.A. Smirnov

For radiation-protective composite a directed graph of quality criteria is examined. Generalized characteristics of elementary composition efficiency are formulated. On their a base the requirements for elementary composition are defined.

Key words: system approach, radiation-protective composite

Введение и постановка задачи

Характерной чертой развития строительного материаловедения на современном этапе является переход от доминанты эмпирической информации и феноменоло-

* Подготовлена при поддержке гранта МД-68.2009.8

гических моделей к *аналитико-синтетическому подходу*. Последний же, в свою очередь, неотделим от использования результатов *междисциплинарных исследований*.

Достижения в различных областях – от физической и коллоидной химии, физики конденсированных сред до прикладной математики – оказывают возрастающее влияние на развитие теоретических положений строительного материаловедения. Постулат о композиционном материале лишь как о дисперсной системе с выраженными межфазными границами (фазы не взаимодействуют) претерпевает трансформацию в постулат о материале, являющемся *слабоструктурированной системой* [1, 2], исследование которой наиболее рационально вести с привлечением методов *системного анализа* [2].

Приложения системных методов к синтезу материалов *функционального назначения*, которые зачастую должны удовлетворять группе противоречивых требований, оказываются весьма плодотворными. Среди материалов функционального назначения выделенное положение занимают *радиационно-защитные материалы*, наличие которых предопределяет возможность развития атомной промышленности и атомной энергетики.

Орграф критериев качества

Обратимся к *когнитивной карте* критериев качества радиационно-защитного композиционного материала – *ориентированному графу* (орграфу), с вершинами которого связаны факторы (концепты), а с дугами – причинные связи между факторами. Положительному влиянию приписывается знак «+» (рост (снижение) одного фактора приводит к росту (снижению) другого), отрицательному – знак «-» (рост (снижение) одного фактора приводит к снижению (росту) другого). Степени влияния определяются весами. Построение когнитивной карты [1, 3] является предпосылкой качественного анализа строительных материалов. Построение орграфа критериев качества выполняется методами концептуальной структуризации с использованием критериев и частных технологий формирования и согласования коллективных понятий [2, 3].

Когнитивная карта позволяет установить элементарные рецептурные факторы (количество, удельная поверхность, химический состав и др.) управления технологией композиционного материала.

Выбор элементного состава

Специфика взаимодействия γ -нейтронного излучения с веществом накладывает определённые ограничения на возможности синтеза защитных материалов. Функциональная пригодность определяется как видом излучения, так и составом композита: сочетанием лёгких, средних и тяжёлых элементов. При выборе состава – от элементного до минералогического – необходимо учитывать не только защитные характеристики, но и доступность. Одним из возможных подходов является исследование значений обобщённого критерия эффективности:

$$k_{ef} = \frac{(V_d)_i}{(V_d)_3} \left[\alpha_1 \frac{(\mu_\gamma)_i}{(\mu_\gamma)_3} + \alpha_2 \frac{(\Sigma_{fn})_i}{(\Sigma_{fn})_3} + \alpha_3 \frac{(\Sigma_{hm})_i}{(\Sigma_{hm})_3} \right],$$

где μ_γ – коэффициент ослабления гамма-излучения; Σ_{fn} – коэффициент выведения быстрых нейтронов; Σ_{hm} – коэффициент выведения тепловых нейтронов; V_d – объём добычи элемента; α_i – коэффициенты весомости; индексы «i» и «3» соответственно относятся к выбираемому и эталонному элементам.

Базами данных могут служить геологические сведения и физические свойства элементов. Как эталонные элементы (контрольные показатели) допустимо выбрать: плутоний (при энергии гамма-излучения 0,5 МэВ $\mu_\gamma = 82,2 \text{ см}^{-1}$; при энергии 1,0 МэВ

$\mu_\gamma = 32,4 \text{ см}^{-1}$; при энергии 2,0 МэВ $\mu_\gamma = 19,6 \text{ см}^{-1}$), гадолиний ($\Sigma_{hm} = 4,9 \cdot 10^4 \text{ барн}$) и водород ($\Sigma_{fn} = 0,344 \text{ см}^{-1}$).

Анализ расчётных данных показывает, что значения критерия эффективности имеют существенный разброс: большинство элементов имеют значение $k_{ef} < 0,0001$. Только 20 элементов обладают достаточно высокими значениями k_{ef} (рис. 1, 2).

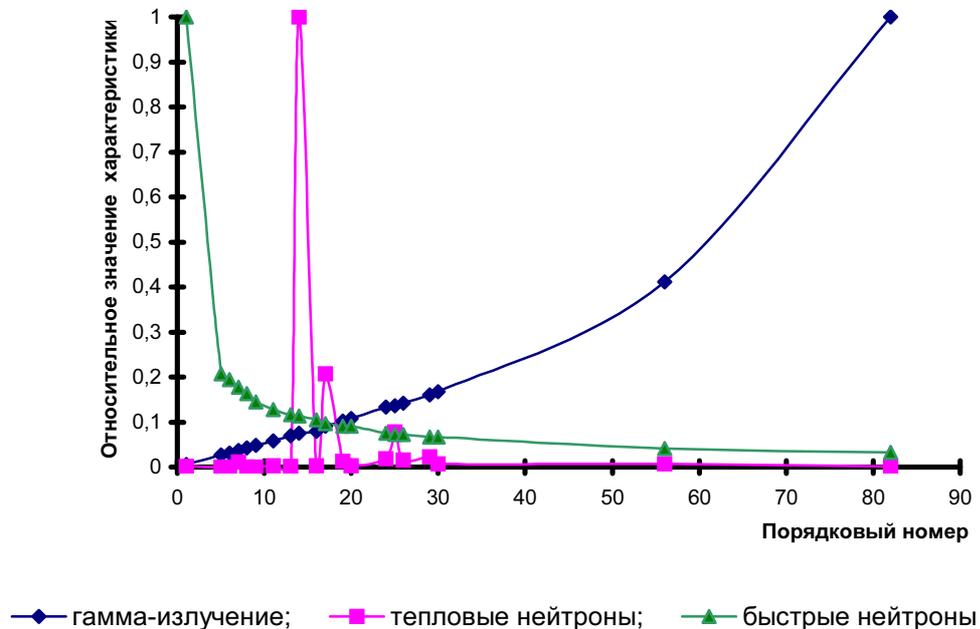


Рис. 1. Зависимость эффективности защиты от порядкового номера элемента

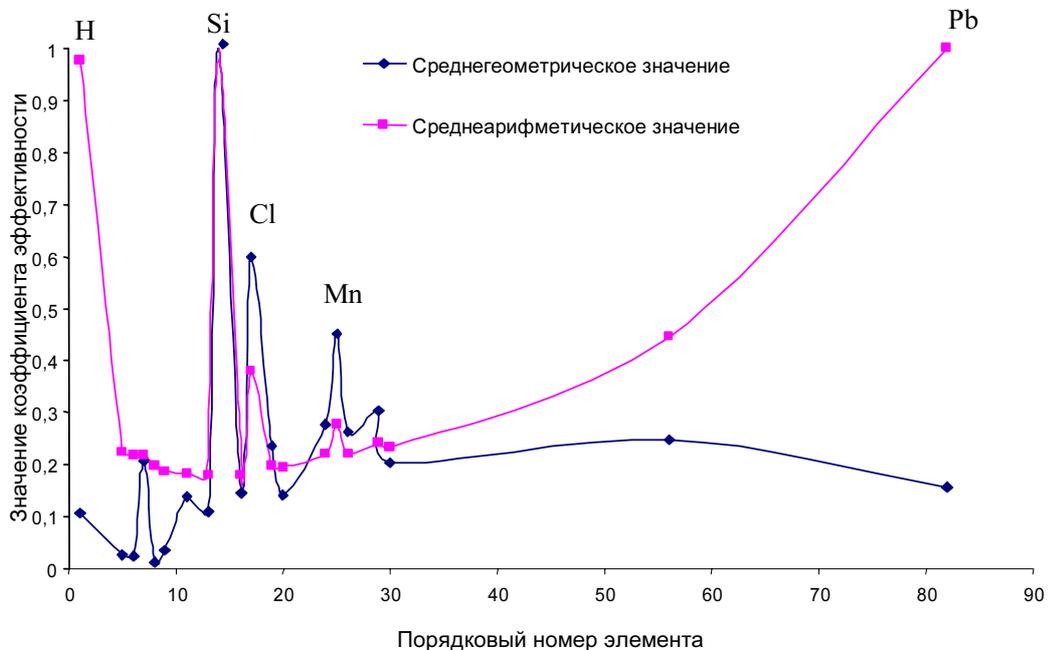


Рис. 2. Распределение элементов по эффективности

Очевидно, что радиационно-защитные свойства элементов для каждого вида излучения (за исключением тепловых нейтронов) изменяются в зависимости от заряда

ядра атома: с его увеличением эффективность защиты от гамма-излучения возрастает, а коэффициент выведения быстрых нейтронов уменьшается.

Это вызывает естественные сложности при определении химического состава защитного композита: при использовании критерия (среднеарифметическое значение)

$$k' = \frac{1}{3} \cdot \left[\frac{(\mu_\gamma)_i}{(\mu_\gamma)_3} + \frac{(\Sigma_{fn})_i}{(\Sigma_{fn})_3} + \frac{(\Sigma_{hn})_i}{(\Sigma_{hn})_3} \right]$$

элементами, эффективными для защиты, являются водород, свинец и кремний, а при использовании критерия (среднегеометрическое значение)

$$k'' = \sqrt[3]{\frac{(\mu_\gamma)_i}{(\mu_\gamma)_3} \cdot \frac{(\Sigma_{fn})_i}{(\Sigma_{fn})_3} \cdot \frac{(\Sigma_{hn})_i}{(\Sigma_{hn})_3}}$$

эффективные элементы – кремний, хлор и марганец.

Учитывая аддитивное влияние каждого элемента на величину защитных характеристик, закономерно предположить, что идеальный защитный материал должен содержать водород, кремний и свинец в количествах, равных 33,3 %. Установление рецептурных ограничений на содержание отдельных указанных химических элементов приводит к закономерному пропорциональному увеличению содержания оставшихся эффективных элементов. При этом остальные химические элементы (кроме водорода, кремния и свинца) в композите будут содержаться в микроколичествах, выполняя при этом функции легирующих элементов, модификаторов и т.д.

Среди прочих свойств, определяющих эффективность материала, отметим *однородность состава*. Рациональным способом однородного распределения элементов, содержащихся в микроколичествах, является их размещение на высокоразвитой границе раздела фаз. Указанное предполагает целесообразность увеличения дисперсности специальных наполнителей и (или) предварительную обработку их поверхности и синтез наноструктур.

Заключение

Для современного строительного материаловедения характерно смещение акцентов от эмпирического подхода к аналитико-синтетическому. Подобное смещение предполагает оптимальное сочетание экспериментальных и теоретических методов с математическим моделированием. Реализация концепции синтеза базируется на междисциплинарных исследованиях. В основе находится системный подход, в рамках которого материал рассматривается как система с характерными признаками, иерархией структурных уровней, межэлементными взаимосвязями и взаимовлияниями.

Литература

1. Гарькина, И.А. Когнитивное моделирование и управление качеством специальных композитов [Текст] / И.А. Гарькина, А.М. Данилов // Обзорение прикладной и промышленной математики. – 2008. – Т. 15. – Вып. 4. – С. 660–661.
2. Гарькина, И.А. Композиционные материалы с позиций теории систем [Текст] / И.А. Гарькина, А.М. Данилов // Обзорение прикладной и промышленной математики. – 2008. – Т. 15. – Вып. 4. – С. 661–662.
3. Гарькина, И.А. Декомпозиция задачи управления качеством материалов для защиты от ионизирующего излучения [Текст] / И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королёв // Наука и технологии: краткое сообщение XXIX Российской школы РАН Минобороны РФ. – 2009. – С. 233–235.

УДК 691.5

Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева
Россия, 430000, г. Саранск,
ул. Советская, д. 24,
тел.: (8342) 47-40-19; факс: (8342) 48-25-64

Лазарев Андрей Владимирович,
инженер кафедры строительных материа-
лов и технологий

Касимкина Марина Михайловна,
преподаватель кафедры строительных
материалов и технологий

Ерофеев Владимир Трофимович,
доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой «Строительные материалы и
технология»

*Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства*

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Худяков Владислав Анатольевич,
кандидат технических наук, профессор,
первый проректор.
E-mail: hudjakov@pgas.ru

Лесова Наталья Геннадьевна,
аспирант кафедры «Строительные
материалы»

*The Mordvian State University named after
N.P. Ogaryov.*

Russia, 430000, Saransk, Soviet str., 24,
tel.: (8342) 47-40-19; fax: (8342) 48-25-64

Lazarev Andrei Vladimirovich,
engineer of Building Materials and Technologies
Department of the State Educational
Establishment of Higher Professional Education

Kasimkina Marina Mihailovna,
lecturer of Building Materials and Technologies
Department, the State Educational Establishment
of Higher Professional Education

Erofeev Vladimir Trofimovich,
Doctor of Science in Engineering, Professor, Head
of Building Materials and Technologies
Department of the State Educational
Establishment of Higher Professional Education
*Penza State University of Architecture and
Construction*

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Hudjakov Vladislav Anatol'evich,
Candidate of Science in Engineering,
Professor, the First Pro-rector.
E-mail: hudjakov@pgas.ru

Lesova Natalya Gennad'evna,
postgraduate of Building Materials Depart-
ment

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

А.В. Лазарев, М.М. Касимкина, В.А. Худяков, В.Т. Ерофеев, Н.Г. Лесова

Рассмотрены вопросы получения оптимальных эпоксидных композитов, модифициро-
ванных пластифицирующими добавками различной природы. Получены математические
зависимости изменения прочностных и деформативных свойств эпоксидных композитов.

*Ключевые слова: пластификатор, диоктилфталат, карбамидная смола, фурфуролацето-
новый мономер, прочность при сжатии, прочность при изгибе, модуль упругости, прочность
при растяжении*

OPTIMIZATION OF EPOXIDE COMPOSITES COMPOSITION WITH PLASTICIZING ADDITIVES

A.V. Lazarev , M.M. Kasimkina, V.A. Hudjakov, V.T. Erofeev, N.G. Lesova

The questions of getting optimum epoxide composites, modified by plastiaged additives of
different nature are considered. Mathematic dependencies of mechanical and deformation properties
change of epoxide composites are received.

*Key words: plasticizer, diocthyl phthalate, carbamide resin, furfurolacetone monomer, com-
pression resistance, strength of flexure, coefficient of elasticity, tensile strength*

Развитие в промышленном производстве химических и биологических технологий, химизация народного хозяйства требуют разработки, совершенствования и применения новых высокоэффективных конструкционных материалов, и в частности строительных композитов из различных разновидностей полимерных материалов, среди которых значительную роль играют составы на основе эпоксидных смол. Отвержденные эпоксидные смолы обладают повышенной прочностью, высокой химической стойкостью. Однако им присуща достаточно высокая хрупкость. Добавление третьего компонента – пластификатора – способствует повышению эластичности эпоксидных композитов. При этом к применяемым пластификаторам предъявляются определенные требования – они должны совмещаться со связующим, иметь низкую летучесть, или малое содержание летучих фракций, обладать высокой химической стойкостью и эффективностью пластифицирующего действия.

В связи с этим вызывает значительный интерес получение математических зависимостей изменения прочностных и деформативных свойств эпоксидных композитов, модифицированных различными пластифицирующими добавками и отверждаемых аминосланцефенольным отвердителем. Преимуществом данного отвердителя является то, что полимербетоны, его содержащие, могут отверждаться в условиях 100%-й влажности и под водой.

В качестве пластификаторов нами исследовались следующие добавки:

1) диоктилфталат; при введении в смолу он не взаимодействует ни со смолой, ни с отвердителем (роль добавки сводится к изменению межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия пространственной структуры, которую она заполняет);

2) карбамидная смола – добавка, содержащая функциональные группы, способные взаимодействовать с реакционноспособными группами полимера с образованием трехмерного продукта;

3) фурфуролацетоновый мономер (ФАМ) – модификатор, не содержащий аналогичных реакционноспособных групп, но способный взаимодействовать с отвердителем смолы.

Задача оптимизации и создания эффективных составов модифицированных полимербетонов с повышенной трещиностойкостью решалась с помощью математических методов планирования эксперимента. В качестве варьируемых факторов рассматривались: X_1 – содержание отвердителя (аминосланцефенольный отвердитель); X_2 – содержание пластификатора.

Факторное пространство при принятых значениях варьируемых факторов несимметрично; поэтому известные планы экспериментов не отвечают поставленным задачам. Исходя из этого план эксперимента был сгенерирован с помощью программного комплекса FACTOR. Количественное содержание эпоксидной смолы во всех опытах было принято 100 мас. ч. В качестве оптимизируемых показателей были взяты пределы прочности при сжатии $R_{сж}$, при изгибе $R_{и}$, при растяжении R_p и модуль упругости E – параметры, определяющие трещиностойкость композитов.

Матрица планирования и результаты эксперимента для составов, модифицированных диоктилфталатом, приведены в табл. 1.

После статистической обработки результатов эксперимента для составов, модифицированных диоктилфталатом, получены следующие уравнения регрессии:

$$R_{сж} = 89,844 + 2,867 \cdot X_1 + 0,950 \cdot X_2 + 3,133 \cdot X_1^2 + 0,450 \cdot X_1 X_2 - 3,317 \cdot X_2^2;$$

$$R_{и} = 55,289 + 19,900 \cdot X_1 + 14,150 \cdot X_2 + 8,767 \cdot X_1^2 + 5,325 \cdot X_1 X_2 - 11,283 \cdot X_2^2;$$

$$R_p = 46,222 + 1,000 \cdot X_1 + 1,750 \cdot X_2 - 2,333 \cdot X_1^2 - 8,250 \cdot X_1 X_2 - 6,583 \cdot X_2^2;$$

$$E = 2,851 - 0,812 \cdot X_1 - 0,345 \cdot X_2 + 0,758 \cdot X_1^2 + 0,610 \cdot X_1 X_2 - 1,312 \cdot X_2^2.$$

По уравнениям построены графики зависимости предела прочности при растяжении, изгибе, сжатии и модуля упругости композитов от содержания аминосланцефенольного отвердителя и диоктилфталата (рис. 1).

Матрица планирования и результаты эксперимента для составов, модифицированных диоктилфталатом

№	X ₁	X ₂	Содержание, мас. ч.		Прочность, МПа			Модуль упругости E·10 ³ , МПа
			аминосланце-фенольного отвердителя	диоктилфталата	при сжатии	при изгибе	при растяжении	
1	-1	-1	20	0	83,7	27,0	23,5	3,9
2	0	-1	25	0	89,3	46,0	41,0	1,47
3	+1	-1	30	0	114,9	45,1	44,5	1,70
4	-1	0	20	6	93,3	34,8	46,0	4,10
5	0	0	25	6	86,4	51,9	45,0	2,78
6	+1	0	30	6	96,1	96,7	43,0	2,29
7	-1	+1	20	12	86,7	48,1	46,0	1,64
8	0	+1	25	12	87,2	56,4	39,5	1,68
9	+1	+1	30	12	94,8	87,5	34,0	1,78

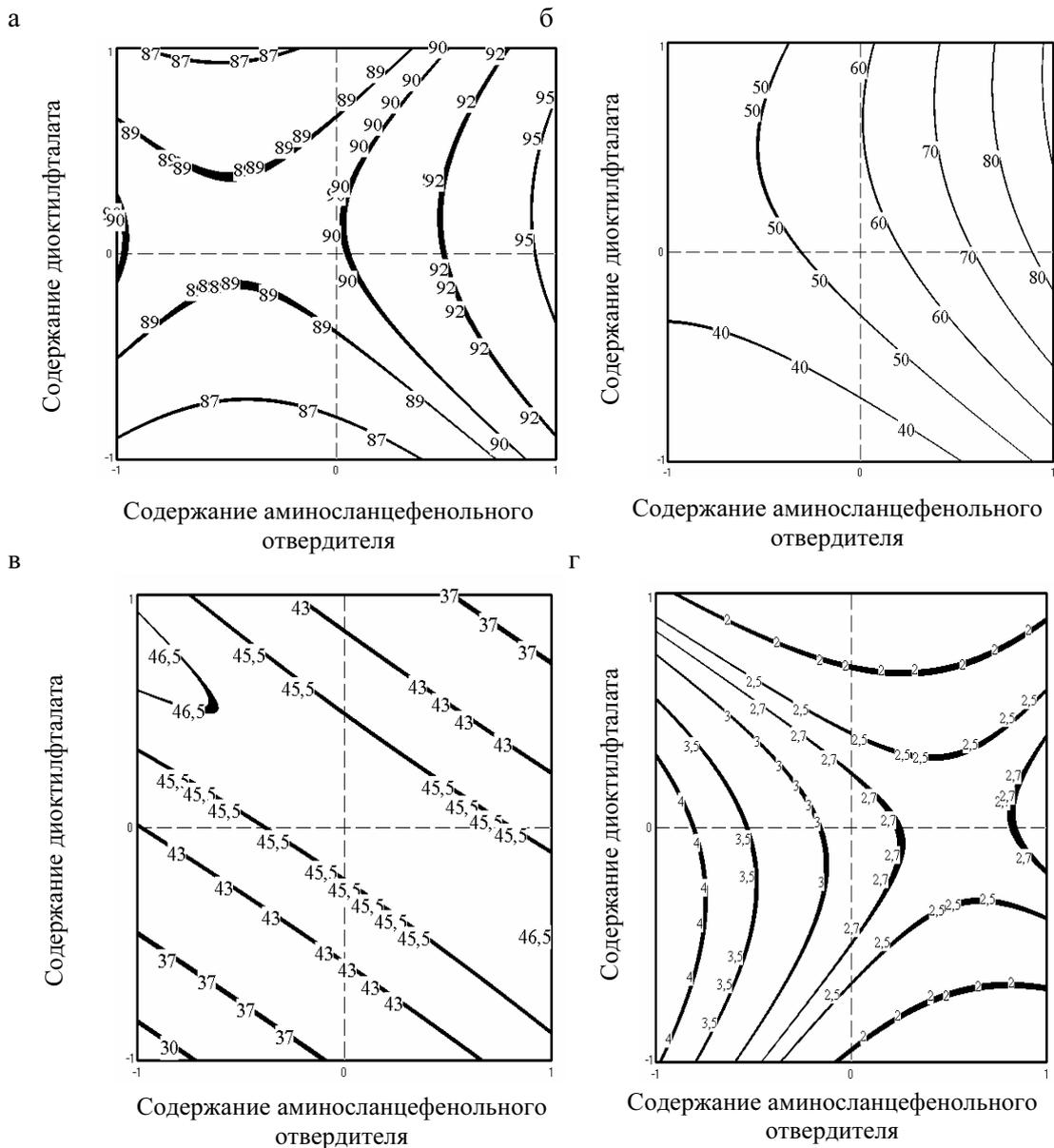


Рис. 1. Зависимости изменения предела прочности композитов при сжатии (а), при изгибе (б), при растяжении (в) и модуля упругости (г) от содержания аминосланцефенольного отвердителя и диоктилфталата

Из рис. 1,а видно, что прочность при сжатии увеличивается при повышенных содержаниях диоктилфталата и отвердителя. При содержании пластификатора от 4 до 8 мас. ч. и отвердителя 25–30 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы прочность композитов при сжатии достигает 95 МПа.

Такая же ситуация характерна для показателя прочности при изгибе. При введении диоктилфталата и аминсланцефенольного отвердителя в таких же количествах прочность при изгибе возрастает свыше 80 МПа (рис. 1, б).

В области, где X_1 варьируется в пределах от -1 до 0 , а X_2 – от 0 до $+1$, наблюдается максимальное значение прочности при растяжении, равное 46,5 МПа (рис. 1, в).

При совместном введении пластификатора и отвердителя модуль упругости композитов снижается (рис. 1, г).

Матрица планирования и результаты эксперимента для составов, модифицированных карбамидной смолой, приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Матрица планирования и результаты эксперимента для составов, модифицированных карбамидной смолой

№	X_1	X_2	Содержание, мас. ч.		Прочность, МПа			Модуль упругости $E \cdot 10^3$, МПа
			аминсланцефенольного отвердителя	карбамидной смолы	при сжатии	при изгибе	при растяжении	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	-1	-1	20	0	83,7	27,0	23,5	3,90
2	0	-1	25	0	89,3	46,0	41,0	1,47
3	+1	-1	30	0	114,9	45,1	44,5	1,70
4	-1	0	20	6	87,8	21,5	25,7	2,99
5	0	0	25	6	91,7	48,6	22,0	3,17
6	+1	0	30	6	95,7	58,3	36,5	1,63
7	-1	+1	20	12	89,0	53,3	46,0	2,69
8	0	+1	25	12	89,8	35,0	44,5	2,35
9	+1	+1	30	12	95,2	65,4	50,0	1,28

После статистической обработки результатов эксперимента для составов, модифицированных карбамидной смолой, получены следующие уравнения регрессии:

$$R_{сж} = 88,967 + 7,567 \cdot X_1 - 2,317 \cdot X_2 + 4,100 \cdot X_1^2 - 6,250 \cdot X_1 X_2 + 1,950 \cdot X_2^2;$$

$$R_{и} = 39,133 + 11,100 \cdot X_1 + 7,700 \cdot X_2 + 5,500 \cdot X_1^2 - 1,600 \cdot X_1 X_2 + 0,600 \cdot X_2^2;$$

$$R_{р} = 26,822 + 5,967 \cdot X_1 + 5,250 \cdot X_2 + 1,867 \cdot X_1^2 - 4,250 \cdot X_1 X_2 + 13,517 \cdot X_2^2;$$

$$E = 2,451 - 1,012 \cdot X_1 - 0,308 \cdot X_2 + 0,218 \cdot X_1^2 + 0,472 \cdot X_1 X_2 - 0,182 \cdot X_2^2.$$

По уравнениям построены графики зависимости предела прочности при растяжении, изгибе, сжатии и модуля упругости композитов от содержания аминсланцефенольного отвердителя и карбамидной смолы (рис. 2).

На рис. 2,а видно, что максимальные значения прочности при сжатии получены при введении карбамидной смолы до 6 мас. ч., а отвердителя 30 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Прочность композитов при таком содержании компонентов достигает 95–105 МПа.

Прочность при изгибе и при растяжении увеличивается при повышенных количествах вводимого пластификатора и отвердителя (рис. 2, б, в).

Модуль упругости понижается до $1,7 \cdot 10^3$ МПа при увеличении количества вводимого пластификатора (рис. 2, г).

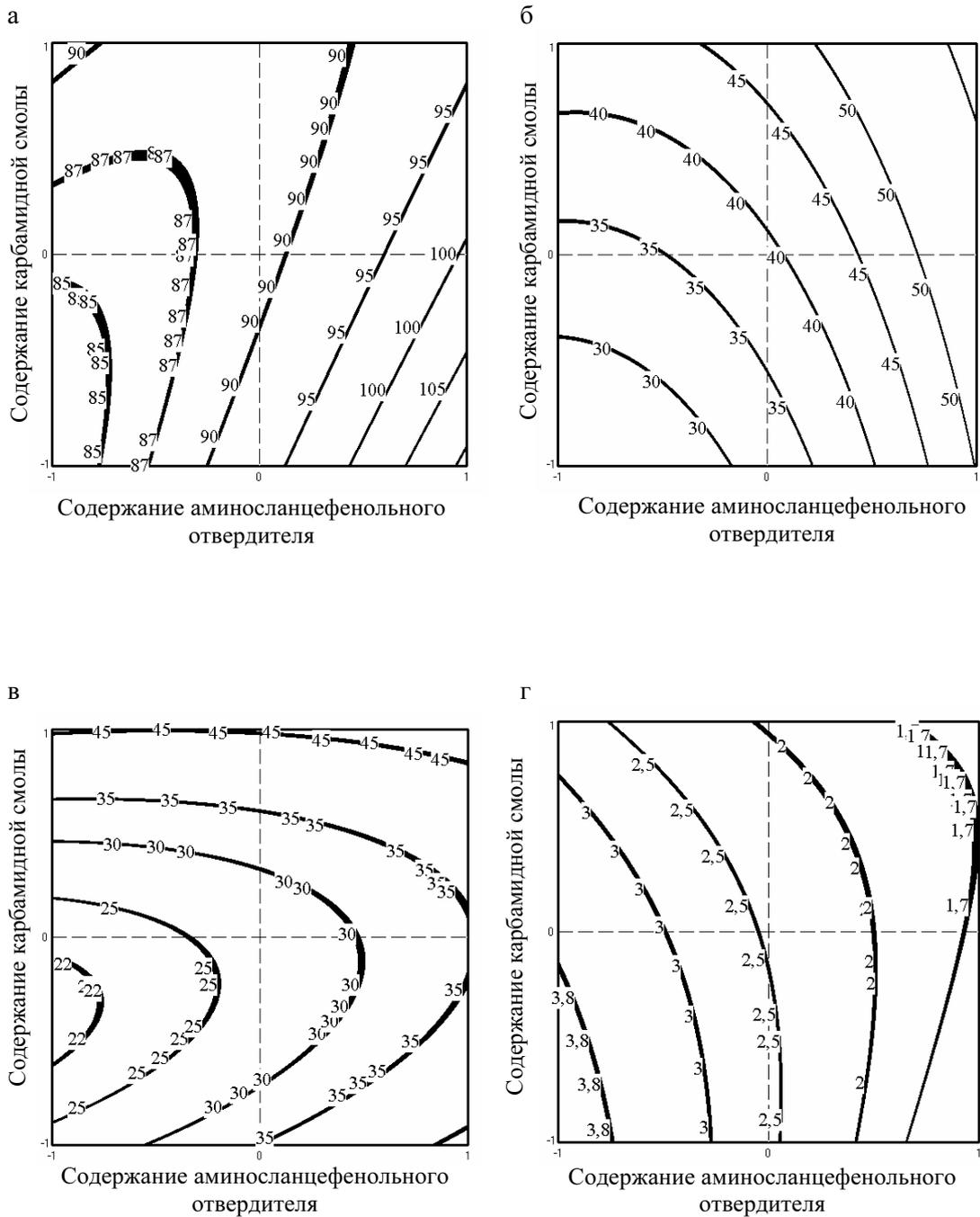


Рис. 2. Зависимости изменения предела прочности композитов при сжатии (а), при изгибе (б), при растяжении (в) и модуля упругости (г) от содержания аминокланцефенольного отвердителя и карбамидной смолы

Матрица планирования и результаты эксперимента для составов, модифицированных фурфуролацетоновой смолой, приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Матрица планирования и результаты эксперимента для составов, модифицированных фурфуролацетоновой смолой

№	X_1	X_2	Содержание, мас. ч.		Прочность, МПа			Модуль упругости $E \cdot 10^3$, МПа
			аминосланцефенольного отвердителя	ФАМ+БСК*	при сжатии	при изгибе	при растяжении	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	-1	-1	20	0	83,7	27,0	23,5	3,9
2	0	-1	25	0	89,3	46,0	41,0	1,47
3	+1	-1	30	0	114,9	45,1	44,5	1,70
4	-1	0	20	12	97,0	23,1	13,3	3,04
5	0	0	25	12	88,6	13,2	16,7	3,33
6	+1	0	30	12	106,1	52,3	61,7	1,65
7	-1	+1	20	24	83,7	40,0	7,1	3,54
8	0	+1	25	24	88,0	21,0	16,0	1,62
9	+1	+1	30	24	93,0	24,7	24,7	1,90

* БСК вводили 20% от ФАМ

После статистической обработки результатов эксперимента для составов, модифицированных фурфуролацетоновым мономером марки ФАМ, получены следующие уравнения регрессии:

$$R_{\text{сж}} = 91,989 + 8,267 \cdot X_1 - 3,817 \cdot X_2 + 7,867 \cdot X_1^2 - 5,475 \cdot X_1 X_2 - 5,183 \cdot X_2^2;$$

$$R_{\text{и}} = 29,533 + 5,350 \cdot X_1 - 3,567 \cdot X_2 + 7,350 \cdot X_1^2 - 8,350 \cdot X_1 X_2 - 2,300 \cdot X_2^2;$$

$$R_{\text{р}} = 27,200 + 14,017 \cdot X_1 - 9,717 \cdot X_2 + 5,050 \cdot X_1^2 - 1,575 \cdot X_1 X_2 - 3,950 \cdot X_2^2;$$

$$E = 2,230 - 1,055 \cdot X_1 - 0,185 \cdot X_2 + 0,665 \cdot X_1^2 + 0,415 \cdot X_1 X_2 - 0,135 \cdot X_2^2.$$

По уравнениям построены графики зависимости предела прочности при растяжении, изгибе, сжатии и модуля упругости композитов от содержания аминосланцефенольного отвердителя и фурфуролацетоновой смолы (рис. 3).

При введении в качестве пластификатора ФАМ максимальное значение прочности при сжатии, равное 110 МПа, наблюдается в области $-1 < X_2 < 0$ при содержании отвердителя 30 мас. ч. ($X_1 = +1$) на 100 мас. ч. смолы.

Наименьшая величина прочности при изгибе обнаруживается, если фактор X_1 имеет нулевое значение, а X_2 – граничные значения (рис. 3, б).

Максимальная прочность при растяжении (72 МПа) достигается при содержании компонентов: пластификатора – 10–14 мас. ч и отвердителя – 10 мас. ч (рис. 3, в).

В области, где X_1 варьируется от 0 до +1, при введении пластификатора модуль упругости снижается до $1,7 \cdot 10^3$ МПа (рис. 3, г).

Как следует из приведенных выше экспериментальных данных, модификация эпоксидных композитов пластифицирующими добавками оптимальных концентраций позволяет получать составы с повышенной трещиностойкостью, рекомендуемые для использования в виде мастичных, лакокрасочных, каркасных покрытий с широким диапазоном технологических и эксплуатационных свойств и разнообразной областью применения.

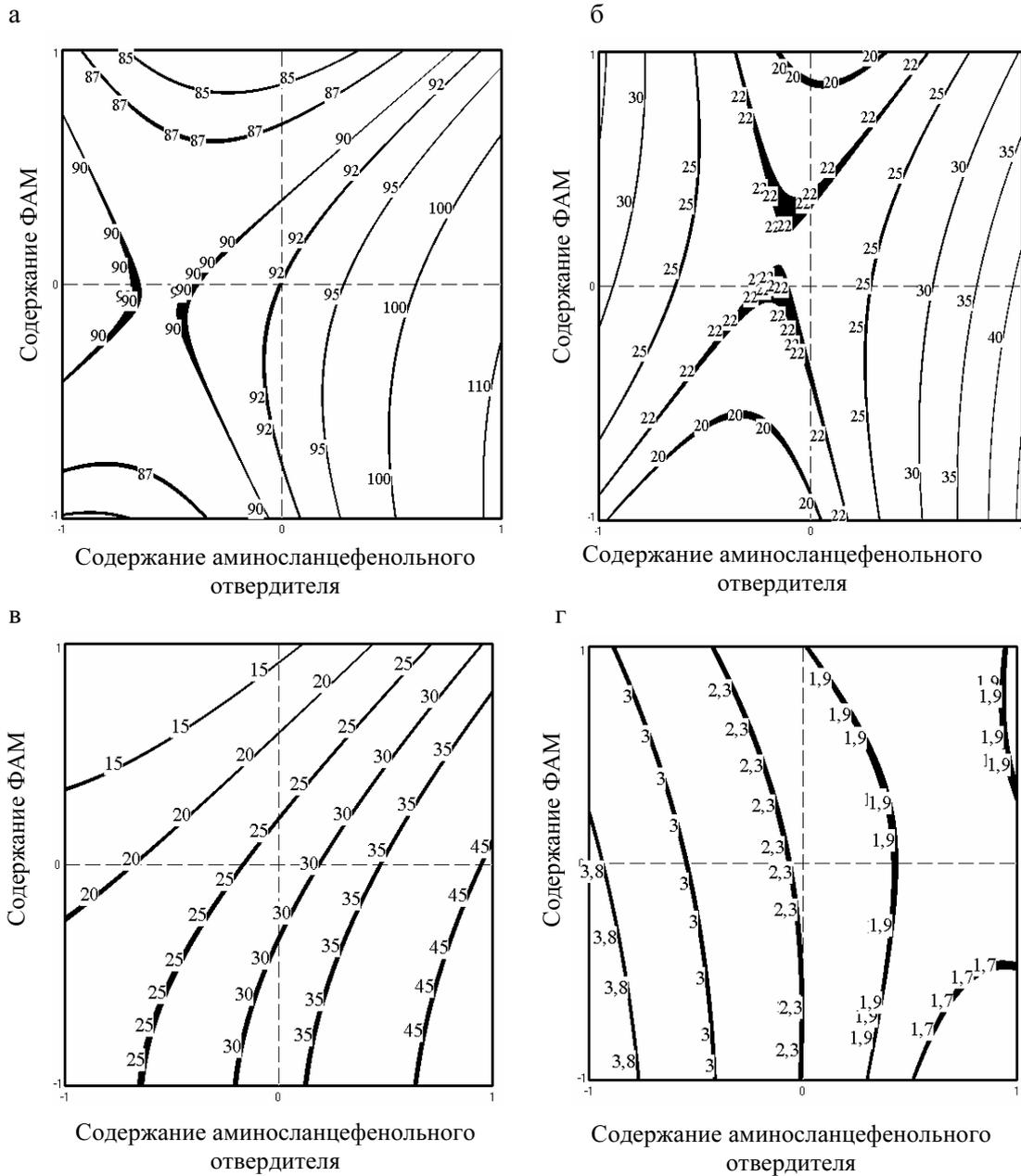


Рис. 3. Зависимости изменения предела прочности композитов при сжатии (а), при изгибе (б), при растяжении (в) и модуля упругости (г) от содержания аминоксанцефенольного отвердителя и фурфуролацетоновой смолы

Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Вернигорова Вера Никифоровна,
доктор химических наук, профессор
кафедры «Строительные материалы»

Саденко Денис Сергеевич,
аспирант кафедры «Строительные
материалы»

Костин Дмитрий Сергеевич,
аспирант кафедры «Строительные
материалы»

Ульянов Дмитрий Владиславович,
аспирант кафедры «Строительные
материалы»

*Penza State University of Architecture and
Construction*

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Vernigorova Vera Nikiforovna,
Doctor of Chemical Sciences, Professor of
Building Materials Department

Sadenko Denis Sergeevich,
postgraduate of Building Materials
Department

Kostin Dmitrii Sergeevich,
postgraduate of Building Materials
Department

Ulianov Dmitrii Vladislavovich,
postgraduate of Building Materials
Department

ОБ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

В.Н. Вернигорова, Д.С. Саденко, Д.С. Костин, Д.В. Ульянов

Рассмотрены особенности наноразмерных гидросиликатов кальция (ГСК), описаны их химическая природа и свойства. Показано, что ГСК обладают основными свойствами, которые можно характеризовать электроотрицательностью (ЭО).

Ключевые слова: наноразмерные гидросиликаты кальция (ГСК), электроотрицательность (ЭО), химические свойства, твердые растворы (бертоллиды)

ABOUT ELECTRONEGATIVE AND CHEMICAL NATURE OF NANOSIZED CALCIUM HIDROSILICATES

V.N. Vernigorova, D.S. Sadenko, D.S. Kostin, D.V. Ulianov

The article is devoted to nanosized calcium hidrosilicates (CHS), their chemical nature and properties.

It is shown that CHS have main properties that can be characterized by electronegativity (EN).

Key words: nanosized calcium hidrosilicates (CHS), electronegativity (EN), chemical properties, hard solutions

Наноразмерные гидросиликаты кальция (ГСК) являются основным связующим веществом в бетонах на основе портландцемента, обеспечивающим прочность этого материала. В связи с этим представляет теоретический и практический интерес изучение химической природы и химических свойств этих уникальных наноматериалов.

Гидросиликаты кальция, образующиеся в бетонной смеси, являются соединениями переменного состава – бертоллидами – с довольно широкими областями гомогенности [1]. Бертоллидами – твердыми растворами – являются фазы: CSH(B)-0,8-1,33CaO·SiO₂·0,5-2,0H₂O; C-S-H(I)-0,8-1,5CaO·SiO₂·0,5-4H₂O; CSH(II)-1,5-2,0CaO·SiO₂·1-4H₂O; C₂SH(B)-1,75-2,4CaO·SiO₂·1,1-1,5H₂O; C₂SH(C)-1,75-2,25CaO·SiO₂·0,3-0,4H₂O; C₂SH(A)-1,8-2,4CaO·SiO₂·1-1,25 H₂O.

Приведенные гидросиликатные фазы не подчиняются основным химическим законам: закону постоянства состава, закону простых и кратных отношений и закону эквивалентов. ГСК являются нестехиометрическими соединениями, у которых соотношение атомов Ca, Si, O, и H дробное.

По уширению линий на рентгенограммах ГСК были рассчитаны размеры блоков мозаики L_d для нескольких семейств атомных плоскостей. Максимальные размеры частиц были равны 80 нм, минимальные – 4–5 нм. Было установлено, что ГСК – наноразмерные вещества [1, 2].

Возникает вопрос: какими свойствами обладают ГСК – кислотными или основными? Для решения вопроса о кислотном или основном характере ГСК нами было использовано понятие электроотрицательностей (ЭО). Понятие ЭО имеет эквивалент в учении о кислотах и основаниях и по теории Льюиса может характеризовать кислые или основные свойства сложного вещества. Расчёт ЭО ГСК вели по методу, который применяли Бокий и Бацанов [3]. Используя представления Сандерсена [4], ЭО условной «молекулы» ГСК вычисляли как среднегеометрическое электроотрицательностей всех индивидуальных атомов до их комбинации. Результаты расчётов ЭО ГСК приведены в таблице. В таблице представлены также значения энергии Гиббса ΔG°_{298} .

Электроотрицательность выделившихся из твёрдых растворов гидросиликатных фаз и их исходных компонентов

Название ГСК	Формула ГСК	ΔG°_{298} , кДж/моль	Электроотрицательность ГСК и исходных компонентов
Гиллебрандит	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1,17H_2O$	-2478,32	2,41
Афвиллит	$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$	-4401,33	1,40
Фошагит	$4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O$	-5634,22	1,53
Ксонотлит	$6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$	-9444,29	1,29
Риверсандит	$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O$	-9258,70	1,26
Тоберморит	$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O$	-9870,86	1,22
Пломбиерит	$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 10,5H_2O$	-11065,71	1,14
Гиролит	$2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2,5H_2O$	-4538,02	1,50
Окениит	$CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	-2869,15	1,85
Трускоттит	$CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 0,67H_2O$	-	1,94
Некойт	$CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	-2869,15	1,85
H_2SiO_3 (поликремневая кислота)	-	-1250,45	2,71
$Ca(OH)_2$	-	-899,0	2,26
H_2O^*	-	-285,56	2,57
H_4SiO_4	-	-1306,56	2,96

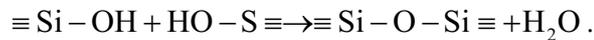
Данные таблицы показывают, что все ГСК обладают основными свойствами. В пределах одного кремнекислородного мотива ГСК резко отличаются между собой по значениям ЭО. Среди ГСК со структурой волластонита (некойт, окениит, ксонотлит, фошагит, гиллебрандит) ярко выраженными основными свойствами обладают фазы, имеющие повышенное содержание CaO. Тоберморитовая группа ГСК имеет особенно низкие значения ЭО, что объясняется повышенным содержанием воды, наличием добавочных ионов гидроксидов. Чем меньше ЭО ГСК, тем больше устойчивость их структуры в щелочной среде бетона. Совершенно очевидно то, что самыми устойчивыми в щелочной среде являются пломбиерит, тоберморит, риверсандит и ксонотлит.

Степень конденсации тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ приведенных в таблице ГСК различна.

Электроотрицательность зависит от степени конденсации кремнекислородного мотива, поэтому она имеет меньшие значения для ГСК тоберморитовой группы,

имеющих максимально возможную в щелочной среде конденсацию кремнекислородного мотива.

Из таблицы видно, что вещества, при взаимодействии которых образуются ГСК, имеют высокие значения ЭО и обладают высокой реакционной способностью. По величине ЭО вода занимает промежуточное положение и может взаимодействовать с H_3SiO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_4SiO_4 . Это взаимодействие начинается с адсорбции молекул воды на активных адсорбционных центрах – атомах-ионах Si^{4+} , Ca^{2+} , O^{2-} . С ионами Si^{4+} молекулы H_2O образуют донорно-акцепторную связь, вследствие чего молекулы воды диссоциируют на ионы H^+ и OH^- . В момент выделения эти ионы химически очень активны. Ионы водорода взаимодействуют с находящимися в напряженном состоянии атомами кислорода в кальций-кремнекислородных мостиках $-\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}-$, что приводит к образованию OH -групп. Ионы гидроксидов взаимодействуют с атомами кальция с образованием донорно-акцепторной связи, вследствие чего связь $-\text{Ca}-\text{O}-$ рвется. Атомы кислорода тут же взаимодействуют с ионами H^+ с образованием OH -групп. После разрыва связи $\text{Ca}-\text{O}$ атомы кальция становятся валентноненасыщенными, поэтому формируют плотноупакованную гексагональную кристаллическую решетку. Положение тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ после разрыва связи $-\text{Ca}-\text{O}-$ становится неустойчивым и они конденсируются:



Образуется конденсированный кремнекислородный мотив, который через общие атомы кислорода связывается с гексагональными кальций-кислородными полиэдрами, в которых координационное число атомов кальция достигает 9 и 12.

Конденсация тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ с образованием тоберморита $5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$ сопровождается убылью изобарно-изотермического потенциала ΔG_{298}° , равного $-11065,71$ кДж/моль, то есть является энергетически выгодным процессом (для сравнения: энергия Гиббса для минерала $\beta\text{-C}_2\text{S}$ равна $-2191,11$ кДж/моль, для минерала C_3S $\Delta G_{298}^\circ = -2781,66$ кДж/моль).

На первый взгляд, конденсация тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в щелочной среде кажется невозможным процессом. В щелочной среде растворяется кремнезем SiO_2 и разрушаются силикаты. Однако в бетонах на основе портландцемента ГСК являются устойчивыми соединениями в щелочной среде. И конденсацию тетраэдров, и устойчивость ГСК в щелочной среде обеспечивает вода, её способность взаимодействовать с частицами любой природы, диссоциировать при этом на ионы водорода H^+ и ионы гидроксидов OH^- . Ионы OH^- разрывают связи $\text{Ca}-\text{O}$, а ионы H^+ гидратируют атомы кислорода изолированных тетраэдров минералов $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и C_3S и способствуют их конденсации. Конденсация тетраэдров сопровождается рекомбинацией молекул воды и потому протекает самопроизвольно. Взаимодействие воды с конденсированным кремнекислородным мотивом, связанным с кальцийкислородными полиэдрами, сводится к привнесению в структуру ГСК дополнительного количества гидроксильных групп и внедрению молекул воды в тетраэдрические и октаэдрические пустоты структуры ГСК. Это повышает основной характер ГСК и устойчивость их в щелочной среде бетона.

Из таблицы следует, что между значениями ΔG_{298}° ГСК тоберморитовой группы и величиной электроотрицательности ЭО наблюдается корреляция. Наименьшему значению ЭО соответствует наименьшее значение ΔG_{298}° , наибольшему значению ΔG_{298}° – наибольшее значение ЭО. Следовательно, ЭО ГСК однозначно характеризует их основные свойства.

Установление химической природы ГСК имеет существенное значение для выяснения их вяжущих свойств. Высокую реакционную способность нестехиометрических соединений ГСК можно объяснить с позиции химической теории фаз переменного состава, согласно которой нестехиометрические соединения – это фазы, содержащие элементы с непрерывно изменяющейся под влиянием факторов равновесия валентностью. В качестве исходных активных веществ ГСК выступают нестехиометрические соединения: оксид кремния, оксид кальция, минералы – белит $\beta\text{-C}_2\text{S}$, алит C_3S – и

вода, являющиеся бертоллидными фазами. В основе реакционной способности бертоллидных фаз лежит изменение валентности элементов, образующих фазы. Именно поэтому бертоллидные фазы являются более реакционноспособными, чем соединения постоянного состава, в отношении образования более сложных фаз на своей основе. Участвуя в сложных химических превращениях, они являются своеобразными «передатчиками» свойств тех не существующих в чистом виде соединений, которые являются их основой. Сочетание различных форм валентности элементов делает фазу не только более реакционноспособной, но и более устойчивой в отношении изменения значений факторов равновесия в значительном диапазоне. Академик Курнаков подчеркивал, что именно твердые растворы – это тот фактор, который делает возможным существование нескольких форм валентности и, следовательно, нескольких соединений в состоянии взаимного перехода в твердой кристаллической фазе.

Дегидратация ГСК с разной степенью конденсации кремнекислородного мотива и обогащения компонентами CaO и H₂O приводит к образованию силикатов с разным кремнийкислородным мотивом. Так, при дегидратации твердых растворов CSH(B), C–S–H(I), гидросиликатов кальция тоберморитовой группы, гиролита образуются волластонит или псевдоволластонит. При дегидратации ГСК с менее конденсированным кремнекислородным мотивом образуются γ - и β -модификации ортосиликата кальция 2CaO·SiO₂. Это значит, что не существует одного реального или мнимого химического соединения, на основе которого образовались бы все ГСК. По классификации Сироты, ГСК – это бертоллидные фазы, представляющие собой твердые растворы компонентов друг в друге в реально существующих модификациях при наличии других промежуточных фаз дальтонидных или бертоллидных типов.

Основной принцип квантовой механики – это принцип непрерывности химического взаимодействия, а химическое взаимодействие есть проявление волновых свойств электронов. Широкие области гомогенности, разная степень конденсации кремнекислородных тетраэдров позволяют утверждать, что эти особенности ГСК являются следствием непрерывности химического взаимодействия, которое возможно только в твердой фазе.

Таким образом, наноразмерные гидросиликаты кальция (ГСК) – это фазы переменного состава (бертоллиды), обладающие основными свойствами, которые можно характеризовать электроотрицательностью (ЭО), и образующиеся при непрерывном химическом взаимодействии в твердой фазе.

Литература

1. Вернигорова, В.Н. Физико-химические основы образования модифицированных гидросиликатов кальция в композиционных материалах на основе системы CaO–SiO₂–H₂O [Текст] / В.Н. Вернигорова. – Пенза: ЦНТИ, 2001. – 394 с.
2. Вернигорова, В.Н. Цементные композиты с наноразмерными гидросиликатами кальция [Текст] / В.Н. Вернигорова, Е.В. Королев, А.И. Еремкин // Междунар. форум «Rusnanotech»: сб. тезисов докл. науч.-технол. секций. – СПб., 3–5 дек., 2008. – Т.1. – С.435.
3. Бокий, Г.Б. Оксосиликаты, их химическая природа и положение среди силикатов [Текст] / Г.Б. Бокий, С.С. Бацанов // Записки ВМО. – М., 1956. – Т.2. – С.137.
4. Бацанов, С.С. Электроотрицательность и эффективные заряды атомов [Текст] / С.С. Бацанов. – М.: Знание, 1971. – 48 с.

Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Демьянова Валентина Серафимовна,
доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой «Инженерная экология»,
почетный работник высшего
профессионального образования РФ

Чумакова Ольга Александровна,
аспирант кафедры «Инженерная экология»

Гусев Алексей Дмитриевич,
аспирант кафедры «Инженерная экология»

*Penza State University of Architecture and
Construction*

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Demyanova Vaicntina Serafimovna,
Doctor of Science in Engineering, Professor,
Head of Engineering Ecology Department,
Honorary Scholar of Higher Professional
Education of the Russian Federation

Chumakova Olga Aleksandrovna,
postgraduate of Engineering Ecology Department

Gusev Aleksey Dmitrievich,
postgraduate student of Engineering Ecology
Department

РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ КАК СРЕДСТВО ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

V.S. Demyanova, O.A. Chumakova, A.D. Gusev

Рассмотрены вопросы снижения техногенной нагрузки на окружающую природную среду путем комплексного использования отходов добычи природных каменных материалов с последующей рекультивацией отработанных карьерных выработок.

Ключевые слова: отходы производства и потребления, рецикл отходов, вторичные материальные ресурсы, промышленные отходы, ресурсосберегающие технологии

RESOURCE-SAVING AS A MEANS OF ENVIRONMENT PROTECTION

V.S. Demyanova, O.A. Chumakova, A.D. Gusev

The problems of reducing anthropogenic impact on natural environment through the integrated use of waste extraction of natural stone materials, followed by reclamation of waste quarry workings are discussed.

Key words: waste of production and consumption, recycle waste, secondary material resources, industrial waste, resource-saving technologies

Экономическое развитие стран мира и рост народонаселения на протяжении столетий сопровождалось увеличением объемов отходов производства и потребления, а расширение видов человеческой деятельности приводило и приводит к появлению новых видов отходов. Как известно, функционирование любого предприятия сопровождается образованием отходов. Более 90 % образующихся отходов составляют нетоксичные отходы перерабатывающей и добывающей промышленности, а также промышленные отходы, относящиеся к III и IV классам опасности. Нередко эти отходы могут рассматриваться как технологичное и экономичное сырье в смежных областях промышленности, а их утилизация при условии строгого контроля соответствующих органов за соблюдением природоохранного законодательства может являться экологически целесообразной. По оценкам специалистов, в странах Европы в настоящее время вторичному использованию подлежит в среднем не более 50 % всех образующихся малотоксичных отходов. Несмотря на существование огромного количества разработанных технологий обезвреживания, регенерации ценных компонентов и утилизации отходов, в Российской Федерации в настоящее время количество возвра-

щаемых в рецикл отходов не превышает 37,8 %, а утилизации подлежит не более 8 % промышленных отходов.

Стратегическим направлением в сфере управления отходами является снижение количества образующихся отходов и максимальное использование их в виде вторичных материальных ресурсов. Сегодня проблема сокращения отходов также тесно связана с вопросами устойчивого экономического развития в условиях постоянно растущего спроса на сырье при одновременном сокращении доступных запасов и конечной исчерпаемости природных ресурсов [1]. Рациональное использование и воспроизводство природных ресурсов, охрана окружающей среды являются гарантией долгосрочного социально-экономического развития и формирования основы для развития будущих поколений. Не случайно во всем мире проявляется все большая заинтересованность в охране окружающей среды, обеспечении устойчивого развития стран и регионов. Это обусловлено глобальными нарушениями экологических условий и ухудшением свойств окружающей природной среды.

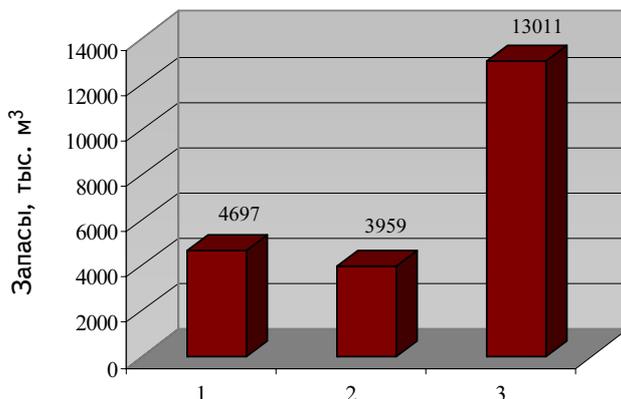
Значительный дефицит сырья ощущается в строительной индустрии – одном из самых материалоемких производств. Удельный вес сырья в строительной отрасли составляет свыше 50 %. Использование промышленных отходов позволяет сократить потребность строительной отрасли в сырьевых ресурсах до 40 %, на 10–30 % снизить затраты на изготовление строительных материалов по сравнению с производством их из природного сырья, а также снизить себестоимость продукции других отраслей на 8–10 % за счет уменьшения затрат на транспортировку и складирование отходов. По экспертным оценкам, общее количество отходов в РФ составляет 3,3 млрд. т в год, 90 % из них – отходы добычи и обогащения полезных ископаемых. При этом темп образования отходов опережает темп внедрения технологических решений по их утилизации.

Горные породы, состав которых зависит от условий их образования, имеются на всей территории страны. Объемы отвалов и хвостохранилищ горнодобывающего комплекса настолько велики, что появился термин «техногенные месторождения». Это свидетельствует о том, что данный вид отходов можно рассматривать в качестве источника вторичного сырья. Преимущества такого использования очевидны как с экологической, так и с научно-технической точки зрения. Нельзя не учитывать и тот факт, что источники нерудных полезных ископаемых относятся к невозобновляемым ресурсам [2].

Пензенская область располагает значительными запасами горных пород осадочного происхождения, пригодных для использования в виде естественных и искусственных материалов минерального и органического происхождения. Информационный поиск существующих в строительной индустрии технологий утилизации отходов горнодобывающей промышленности, прошедших стадию разработки и опытно-промышленного или промышленного внедрения, показал, что отходы горнопромышленного комплекса могут быть использованы в качестве перспективного и технологичного вторичного сырья для производства строительных материалов [3, 4, 5]. Совершенствование традиционных и внедрение новых технологий переработки и утилизации техногенных образований и отходов базируются на использовании интенсивных физических воздействий (удар, истирание, излом, измельчение и т.д.) и применении химически активных добавок, в комплексе обеспечивающих создание эффективных строительных материалов. В связи с этим одним из перспективных направлений использования отходов добычи стеновых камней месторождений песчаников Пензенской области является предлагаемое авторами производство комплексных органо-минеральных модификаторов, предназначенных для модификации различных строительных материалов, с последующим использованием для их хранения отработанных карьеров [6].

Баланс месторождений песчаников горнопромышленной зоны Пензенской области по различным категориям составляет 21667 тыс. м³, включая прогнозные ресурсы (рисунок) [7]. Образующиеся при этом отходы камнедробления целесообразно использовать в качестве составляющей цементного клинкера при его помоле совместно с

органическими модифицирующими добавками различного функционального назначения, в частности супер- и гиперсуперпластификаторами.



Баланс месторождений песчаников Пензенской области по категориям:
1 – A+B+C₁; 2 – C₂; 3 – прогнозные ресурсы

Измельченные породы песчаника как высокодисперсная фаза, с одной стороны, усиливают водоредуцирующее действие суперпластификаторов, а с другой – химически связывают гидратную известь в низкоосновные гидросиликаты, заполняющие капиллярные поры и в целом способствующие повышению плотности структуры, прочности и эксплуатационных свойств цементных композиций. Замена части клинкерной составляющей цемента является чрезвычайно важным экологическим и техническим направлением в цементной промышленности, поскольку снижение клинкерной составляющей цемента приводит к снижению эмиссии углекислого газа в атмосферу.

В соответствии с прогнозами на 2010 г. доля клинкера в цементе, выпускаемом в странах Западной Европы, уменьшится до 0,73 кг/кг цемента. За счет использования заменителей клинкера в мировой цементной промышленности доля клинкера снизится до 0,81 кг/кг цемента. Темпы роста мирового производства цемента превысят темпы роста производства клинкера [8]. Таким образом, цементная промышленность, являясь одним из крупнейших потребителей энергетических ресурсов, имеет большие потенциальные возможности для эффективной утилизации отходов камнедробления нерудных природных материалов.

Другой важной проблемой добычи полезных ископаемых открытым способом является образование большого количества карьеров, которые наносят значительный ущерб окружающей среде и нуждаются в рекультивации. К сожалению, отработанные карьеры нередко используются в качестве несанкционированных свалок. По данным государственного учета земель, площадь нарушенных земель в Российской Федерации составила более 1139,4 тыс. га; 61 % из них нарушен в результате разработки месторождений полезных ископаемых, их переработки или при проведении геологоразведочных работ. Инертные минеральные отходы камнедробления могут быть использованы в качестве рекультивационного материала, заполняющего выработанное пространство карьера. В качестве засыпки могут быть использованы отработанные формовочные и горелые земли (их количество, например, для Пензенского объединения ОАО «Тяжпромартур» достигает 34900 т/год).

Комплексное решение рециклинга отходов и безопасного размещения их в отработанных карьерах позволит минимизировать негативное воздействие на окружающую среду и решить ресурсосберегающие и природоохранные задачи. Однако вовлечение промышленных отходов во вторичное производство должно иметь эколого-гигиеническое обоснование и находиться под строгим контролем природоохранных органов за соблюдением выданных рекомендаций и разработанных технологических регламентов, в том числе при использовании их в качестве рекультивата отработанных карьеров.

Литература

1. Орлецкая, Л.В. Ценные вторичные ресурсы [Текст] / Л.В. Орлецкая // Рециклинг отходов. – 2006. – №6. – С. 3–4.
2. Лазуткин, А.В. Использование отсевов дробления – важный фактор экономического роста предприятий нерудной промышленности [Текст] / А.В. Лазуткин // Строительные материалы. – 2003. – № 11. – С. 6–7.
3. Бальзанников, М.И. Экологические аспекты производства строительных материалов из отходов промышленности [Текст] / М.И. Бальзанников, В.П. Петров // Современное состояние и перспективы развития строительного материаловедения: Восьмые академические чтения РААСН. – Самара, 2004. – С.47–50.
4. Демьянова, В.С. Снижение техногенной нагрузки на окружающую среду путем использования отходов горнопромышленного комплекса в промышленности строительных материалов [Текст] / В.С. Демьянова // Изв-я Самарского науч. центра Российской академии наук. – Самара. Изд-во Самарского науч. центра РАН, 2007. – С. 42–45
5. Буткевич, Г.Р. Переработка отсевов дробления и перспективные области применения материалов из отсевов [Текст] / Г.Р. Буткевич // Строительные материалы. – 2004. – № 1. – С. 50–51.
6. Демьянова, В.С. Комплексное использование промышленных отходов при получении дисперсно-армированных бетонов [Текст] / В.С. Демьянова // Экология и промышленность России. – 2008. – №1. – С 12–14.
7. Перминов, Б.Г. Сырьевая база строительных материалов Пензенской области [Текст] / Б.Г. Перминов. – Пенза: ПГАСА, 2003. – 124 с.
8. Кройчук, Л.А. Цементы с пониженным содержанием клинкера в мировой цементной промышленности [Текст] / Л.А. Кройчук // Строительные материалы. – 2006. – №9. – С 16–17.

Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Тараканов Олег Вячеславович,
доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой «Земельный и городской
кадастры», декан факультета «Управление
территориями».

E-mail: zigk@pguas.ru

Тараканова Екатерина Олеговна,
студент гр.ЭУС-51

*Penza State University of Architecture and
Construction*

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Tarakanov Oleg Vyacheslavovich,
Doctor of Science in Engineering,
Professor, Head of Land and Municipal
Cadastre Department, Dean of Land
Management Faculty.

E-mail: zigk@pguas.ru

Tarakanova Ekaterina Olegovna,
student (Construction Management speciality,
group 51)

ВЛИЯНИЕ УСКОРИТЕЛЕЙ ТВЕРДЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.В. Тараканов, Е.О. Тараканова

Рассмотрено влияние хлористых солей с различными катионами на процессы раннего структурообразования и фазовый состав продуктов гидратации цементных систем.

Ключевые слова: пластическая прочность, модифицирующие добавки, ускорители твердения, гидратация, цементные системы, структурообразование, комплексная добавка, силикатные фазы, сахароза

THE INFLUENCE HARDENING OF ACCELERANTS OF ON FORMATION OF INITIAL STRUCTURE OF CEMENT MATERIALS

O.V. Tarakanov, E.O. Tarakanova

The influence of carbo-hydrates additions and chlorous salts with different cations on the processes of early structure-formation and phase structure of products by cement systems hydration have been considered in this article.

Key words: plastic strength, modifying agents, hardeners, hydration, cement system, structure formation, complex additive, silicate phase, sucrose

Исследования влияния модифицирующих добавок на процессы начального структурообразования цементных композиций представляют значительный научный и практический интерес, т.к. позволяют проанализировать характер действия добавок на формирование коагуляционной и начальной кристаллизационной структуры, во многом определяющей последующие процессы твердения и свойства цементных материалов.

При использовании активирующих добавок, механизм действия которых на ранних стадиях обусловлен главным образом интенсивным образованием гидратов AFm- и AFt-фаз, анализ кинетики начального структурообразования позволяет не только назначать оптимальные дозировки активаторов, но и в определённом смысле управлять процессами схватывания и формирования ранней структурной прочности цементных систем.

Анализ технической литературы, касающейся исследований механизмов действия химических добавок, показал, что в цементных системах сложным образом проявляются химические, электростатические, адсорбционные и механические взаимодействия на различных стадиях гидратации и твердения вяжущих веществ [1, 2].

Вводя в систему активные ионы в виде добавок, возможно управлять не только реологическими свойствами, но и коллоидно-химическими процессами. Коагулирующим действием обладают ионы с противоположным зарядом по отношению к заряду поверхности частиц, причём их действие тем интенсивнее, чем выше валентность и больше радиус.

При введении трёхвалентных ионов выявляется способность более интенсивно снижать дзета-потенциал по сравнению с одновалентными, поэтому столь существенно разжижающее действие на цементные пасты солей, содержащих ионы Al^{3+} и Fe^{3+} .

В процессах формирования структуры и прочности цементных композиций активное участие принимают не только анионы добавок, вступающие с минералами вяжущего в реакции присоединения с образованием комплексных солей-гидратов, но и катионы. Они воздействуют на коллоидно-химические свойства дисперсии и на процессы кристаллизации и гидратообразования.

Гидратированные катионы, анионы и комплексные диполи взаимодействуют с мозаично заряженной поверхностью с образованием молекулярных слоев адсорбционной структурированной воды.

В начальный период гидратации цементных систем одновременно с растворением исходного вяжущего протекают процессы поверхностной и растворной гидратации, обменные химические реакции и реакции присоединения, а также образования зародышей кристаллизации. Поверхностная гидратация и осаждение субмикрочастиц кристаллов, выкристаллизовывающихся из растворов на частицах вяжущего и инертных материалах, приводят к образованию пористых гидратных пленок на поверхности макрочастиц и частичному экранированию гидратирующихся зерен. Прочность и проницаемость пленок определяется структурой и свойствами гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, а также двойных солей-гидратов, выкристаллизовывающихся из растворов в присутствии химических добавок.

Формирование пористых гидратных пленок на частицах C_3S и цемента подтверждено нашими электронно-микроскопическими исследованиями при увеличении до 7000 раз. Образование гидратной фазы происходит не только на поверхности частиц, но также в промежутках между ними, пустотах и порах цементного камня. Идентификация гидросиликатов и гидроалюминатов кальция в структуре гидратированного цемента достаточно сложна, однако на электронных фотографиях гидратированного C_3S отчетливо просматриваются слоистые гидросиликаты, имеющие чешуйчатое или листообразное строение, а также кристаллы портландита и этtringита.

Наступление индукционного периода, по мнению многих авторов, обусловлено образованием экранирующих пленок неоднородного состава на частицах вяжущего. Дальнейшая гидратация может происходить, очевидно, за счет поверхностной и межслоевой воды в образовавшихся гидратах.

Рассматривая процессы гидратации вяжущих в присутствии добавок, следует отметить, что ослабление и разрыв связей в структуре безводных минералов цемента происходят не только за счет образования водородных связей, но также вследствие поверхностного ион-дипольного взаимодействия минерала с комплексными макродиполями и гидратированными ионами.

Действие добавок зависит от радиуса катиона и его электронного строения. Крупные катионы Ca^{2+} внедряются в тетраэдрические пустоты силикатов и, находясь на близком расстоянии от атомов кислорода, образуют октаэдры $[CaO_6]^{10-}$, которые связывают кремнекислородные тетраэдры в гидросиликаты кальция. Меньшим влиянием обладают малые по размеру катионы, например катионы Mg^{2+} .

Учитывая неустойчивую структуру кремнекислородных мотивов, возможность миграции атомов кремния в соседние тетраэдрические пустоты и возможность приспособления кремнекислородных радикалов к основному мотиву кристаллической структуры, можно сделать предположение, что кремнекислородные радикалы предрасположены к захвату катионов и анионов из растворов при гидратации с образованием слоистых и ленточных гидросиликатов сложного состава.

Рассматривая процессы гидратации и твердения вяжущих веществ с модифицирующими добавками, следует отметить, что существенная роль в формировании структуры и прочности цементных композиций принадлежит обменным химическим реакциям и реакциям присоединения, протекающим с образованием основных солей и сложных по составу солей-гидратов. Продукты химических реакций, являясь структурными элементами, могут также осаждаться на гидратирующихся зернах вяжущего, создавая (усиливая) экранирующий эффект. Алюминатные и алюмоферритовые фазы являются наиболее активными в этом отношении составляющими портландцементного клинкера.

Характер действия добавок различных классов и особенно ускорителей твердения на процессы начального структурообразования может быть достаточно наглядно проанализирован по кинетике изменения пластической прочности цементной системы, позволяющей установить особенности влияния добавок на стадиях коагуляционного и коагуляционно-кристаллизационного периодов.

Процессы гидратации и твердения вяжущих, особенно полиминеральных (таких как цемент), зависящие от температурно-влажностных условий и множества других факторов, ещё более осложняются в присутствии химических добавок, поскольку, начиная с момента затворения вяжущих водой, они оказывают (даже при незначительных дозировках) вполне определенное влияние на кинетику растворения, коллоидно-химические процессы и кристаллизацию гидратов. Сложность оценки механизма действия добавок заключается ещё и в том, что состав современных портландцементов достаточно неоднороден и, как показывают исследования, в большинстве случаев эффект, достигаемый при использовании той или иной добавки в относительно чистых системах (например клинкерных минералах), не может быть в равной степени получен в системах на основе полиминеральных вяжущих. Тем не менее, для многих видов и классов добавок установлен в определенных границах дозировок механизм их влияния на силикатные и алюминатные фазы, и предложены критерии оценки их эффективности для цементов различного химико-минералогического состава.

Оценка влияния добавок на формирование первичной структуры цементных композиций проводилась по изменению пластической прочности P_T цементно-песчаных растворов состава 1:2, В/Ц = 0,5–0,55, твердеющих в нормальных условиях за 36–48 ч. Основной задачей исследований являлось определение влияния добавок на образование первичного гидроалюминатного каркаса, поскольку этот этап формирования структуры является весьма важным при изучении механизмов действия добавок на гидратацию и твердение цементных материалов. Известно, что при взаимодействии добавок с минералами портландцементного клинкера образуется ряд новых соединений. В основном это двойные и комплексные соли-гидраты и гидроксисоли [1]. Последние могут образовываться при наличии в системе соединений, поставляющих гидроксид кальция, и, очевидно, при достаточном количестве добавки.

Оценка влияния добавок на формирование первичного каркаса цементных композиций имеет особое значение при использовании некоторых ускорителей твердения при повышенных дозировках в качестве противоморозных. Известно достаточно случаев, когда добавки, являющиеся эффективными ускорителями твердения при использовании их в небольших количествах, приводят к совершенно противоположному эффекту при увеличении дозировок.

Исследования влияния ускорителей твердения на раннее структурообразование цементно-песчаных композиций проводились с использованием как индивидуальных добавок, так и комплексных (на основе замедлителей твердения – углеводов в смеси с электролитами).

Известно, что углеводы, как моно-, так и дисахариды, являются эффективными замедлителями твердения силикатных фаз цемента. Характер замедляющего влияния углеводов на твердение силикатных фаз цемента в основном зависит от количества добавки. Например, в наших исследованиях кинетики твердения C_3S с добавками сахарозы и глюкозы увеличение дозировки с 0,2 до 0,5% от массы вяжущего приводит к сильнейшему замедлению процесса твердения.

Таким образом, используя углеводы в составе комплексных добавок в количестве до 0,5–0,7%, на ранних этапах твердения можно исключить участие силикатных фаз в формировании структурной прочности и оценить влияние добавок-электролитов на образование первичного алюминатного каркаса цементных композиций. В качестве замедлителя твердения была использована сахароза (дисахарид), поскольку в присутствии этой добавки происходит сильное замедление процессов гидратации силикатных фаз и в меньшей степени, по сравнению с моносахаридами (глюкозой, рамнозой, фруктозой и др.), проявляется ускоряющее действие в отношении алюминатных фаз.

Анализ результатов кинетики нарастания пластической прочности P_T составов, приготовленных на основе старооскольского ПЦ400 Д0 с добавками сахарозы и хлористых солей (рис. 1, 2), показал, что из добавок, содержащих однозарядные ионы, наибольшей эффективностью обладает хлорид калия, а в случае добавок, содержащих катионы с зарядом +2, – хлористый кальций. При увеличении дозировок с 2 до 5% от массы вяжущего практически для всех добавок отмечается незначительное увеличение P_T , а характер их действия остается неизменным. В целом при использовании небольших дозировок добавок по эффективности действия на раннее структурообразование их можно расположить в такой последовательности: CaCl_2 , KCl , NaCl , MgCl_2 .

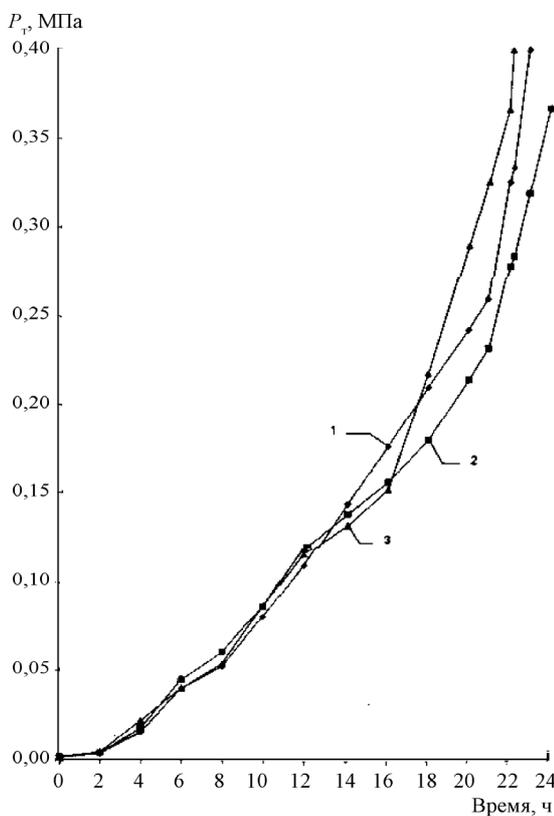


Рис. 1. Изменение пластической прочности цементно-песчаного раствора (1:2, В/Ц = 0,53), приготовленного на основе старооскольского ПЦ 400 Д0:
1 – с добавкой сахарозы (0,7%);
2 – с добавкой сахарозы + NaCl (0,7% + 2%);
3 – с добавкой сахарозы + KCl (0,7% + 2%)

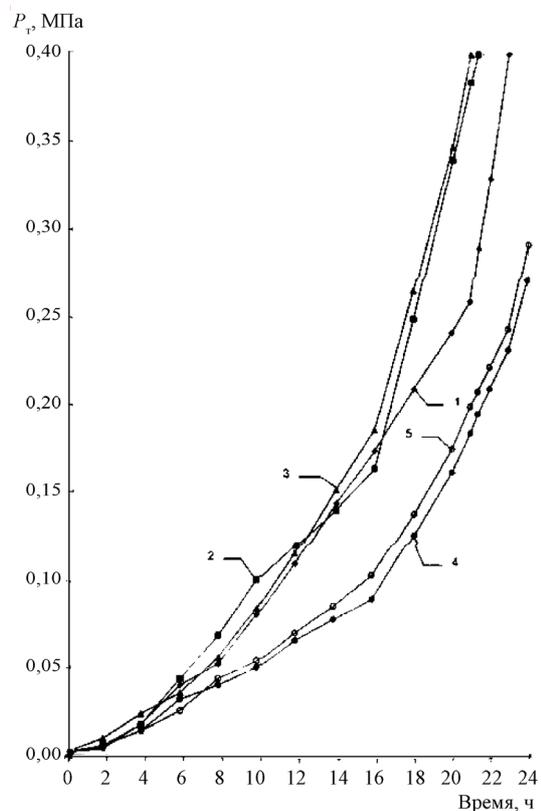


Рис. 2. Изменение пластической прочности цементно-песчаного раствора (1:2, В/Ц = 0,53), приготовленного на основе старооскольского ПЦ 400 Д0:
1 – с добавкой сахарозы (0,7%);
2 – с добавкой сахарозы + CaCl_2 (0,7% + 2%);
3 – с добавкой сахарозы + CaCl_2 (0,7% + 5%);
4 – с добавкой сахарозы + MgCl_2 (0,7% + 2%);
5 – с добавкой сахарозы + MgCl_2 (0,7% + 5%)

Дальнейшее увеличение содержания добавок в смеси приводит к замедлению процессов структурообразования, причем в большей степени это характерно для

добавки NaCl (рис. 3). Одной из причин, объясняющих подобное явление, может быть формирование на зернах вяжущего экранирующих плёнок из метастабильных гидроалюминатов и, возможно, гидрохлоралюминатов кальция, препятствующих на определенное время дальнейшей гидратации. Это характерно для обеих добавок при увеличении их количества с 5 до 7%. С другой стороны, замедляющее действие в большей степени проявляется для хлорида натрия и вполне очевидно, что накапливающиеся в поровой жидкости щелочи (вследствие возможной обменной реакции) могут оказывать влияние не только на экранирующую способность гидратов, но и на гидратацию силикатных фаз цемента, угнетая эти процессы вследствие присутствия одноименных гидроксидных ионов, снижающих растворимость извести и алита. Снижение интенсивности линий извести (в период до 28 сут) и C–S–H (в ранние сроки) в цементном камне с добавкой NaCl, по сравнению с составом, содержащим хлорид кальция, отмечается в рентгенофазовых исследованиях, выполненных на дифрактометре «ДРОН-3М» в интервале брегговских 5–80°.

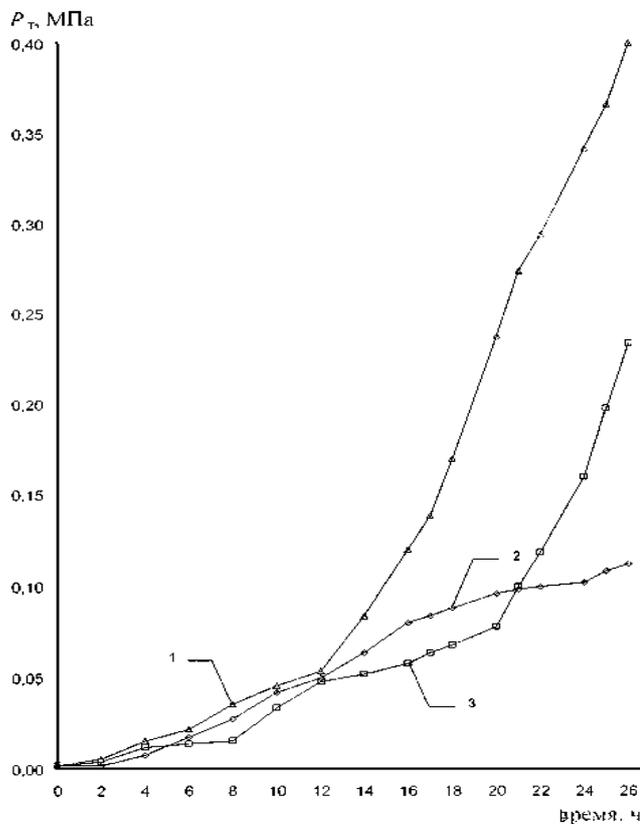
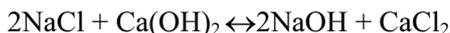


Рис. 3. Изменение пластической прочности цементно-песчаного раствора (1:2. В/Ц = 0,53), приготовленного на основе старооскольского ПЦ 400 Д0:
 1 – с добавкой сахарозы (0,7%); 2 – с добавкой сахарозы + NaCl (0,7% + 7%);
 3 – с добавкой сахарозы + CaCl₂ (0,7% + 7%)

По характеру влияния на кинетику структурообразования хлорид калия занимает промежуточное положение между хлоридом кальция и хлоридом натрия. Хлористый магний при повышенных дозировках в смеси с сахарозой после некоторого индукционного периода не приводит к последующему резкому увеличению пластической прочности. Возможно, это связано с экранированием поверхности исходного вяжущего кристаллами Mg(OH)₂, осаждающимися в системе в присутствии MgCl₂. Однако следует иметь в виду, что подобный механизм действия добавки MgCl₂, очевидно, не будет являться определяющим, поскольку изобарный потенциал образования Ca(OH)₂ из элементов (-214,33 ккал/моль) значительно меньше изобарного потенциала Mg(OH)₂ (-199,27 ккал/моль).

Таким образом, для всех исследованных добавок хлористых солей увеличение их содержания в смеси (в данном случае свыше 5% от массы вяжущего) приводит к замедлению процессов структурообразования и появлению некоторого индукционного периода. Это объясняется тем, что при повышенных дозировках добавок формирование и стабилизация на частицах вяжущего гидроалюминатов кальция AFm-фазы, а также двойных солей-гидратов [1] приводит к временному замедлению процесса гидратации.

Анализ результатов исследований кинетики раннего структурообразования цементных композиций с добавками NaCl и KCl в диапазоне дозировок от 1 до 7%, а также фазового состава продуктов гидратации цементного камня показал, что механизм образования двойных солей и оксихлоридов в присутствии хлорида натрия вследствие протекания обменной реакции по схеме



с последующим образованием гидрохлорида кальция $3\text{CaO}-\text{CaCl}_2-15\text{H}_2\text{O}$ не может быть принят в качестве основного, поскольку в присутствии хлорида натрия даже при повышенных дозировках не наблюдается резкого ускорения схватывания цементных растворов, как это отмечается для составов с добавкой CaCl_2 . Очевидно, что хлорид кальция в чистом виде в результате обменной реакции в цементной суспензии образоваться не может. Различный характер влияния добавок может быть связан с тем, что в гетерогенной системе цементного вяжущего ионы Ca^{2+} и Na^+ , а также, возможно, и ионы Cl^- , оказывают различное поляризующее влияние на деформацию и разрыв связей в структуре безводных минералов цемента в процессе гидратации и на последующее формирование гидросиликатов и гидроалюминатов кальция.

Следует отметить, что для некоторых видов алюминатных цементов при увеличении количества CaCl_2 в смеси до 7%, в отличие от составов с хлоридом натрия, не отмечается снижения кинетики структурообразования. Это характерно не только для комплексных добавок на основе сахарозы и электролита, но также для составов с суперпластификатором С-3. Отметим, что в присутствии С-3 хлористые соли и особенно CaCl_2 в большей степени, чем в присутствии сахарозы, приводят к ускорению структурообразования; наиболее заметно это проявляется в составах с повышенным (5–7%) содержанием хлоридов.

Анализ рентгенограмм C_4AF с добавками CaCl_2 и NaCl показал, что при дозировках 1% для образцов с хлоридом кальция характерно значительное увеличение интенсивности линий C_3AH_6 (5,14; 4,45; 3,37; 3,15; 2,82; 2,30; 2,04; 1,68 Å). В присутствии хлорида натрия интенсивность этих отражений несколько меньше, чем с добавкой CaCl_2 , но выше, чем в контрольном составе. Таким образом, если связывать раннее схватывание с образованием метастабильных гидроалюминатов кальция, переходящих в последующем в C_3AH_6 , то большее ускорение начального структурообразования алюминатных цементов в присутствии добавки CaCl_2 по сравнению с NaCl вполне объяснимо.

Однако, как показали рентгенофазовые исследования продуктов гидратации C_4AF с добавками CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl, KCl в количестве 1%, интенсивность линий C_3AH_6 в большей степени возрастает в присутствии добавки MgCl_2 , чем CaCl_2 , но резкого ускорения схватывания цементных систем в ранние сроки с добавкой MgCl_2 как при обычных, так и при повышенных дозировках для большинства исследованных цементов не наблюдалось. Очевидно, что ускорение схватывания цементных систем с добавками хлористых солей не может быть объяснено интенсивным образованием фазы C_3AH_6 . Возможным механизмом ускорения схватывания является образование в системе в присутствии добавок большего количества гидроалюминатов кальция C_4AH_{19} и C_4AH_{13} , о чем свидетельствуют также меньшие значения изобарного потенциала по сравнению с реакциями образования C_3AH_6 и C_2AH_8 .

При увеличении дозировок до 5% на рентгенограммах C_4AF с хлоридом кальция практически исчезают линии C_3AH_6 (они встречаются только эпизодически) и возрастает количество отражений C_4AH_{13} (2,88; 2,79; 2,68 Å), C_2AH_8 (5,36; 5,24 Å) и

САН_{10} (7,16; 2,55; 2,18 Å). Значительно увеличивается также интенсивность линий извести (2,63; 1,93; 1,79 Å).

Рентгенофазовые исследования показали, что для образцов $\text{С}_4\text{AF}$ с добавкой 5% NaCl , как и для контрольного образца, характерно стабильное присутствие фазы $\text{С}_3\text{АН}_6$, однако интенсивность этих линий значительно ниже, чем на рентгенограмме $\text{С}_4\text{AF}$ без добавки. Кроме того, интенсивность линий СН резко снижается по сравнению с образцом с добавкой 5% CaCl_2 . По нашему мнению, одной из основных причин ускорения раннего схватывания алюминатных цементов при повышенных дозировках хлорида кальция являются не только интенсивные образования метастабильных гидроалюминатов кальция, но также их стабилизация в последующий период твердения. Структура, состоящая главным образом из гексагональных гидроалюминатов кальция и кристаллов САН_{10} , имеющих форму гексагональных призм, в целом является более прочной, чем структура, в которой присутствует значительное количество кубических кристаллов $\text{С}_3\text{АН}_6$.

Известно, что кристаллы порландита, появляющиеся в начальный период гидратации $\text{С}_4\text{AF}$ и тем более $\text{С}_3\text{S}$ и цемента в виде анизотропных зерен, быстро вырастают в монокристаллы, образующие сростки пластинчатых кристаллов. Размер кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зависит от времени гидратации и имеет максимальную величину от 50 до 300 мкм. Гидроксид кальция осаждается как на поверхности частиц, так и между частицами и в порах и, в зависимости от пересыщения, кристаллизуется в виде гексагональных пластинок или шестигранных призм. Таким образом, мелкодисперсные кристаллы извести, образующиеся в большем количестве в присутствии хлорида кальция, чем в присутствии хлорида натрия при гидратации $\text{С}_3\text{S}$, $\text{С}_4\text{AF}$ и цемента (это подтверждено нашими исследованиями), на раннем этапе твердения способствуют формированию большей структурной прочности цементных композиций.

Анализ кинетики твердения $\text{С}_4\text{AF}$ с добавками хлористых солей показал, что при дозировках до 1% для большинства из них характерно снижение прочности в ранний период твердения с последующим ее увеличением. Подобное явление связано с процессами перекристаллизации гексагональных гидроалюминатов кальция в кубические с выделением значительного количества воды и повышением пористости материала. Поскольку снижение прочности, обусловленное процессами перекристаллизации, в большей степени характерно именно для составов с добавкой MgCl_2 , в присутствии которой на рентгенограммах зафиксированы самые высокие значения интенсивности линий $\text{С}_3\text{АН}_6$, следует отметить, что перекристаллизация гексагональных гидроалюминатов кальция в кубические при гидратации $\text{С}_4\text{AF}$ в присутствии хлористых солей имеет место. Поэтому механизм действия добавок хлоридов может быть связан не только с увеличением количества образующихся метастабильных гидроалюминатов кальция, что приводит к ускорению схватывания, но и с их влиянием на стабилизацию этих гидратов и процессы дальнейшей перекристаллизации. Как показали рентгенофазовые исследования и анализ кинетики твердения $\text{С}_4\text{AF}$, в присутствии повышенного количества хлорида кальция в системе стабильно присутствуют гидратные фазы $\text{С}_4\text{АН}_{19}$, $\text{С}_4\text{АН}_{13}$, $\text{С}_2\text{АН}_8$ и САН_{10} , в то время как состав продуктов гидратации $\text{С}_4\text{AF}$ с добавкой 5% NaCl представлен в большей степени кубическими гидроалюминатами $\text{С}_3\text{АН}_6$. Этим, очевидно, и можно объяснить меньшую структурную прочность цементных составов с добавкой NaCl по сравнению с составами, содержащими хлорид кальция.

Механизм различного ускоряющего влияния повышенного количества добавок CaCl_2 и NaCl , очевидно, связан с тем, что в присутствии хлорида натрия, во-первых, происходит образование меньшего количества гидроалюминатов кальция, а во-вторых (хотя это и не является основным фактором), вследствие образования меньшего количества гидрохлоралюминатов кальция, как это утверждают многие авторы.

Анализ кинетики твердения $\text{С}_4\text{AF}$ с добавками CaCl_2 и NaCl при обычных (1%) и повышенных (5%) дозировках (см. таблицу) показал, что прочность образцов с добавкой 1% CaCl_2 значительно возрастает и, в отличие от контрольного состава, не снижается в период до 7 сут. При увеличении количества добавки до 5% происходит рез-

кое повышение прочности, которое, очевидно, не может быть объяснено увеличением в системе гидрохлоралюминатов кальция, поскольку на рентгенограммах C_4AF с добавкой 5% $CaCl_2$ отмечена лишь одна линия, характерная для ГХАК-1 (3,94 Å), интенсивность которой весьма незначительна. Если предположить, что линии 2,37 и 2,15 Å можно отнести к фазе ГХАК-1 (2,35 и 2,15 Å), а не к фазе CAH_{10} (2,36 и 2,18 Å), то следует учесть, что их интенсивность также невелика. Таким образом, повышение прочности C_4AF с добавкой 5% $CaCl_2$ может быть объяснено в основном ограничением в системе кубических гидроалюминатов кальция, которые характеризуются многочисленными термодинамически неустойчивыми контактами, придающими структуре цементного камня сравнительно низкую прочность даже при высокой степени гидратации исходного вяжущего.

Влияние добавок $CaCl_2$ и $NaCl$ на прочность C_4AF

Состав	Количество добавки, % от массы вяжущего	Прочность, МПа, через (сут)					
		1	3	7	14	28	60
C_4AF В/Т = 0,5 без добавки	-	10,1	11,1	8,5	7,4	7,5	8,0
с добавкой $CaCl_2$	1	$\frac{12,1}{119}$	$\frac{16,6}{149}$	$\frac{19,1}{224}$	$\frac{19,9}{269}$	$\frac{22,6}{301}$	$\frac{21,3}{266}$
— “ —	5	$\frac{18,8}{186}$	$\frac{20,3}{183}$	$\frac{25,9}{304}$	$\frac{29,3}{396}$	$\frac{31,9}{425}$	$\frac{33,2}{415}$
с добавкой $NaCl$	1	$\frac{6,8}{67}$	$\frac{12,6}{113}$	$\frac{11,2}{132}$	$\frac{13,3}{179}$	$\frac{13,7}{183}$	$\frac{14,6}{183}$
— “ —	5	$\frac{5,6}{55}$	$\frac{8,0}{72}$	$\frac{10,0}{118}$	$\frac{10,9}{147}$	$\frac{15,9}{212}$	$\frac{16,6}{208}$

Снижение поздней прочности цементных материалов с добавкой хлорида кальция (особенно при повышенных дозировках), отмечаемое в некоторых исследованиях, может быть связано с тем, что процесс перекристаллизации метастабильных гидроалюминатов кальция в C_3AH_6 может произойти в более поздний период, вызывая разуплотнение гидроалюминатной структуры цементного камня.

Прочность образцов C_4AF с добавкой 1% $NaCl$ повышается в целом в меньшей степени, чем с добавкой 1% $CaCl_2$. Однако при увеличении дозировки до 5% в ранний период твердения (до 7 сут) отмечается ее снижение по сравнению с составом с добавкой 1% $NaCl$, а также с контрольным (до 3 сут), и лишь после 14 сут прочность образцов, содержащих 5% хлорида натрия, приближается к прочности составов с 1% добавки и в дальнейшем, начиная с 28 сут, превышает ее. Проведенные исследования показали, что в присутствии повышенного количества добавки $NaCl$ не происходит повышения прочности C_4AF на раннем этапе твердения. Вполне очевидно, что и ранняя структурная прочность цементных композиций с повышенным содержанием хлорида натрия должна снижаться – и это также подтверждается нашими исследованиями – для большинства цементов.

Рентгенофазовые исследования показали, что в образцах цементного камня, в отличие от образцов C_4AF , в присутствии хлористых солей не отмечается заметного увеличения интенсивностей фазы C_3AH_6 . Однако возрастание интенсивности линий CAH_{10} , фиксируемое через 7 сут, свидетельствует о том, что, возможно, эта фаза на раннем этапе выполняет определенную армирующую функцию и способствует упрочнению общего алюминатного каркаса. По нашему мнению, одной из причин упрочнения начальной структуры цементных материалов в присутствии повышенных дозировок хлористого кальция, в отличие от составов с хлоридом калия и особенно с хлоридом натрия, является присутствие в системе большего количества извести, что

является необходимым условием устойчивого состояния этtringита и моногидросульфата алюмината кальция (ГСАК-1). Таким образом, хлорид кальция, а также другие хлористые соли (только в меньшей степени), кроме прямого участия в формировании алюминатного каркаса (вследствие активации процессов образования гидроалюминатов кальция), могут оказывать косвенное влияние на кинетику начального структурообразования цементов за счет повышения в присутствии хлоридов степени гидролиза силикатных фаз и увеличения количества извести в системе, ответственной за стабильное состояние этtringита и ГСАК-1. Последние, как впрочем и кристаллы $САН_{10}$, армируют и упрочняют структуру.

Выполненные исследования показали, что характер влияния ускоряющих добавок на формирование первичного алюминатного каркаса цементных композиций при обычных и повышенных дозировках в значительной степени зависит от состава вяжущего. Механизм их действия в большей степени определяется влиянием на состав, скорость образования и изменение соотношения гидроалюминатов в твердеющей системе и в меньшей степени связан с образованием двойных солей-гидратов. Для большинства исследованных цементов повышенные дозировки добавок (5–7% от массы вяжущего) приводят к снижению ранней структурной прочности гидроалюминатного каркаса цементных систем.

Полученные результаты имеют важное практическое значение при проектировании составов цементных материалов с ускорителями твердения, а также при оценке влияния добавок на процессы схватывания и твердения растворов и бетонов с повышенными дозировками добавок при зимнем бетонировании.

Литература

1. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон. [Текст] / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.
2. Тейлор, Х.Ф. Химия цементов. [Текст] / Х.В. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 529 с.
3. Тараканов, О.В. Бетоны с модифицированными добавками на основе вторичного сырья [Текст] / О.В. Тараканов. – Пенза: ПГУАС, 2004. – 564 с.

СТРОИТЕЛЬНЫЕ КОНСТРУКЦИИ, ЗДАНИЯ И СООРУЖЕНИЯ

BUILDING STRUCTURES, BUILDINGS AND CONSTRUCTIONS

УДК 69.059.38:332.012.23

*Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства*

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Кузин Николай Яковлевич,
кандидат технических наук, профессор,
зав. кафедрой «Экспертиза и управление
недвижимостью»

Исаев Виталий Владимирович,
студент 5 курса ЭУН-52

*Penza State University of Architecture and
Construction*

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Kuzin Nikolay Yakovlevich,
Candidate of Science in Engineering, Profes-
sor. Head of Expert Examination and Real
Estate Management Department

Isaev Vitaliy Vladimirovich,
student (Real Estate Management Speciality,
group 52)

РЕКОНСТРУКЦИЯ, ТЕХНИЧЕСКОЕ ПЕРЕВООРУЖЕНИЕ МАЛОМОШНЫХ ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЦЕХОВ И ИХ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ РАЗВИТИЯ БИЗНЕСА

Н.Я. Кузин, В.В. Исаев

Рассматривается возможность и экономическая целесообразность реконструкции и технического перевооружения маломощных цехов по переработке сельскохозяйственной продукции на примере исследования Рошинского колбасного цеха, расположенного в Сердобском районе Пензенской области.

Ключевые слова: переработка сельхозпродукции, реконструкция, техническое перевооружение, оценка бизнеса

RECONSTRUCTION, MODERNISATION OF SMALL-SIZE PROCESSING SHOPS AND THEIR BUSINESS DEVELOPMENT ABILITY

N.Y. Kuzin, V.V. Isaev

We consider the possibility and economic feasibility of reconstruction and modernisation of shops for agricultural product processing on the example of Roshchinsky sausage-mobing shop, in the Penza region.

Key words: processing agricultural product, reconstruction, modernisation, a business estimation

Одной из важнейших проблем страны и Пензенской области в частности является переработка сельскохозяйственной продукции в цехах малой мощности, организованных в крестьянско-фермерских хозяйствах и совхозах. Развитие малых перерабатывающих цехов решает ряд немаловажных проблем, в частности, обеспечения продуктами не только городского, но и сельского населения. Реконструкция этих цехов (построенных ещё при социализме) значительно дешевле, чем строительство новых, и вводятся они в строй быстрее, чем мощности на новых предприятиях. Это привлекает руководителей крестьянско-фермерских хозяйств, совхозов и заставляет изыскивать возможности совершенствования уже существующих малых предприятий. Необходимость реконструкции и развития малых цехов затрагивает проблемы технического перевооружения, рационального использования сырья при переработке, соблюдения технологических, санитарно-гигиенических и ветеринарных норм, а также подготовки кадров.

В Федеральной программе развития АПК России особое место отводится стабилизации, а затем и развитию его перерабатывающей отрасли – молочной и мясной промышленности.

На основе мирового опыта предполагается вывести отрасль на качественно новый уровень, обеспечивающий восстановление объемов вырабатываемой продукции, повышение ее качества, существенное увеличение ассортимента.

В Пензенской области активно работает «Программа развития и поддержки малого предпринимательства», которую всемерно поддерживает губернатор В.К. Бочкарев. Она направлена на снятие излишних административных барьеров в деятельности малого бизнеса, разработку финансово-кредитных механизмов его поддержки. В сельских районах области созданы и постепенно активизируют деятельность Агентства поддержки предпринимательства, которые должны стать связующим звеном между предпринимателями, органами власти, банковскими структурами в вопросах развития бизнеса.

В нашей области в основном производят фуражное зерно, которое позволяет развивать животноводство и требует строительства предприятий для мясопереработки. По неполным данным, в крестьянско-фермерских хозяйствах и совхозах Пензенской области существуют более 20 действующих колбасных цехов. В этих цехах предложения, направленные на улучшение качества продукции, выполняются быстрее, поскольку восстановление производства требует меньше затрат. По техническому оснащению эти цехи мало отличаются от промышленных. Современное технологическое оборудование, его компоновка позволяют вести технологический процесс в соответствии с требованиями времени и стабильно выпускать продукцию хорошего качества. Жизнь доказывает, что небольшие цехи способны конкурировать с крупными мясокомбинатами.

Расширение ассортимента на основе рационального использования сырья – сегодня это главная задача производственной деятельности любого колбасного цеха.

Для решения поставленных задач необходимо не только осуществить техническое перевооружение мясокомбинатов, но и повысить технологический уровень оборудования, выпускаемого для перерабатывающих предприятий малой и средней мощности.

Развитие техники в таком направлении вызывает закономерное повышение требований к обслуживающему персоналу и инженерной службе перерабатывающих предприятий. Сегодня уже недостаточно простого знания устройства технологического оборудования и умения поддерживать его в рабочем состоянии. Необходимы знания закономерностей изменения функционально-технических свойств сырья на всех стадиях его переработки в зависимости от режимов работы машин и аппаратов, а также умения настраивать и контролировать параметры оборудования для обеспечения этих режимов. Это позволит повысить производительность труда и создать новые рабочие места.

С позиции оценки бизнеса проведем анализ финансового состояния одного из малых мясоперерабатывающих предприятий, которое находится в Пензенской области, Сердобском районе, с. Рошине. Положительные результаты расчетов позволят привлечь инвестиции, повысить эффективность работы предприятия.

Первый этап исследования Рошинского мясоперерабатывающего цеха – финансовый анализ. Анализ финансового состояния компании играет важную роль в процессе оценки бизнеса. Цель проведения анализа – выявление тенденции развития компании в прошлом, оценка ее сегодняшнего положения, обоснование ее развития в будущем, определение степени ее деловых и финансовых рисков.

Определение финансового состояния компании на конкретную дату позволяет выявить, насколько правильно компания управляла финансовыми ресурсами в прошедший период: как она использовала имущество, какова структура этого имущества; насколько рационально она сочетала собственные и заемные источники; насколько эффективно использовала собственный капитал; какова отдача производственного потенциала; нормальны ли отношения с дебиторами, кредиторами, бюджетом, акционерами и т.д.

Анализ финансового состояния компании показал, что предприятие относится к первому классу. Это значит, что финансовое состояние организации имеет абсолютную финансовую устойчивость и платёжеспособность, позволяет быть уверенным в своевременном выполнении обязательств в соответствии с договорами. Класс предприятия выявлен с помощью интегрального анализа ликвидности и финансовой устойчивости (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Финансовый анализ предприятия

Показатели финансового состояния	2005		2006		2007		2008	
	Фактическое значение	Кол-во баллов						
Коэффициент абсолютной ликвидности L2	0,61	20	0,55	20	0,50	20	0,43	20
Коэффициент быстрой ликвидности L3	1,47	18	1,62	18	1,82	18	2,03	18
Коэффициент текущей ликвидности L4	2,72	16,5	2,73	16,5	3,17	16,5	3,38	16,5
Коэффициент обеспеченности собственными источниками финансирования U7	0,66	17	0,70	17	0,74	17	0,79	17
Коэффициент автономии U3	0,49	15	0,48	15	0,54	15	0,56	15
Коэффициент независимости в части формирования запасов U8	1,07	13,5	1,19	13,5	1,26	13,5	1,39	13,5
Итого		100		100		100		100

Второй этап исследования – оценка бизнеса. Капитал предприятия оценивался с помощью трех подходов.

1. *Затратный подход*. Капитал предприятия оценивался методом чистых активов, рассматривающим стоимость предприятия с точки зрения его активов и обязательств.

Рыночная стоимость предприятия определяется как: *нематериальные активы + основные средства + незавершенное строительство + доходные вложения в материальные ценности + долгосрочные финансовые вложения + прочие внеоборотные активы + запасы + НДС по приобретенным ценностям + дебиторская задолженность (долгосрочная) + дебиторская задолженность (краткосрочная) – задолженность участников (учредителей) по взносам в уставной капитал + краткосрочные финансовые вложения – собственные акции, выкупленные у акционеров + денежные средства + прочие оборотные активы – долгосрочные обязательства – краткосрочные займы и кредиты – кредиторская задолженность – задолженность*

участникам (учредителям) по выплате доходов – резервы предстоящих расходов – прочие краткосрочные обязательства.

Рыночная стоимость Роцинского колбасного цеха, определенная с использованием затратного подхода, составила 1 300 000 руб.

2. *Сравнительный подход.* Капитал предприятия оценивался методом компании-аналога (рынка капитала). Преимущество данного метода заключается в использовании фактической информации о предприятиях-аналогах, а не прогнозных данных, имеющих известную неопределенность.

В данном подходе используются следующие мультипликаторы: *цена/прибыль до уплаты процентов; цена/прибыль до налогообложения; цена/чистая прибыль; цена/денежный поток; цена/денежный поток до уплаты процентов* (использованы финансовые отчеты компаний: ЗАО «Микояновский м/к»; ОАО «Протвинский М/к»; ОАО «М/к «Ульяновский»; ОАО «Сызранский м/к»; ОАО «Кировский м/к»; ОАО «М/к "Пензенский»; ОАО «М/к Омский»).

Полученные мультипликаторы применяются при определении обоснованной (но не отражаемой фондовым рынком) рыночной стоимости оцениваемого предприятия. Данная стоимость (оценка собственного капитала предприятия) определяется умножением мультипликатора, полученного по компании-аналогу, на соответствующий показатель оцениваемого предприятия.

Рыночная стоимость Роцинского колбасного цеха, определенная с использованием сравнительного подхода, составила 1 300 000 руб.

3. *Доходный подход.* Капитал предприятия оценивался методом дисконтированных денежных потоков. В основе данного метода лежит попытка определить стоимость компании (бизнеса) непосредственно из стоимости различных видов доходов, которые могут получить инвесторы, вкладывающие средства в эту компанию. Рыночная стоимость рассчитывается как: *чистая прибыль + амортизационные отчисления – инвестиции в основные средства (капитальные вложения) – (+) прирост (падение) собственного оборотного капитала + (-) прирост (падение) долгосрочной задолженности = денежный поток.*

При использовании доходного подхода рыночная стоимость Роцинского колбасного цеха составила 1 520 000 руб.

Итоговая рыночная стоимость или согласование результатов расчета производится с использованием метода анализа иерархий (МАИ).

Для каждого критерия определяется весомость показателя по формуле

$$W_{ij} = (Pa_{ij}) / n ,$$

где a_{ij} – важность критерия (индекса).

Вычисление весовых коэффициентов производится по следующим этапам: выявляются приоритеты в критериях; сравниваются результаты, полученные тремя подходами, по каждому критерию.

В результате выполненных согласований стоимость Роцинского колбасного цеха составила 1 310 000 рублей.

Третий этап исследования – это расчет стоимостных показателей целесообразности инвестиций методами рыночной оценки стоимости.

Рассмотрим несколько вариантов финансирования.

1-й вариант — покупка оборудования за счет собственных средств.

При покупке имущества за счет собственных средств у предприятия отсутствуют кредитные взаимоотношения с банком. Отток денежных средств равен размеру стоимости оборудования. На него будет начисляться амортизация. Амортизация начисляется линейным методом, т.е. списание стоимости происходит равными долями каждый период. Норма амортизации $H_a = 1 / T_{лет} = 1/15 = 0,0667$, или 6,67 %. То есть каждый год на себестоимость продукции должно списываться 6,67 % первоначальной стоимости оборудования; в стоимостном выражении амортизационные отчисления составят

$$AM = (6075 - 234) / 15 = 389,4 \text{ тыс. руб.}$$

Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Денежный поток для собственного капитала

Год	Покупка имущества	Амортизация за год	Остаточная стоимость на 01.01	Налог на имущество, 2,2 % (ст. 4*· 2,2 %)	Возврат НДС	Потери при покупке	Расходы, уменьшающие налогооблагаемую прибыль (ст.3+ст.5)	Налоговая экономия (ст.8·0,24)	Денежный поток (ст.2.+ст.5+ст.7–ст.6–ст.9)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2009	6075	389,4	5841	128,5	927	1598,6	517,9	103,58	6771,91 1
2010		389,4	5452	119,9			509,3	101,87	18,068
2011		389,4	5062	111,3			500,7	100,15	11,215
2012		389,4	4673	102,8			492,2	98,44	4,361
2013		389,4	4283	94,2			483,6	96,73	-2,492
Итого	6075	1947		556,8	926,69	1598,6	2503,8	500,77	6803,063

П р и м е ч а н и е : * – статья баланса предприятия.

Чистый денежный поток при данном варианте финансирования составит 6803,06 тыс. руб.

2-й вариант – покупка оборудования за счет кредита

Оборудование сразу становится собственностью предприятия, хотя и обременено залогом для обеспечения возврата банковского кредита. Сумма «входящего» НДС также предъявляется бюджету, поэтому на данную величину совокупные затраты уменьшаются.

В табл. 3 приведены результаты расчетов основных видов затрат и совокупных затрат предприятия в случае покупки за счет кредита.

Оценим финансовые последствия для Рошинского мясоперерабатывающего цеха при покупке за счет кредита.

При покупке имущества за счет кредита проценты по кредиту после ввода объекта в эксплуатацию выплачивает приобретатель имущества за счет собственных средств. Рошинский мясоперерабатывающий цех должен выплачивать каждый год основной долг в размере

$$ОД=6075/5 = 1215 \text{ тыс. руб.}$$

Размеры основного долга по годам представлены в табл. 3.

Величина совокупных затрат при использовании 2-го варианта финансирования (кредита) составляет 8122 тыс. руб.

3 вариант — лизинговая операция.

Определим совокупные затраты предприятия при использовании лизинговой схемы. В этом случае Рошинский мясоперерабатывающий цех осуществляет периодические лизинговые платежи, полностью возмещая стоимость оборудования, которое по окончании договора переходит в его собственность. В структуру лизингового платежа входят: ежегодная сумма выплат по кредиту, взятому лизингодателем на покупку оборудования; проценты за кредит по ставке 10%, сумма налога на имущество 2,2% (оборудование учитывается на балансе лизингодателя); комиссионное вознаграждение в размере 4% от суммы лизингового платежа.

Т а б л и ц а 3

Денежный поток для кредита

Год	Погашение кредита в конце года	Выплаты % за год (ст.4-10%)	Долг по кредиту на 0.1.01	Амортизация	Остаточная стоимость на 01.01	Налог на имущество	Возврат НДС	Потери на процентах	Расходы уменьшающие налогооблагаемую прибыль (ст.5+ст.9)	Налоговая экономия (ст.10-0,24)	Чистый денежный поток (ст.2.+ст.3+ст.7-ст.8+ст.9-ст.11)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2009	1215	607,5	6075	389,4	5 841	128,5	46,8	121,5	510,9	102,18	1923
2010	1215	486	4860	389,4	5451,6	119,9	46,8	97,2	486,6	97,32	1774
2011	1215	364,5	3645	389,4	5062,2	111,3	46,8	72,9	462,3	92,46	1624
2012	1215	243	2430	389,4	4672,8	102,8	46,8	48,6	438,0	87,6	1475
2013	1215	121,5	1215	389,4	4283,4	94,2	46,8	24,3	413,7	82,74	1322
Итого	6075	1822,5		1947		556,8	234	364,5	2311,5	462,3	8122

Из лизингового платежа исключается сумма налога на добавленную стоимость в цене имущества, которое лизингодатель в полном объеме предъявляет бюджету. Порядок расчета представлен в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Схема лизингового расчета

Год	Погашение кредита в конце года	Выплаты % за год (ст.4-10%)	Долг по кредиту на 0.1.01	Амортизация у лизингодателя	Остаточная стоимость на 01.01	Налог на имущество	Возврат НДС	Лизинговые расходы (ст.2+ст.3+ст.7-ст.8)	Комиссионное вознаграждение (ст.2-4%)	Налоговые лизинговые расходы без НДС (ст.9+ст.10)	НДС (ст.11-18%)	Лизинговые расходы с НДС (сумма платежа)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2009	1215	607,5	6075	1168	5 84	128,5	46,8	1904,2	48,6	1952,8	351	2304
2010	1215	486	4860	1168	4672,8	102,8	46,8	1757,0	48,6	1805,6	325	2130,6
2011	1215	364,5	3645	1168	3504,6	77,1	46,8	1609,8	48,6	1658,4	298	1956,9
2012	1215	243	2430	1168	2336,4	51,4	46,8	1462,6	48,6	1511,2	272	1783,2
2013	1215	121,5	1215	1168	1168,2	25,7	46,8	1315,4	48,6	1364	245	1609,5
Итого	6075	1822,5		5841		385,5	234	8049	243	8292	1492	9784,5

Общая сумма лизинговых платежей составляет 9784,57 тыс. руб., что в 1,61 раза больше цены оборудования (6075 тыс. руб.).

В то же время сумма НДС в составе лизинговых платежей составляет 1492,56 тыс. руб. (на эту сумму предприятие уменьшает реальные выплаты НДС в бюджет). Кроме того, общая сумма лизинговых платежей без налога на добавленную стоимость списывается в полном объеме на себестоимость, что в итоге при ставке налога на прибыль организаций 20 % дает налоговую экономию в размере 1658,40 тыс. руб. Таким образом, чистый денежный поток лизингополучателя за весь период договора лизинга составляет 6633,6 тыс. руб. (табл. 5), т.е. эту сумму можно трактовать как величину непосредственных затрат при лизинговой схеме приобретения оборудования.

Т а б л и ц а 5

Расчет денежного потока по лизинговой схеме

Год	Лизинговый платеж	НДС	Налоговая экономия (ст.2 – ст.3)·0,24	Чистый денежный поток (ст.2 – ст.3 – ст.4)
1	2	3	4	5
2009	2304,31	351,50	390,56	1562,24
2010	2130,61	325,01	361,12	1444,48
2011	1956,91	298,51	331,68	1326,72
2012	1783,22	272,02	302,24	1208,96
2013	1609,52	245,52	272,80	1091,20
Итого	9784,57	1492,56	1658,40	6633,60

Чистый денежный поток при данном варианте финансирования составит 6633,6 тыс. руб.

На рис. 1 представлена динамика чистого денежного потока для рассматриваемых источников финансирования.

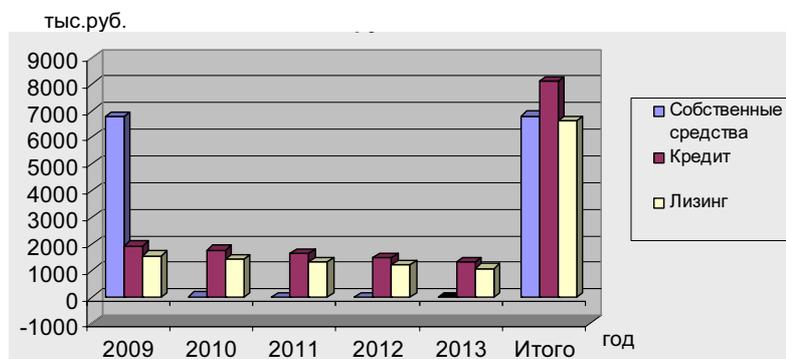


Рис. 1. Динамика чистого денежного потока для рассматриваемых источников финансирования

В результате исследования выявлено, что вложение инвестиций в Роцинский мясоперерабатывающий цех эффективно и целесообразно. Для приобретения нового оборудования наилучшим является применение лизинговой схемы. Это позволяет по сравнению с кредитом сэкономить 1488,94 тыс. руб., а по сравнению с покупкой оборудования за собственный счет дает экономию в размере 169,46 тыс. руб. Для оценки эффективности инвестиций в объект недвижимости используется метод операционного анализа (табл. 6).

Анализ инвестиционного проекта

Код	Показатель	Период инвестиционного проекта				
		2009	2010	2011	2012	2013
1	Объем продаж, кг	38 090	50 412	60 124	71 000	80 120
2	Цена реализации, руб. за 1 кг	180,0	189,0	198,5	208,4	218,8
3	Выручка от продажи, тыс. руб. (ст.1-ст.2)	6 856	9 528	11 932	14 794	17 530
3.1	Выручка за период инвестиций, тыс. руб.	60 640				
4	Переменные затраты на 1 кг продукции	1	1	1	1	1
5	Индекс роста переменных затрат	1	1,10	1,21	1,33	1,46
6	Индексированные переменные за- траты на 1 кг продукции, тыс. руб.	1	1,1	1,21	1,33	1,46
7	Индекс роста переменных затрат, тыс. руб.	38	55	73	94	117
7.1	Индексированные переменные затраты за период инвестиций, тыс. руб.	378				
8	Постоянные затраты периода, тыс. руб.	3 600	3 600	3 600	3 600	3 600
9	Индекс роста постоянных затрат	1	1,05	1,1	1,16	1,23
10	Индексированные постоянные затраты, тыс. руб.	3 600	3 780	3 960	4 176	4 428
10.1	Индексированные постоянные затра- ты за период инвестиций, тыс. руб.	19 944				
11	Маржинальная прибыль инвести- ций, тыс. руб. ($\Pi_{ин}$) (ст.3 – ст.7)	6 818	9 472	11 859	14 700	17 413
12	Коэффициент безубыточности (ст.10/ст.11)	0,528	0,399	0,334	0,284	0,254
13	Затраты периода, тыс. руб. (ст.7+ст.10)	3 638	3 835	4 033	4 270	4 545
13.1	Затраты за срок инвестиров	20 322				
14	Прибыль от продаж, тыс. руб. (ст.3 – ст.13)	3 218	5 692	7 899	10 524	12 985
14	Прибыль от продаж, тыс. руб. (ст.3 – ст.13)	3 218	5 692	7 899	10 524	12 985
15	Налог на прибыль (24 % от 14)	772	1 366	1 896	2 526	3 116
16	Чистая прибыль, тыс. руб. (ст. 14 – ст. 15)	2 446	4 326	6 003	7 998	9 868
16.1	Чистая прибыль за срок инвестирования, тыс. руб.	30 642				
17	Дисконтирующий множитель (ставка дисконта)	0,83	0,69	0,57	0,47	0,39
18	Дисконтируемая чистая прибыль, тыс. руб. (ст.16- ст.17)	2 029	2 977	3 427	3 787	3 876
19	Дисконтированная чистая прибыль с нарастающим итогом, тыс. руб.	2 029	5 006	8 433	12 220	16 096
20	Чистый приведенный доход, тыс. руб.	10 021				
21	Покрытие чистой прибылью	-4 046	-1 069	2 358	6 145	10 021

Срок окупаемости инвестиций составит

$$4 + 1\,069 / (1\,069 + 10\,021) = 1,6 \text{ года.}$$

Срок окупаемости без учета дисконтирования –

$$6\,075 / (30\,642 : 5) = 1 \text{ год.}$$

Момент окупаемости инвестиций наступает в начале 5-го года функционирования предприятия; для получения более точного ответа рассматриваем размер покрытия

инвестиций между 4-м (положительное значение) и 5-м (положительное значение) годами. Срок окупаемости находим следующим образом:

$$T_{\text{ок}} = 2 + |\Pi_{\text{ин2}}| / (|\Pi_{\text{ин2}}| + \Pi_{\text{ин3}}).$$

Размер инвестиций составит 6 075 тыс. руб. Чистый доход от инвестиций без учета дисконтирования — 24 567 тыс. руб. (30 642 – 6 075), с учетом дисконтирования — только 10 021 тыс. руб., что меньше почти в 2,45 раза, или на 245,15%. Данный инвестиционный проект является безубыточным. Срок его окупаемости без учета фактора времени – 1 год, а с учетом фактора времени – 1,6 года.

Данный проект является безубыточным, так как значение коэффициента безубыточности значительно меньше максимально допустимого (0,6–0,7) (рис. 2).

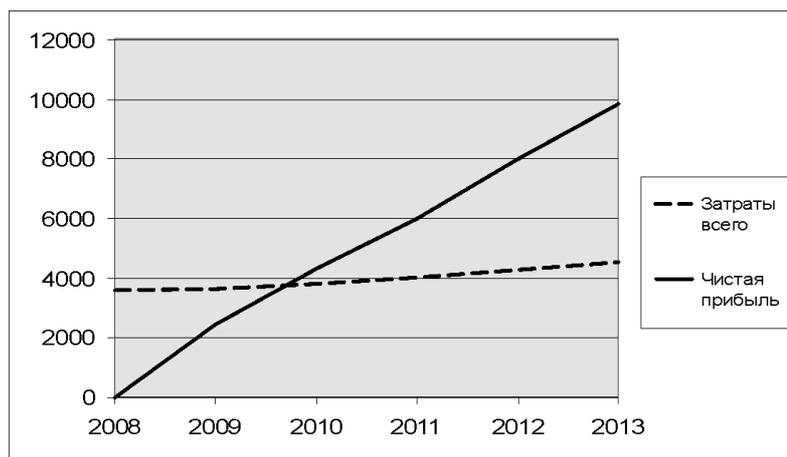


Рис. 2. График точки безубыточности

По графику видно, что точка безубыточности приходится на конец 2009 г.; это означает, что проект выгодный и целесообразный.

Рошинский мясоперерабатывающий цех – развивающееся предприятие, которое использует инновационные технологии для того, чтобы быть конкурентоспособным в мясоперерабатывающей отрасли.

Применение современных технологий (например шприцев-наполнителей), внедрение машин с программным управлением и компьютеризации привело к повышению мощности колбасного цеха, обеспечило его бесперебойную работу и качество и ассортимент выпускаемой продукции.

Исследование экономического состояния, возможностей реконструкции и технического перевооружения Рошинского мясоперерабатывающего цеха позволяет сделать вывод о том, что, оптимизируя ресурсы, эффективно распоряжаясь финансами, можно сделать цехи малой мощности по переработке сельхозпродукции не только конкурентоспособными, но и занимающими лидирующие позиции в бизнесе.

Литература

1. Грязнова, А.Г. Оценка бизнеса [Текст] / А.Г. Грязнова, М.А. Федотова. – М., 2005.
2. Поздняков, В.Я. Анализ и диагностика финансово-хозяйственной деятельности предприятий [Текст] / В.Я. Поздняков. – М., 2008.
3. Кузин, Н.Я. Рыночный подход к оценке недвижимости зданий и сооружений [Текст] / Н.Я. Кузин. – М., 2005.
4. Савицкая, Г.В. Анализ хозяйственной деятельности предприятия [Текст] / Г.В. Савицкая. – М.: ИНФРА-М, 2005.
5. Беренс, В. Руководство по оценке эффективности инвестиций [Текст] / В. Беренс, П.М. Хавранек. – М.: АОЗТ «Интерэкспресс», ИНФРА-М, 2005.
6. Официальный сайт Правительства Пензенской области <http://www.penza.ru>

ИНЖЕНЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

ENGINEERING SYSTEMS

УДК 551.510.42

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28, тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Еремкин Александр Иванович, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Теплогазоснабжение и вентиляция», советник РААСН, почетный работник ВПО РФ, ректор.
E-mail: office@pguas.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Россия, 440043, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1, тел./факс: +7(843) 510-46-01.

E-mail: info@ksaba.ru

Зиганшин Арслан Маликович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Теплогазоснабжение и вентиляция».
E-mail: mjihan@mail.ru

Зиганшин Малик Гарифович, кандидат технических наук, доцент и.о. профессора кафедры «Теплогазоснабжение и вентиляция».
E-mail: mjihan@mail.ru

Penza State University of Architecture and Construction

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28, tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Eremkin Alexander Ivanovich, Doctor of Science in Engineering, Professor, Head of Heating, Gas Supply and Ventilation Department, the Adviser of the Russian Academy of Architectural and Building Science, Honorary Scholar of Higher Professional Education of the Russian Federation, Rector.
E-mail: office@pguas.ru

Kazan State University of Architecture and Construction

Russia, 440043, Kazan, Zeljonaya str., 1, tel./fax: +7(843) 510-46-01.

E-mail: info@ksaba.ru

Ziganshin Arslan Malikovich, Candidate of Science in Engineering, Associate Professor of Heating, Gas Supply and Ventilation Department.
E-mail: mjihan@mail.ru

Ziganshin Malik Garifovich, Candidate of Science in Engineering, Associate Professor, Acting Professor of Heating, Gas Supply and Ventilation Department.
E-mail: mjihan@mail.ru

ТРАНСФОРМАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ВЫБРОСА В АТМОСФЕРЕ

А.И. Еремкин, А.М. Зиганшин, М.Г. Зиганшин

Проведено сравнение результатов численных исследований по распространению неизоотермического выброса методами вычислительной гидродинамики. Рассмотрен выброс из длинного щелевого источника и трубы, имеющих одинаковый характерный размер.

Ключевые слова: численные исследования, неизоотермический выброс, многокомпонентный поток, атмосферная диффузия, диоксид углерода

TRANSFORMATION MULTICOMPONENT NON-ISOTHERMIC ATMOSPHERIC EMISSION PARAMETERS

A.I. Eremkin, A.M. Ziganshin, M.G. Ziganshin

Comparison of numerical researches results on distribution of not isothermal emission by computational fluid dynamics methods is lead. from a lengthy slot-hole source and a tube having the identical characteristic size is considered.

Key words: numerical researches, not isothermal emission, a multicomponent stream, atmospheric diffusion, carbon dioxide

Расчеты параметров многокомпонентного неизотермического потока после выброса из вертикального источника в атмосферу выполнялись методами вычислительной гидродинамики (*Computational Fluid Dynamics – CFD*). Сначала в двумерной (2d) модели – длинномерном щелевом источнике с шириной щели 2 м – были отработаны схемы расчетов и диапазоны параметров, соответствующие устойчивости решения, стабильности и физической непротиворечивости получаемого результата. Затем они были использованы в решении трехмерной задачи (3d-модель – труба с выходным диаметром 2 м). Количество ячеек расчетной сетки в 3d-модели значительно возрастает, что требует соответствующего увеличения вычислительных ресурсов. Предлагаемая последовательность расчета обеспечивает существенную экономию машинного времени.

В расчетах принята двухпараметрическая (k - ε)-модель турбулентности со «стандартными» пристенными функциями, где $k = (u'_i u'_i)_m / 2$ – плотность кинетической энергии (потенциала) турбулентности, $\varepsilon = \nu (\partial u'_i / \partial x_j)_m^2$ – скорость диссипации k . Здесь и далее индексы m означают осреднение пульсационных (стохастических) параметров по времени, i – суммирование по «немому» индексу. Необходимость данной модели для решаемой задачи вызвана следующим. В расчетах атмосферной диффузии турбулентная вязкость H может быть принята пропорциональной k [1]. Однако при существенной роли архимедовых сил и наличии постоянной горизонтальной составляющей (ветра) на результатах вычислений может сказаться ограниченность однопараметрической (k)-модели [2]. Поэтому была использована более трудоемкая, но и более надежная при наличии сил плавучести [3] (k - ε)-модель. Вместе с тем ввиду незначительного изменения температуры в слое атмосферы, где развивается выходящий поток, при вычислениях учитываются архимедовы силы только в самой струе.

В характерной области выхода и подъема струи пространственная сетка после построения в предпроцессоре Gambit измельчалась (адаптировалась) не менее трех раз в самой расчетной программе до получения стабильных результатов. Статистика расчетных областей 2d-модели после окончательной адаптации следующая: минимальный и максимальный размеры объемов ячеек, м³, – от $6,13 \cdot 10^{-5}$ до $131,7833$; площадей ячеек, м², – от $3,91 \cdot 10^{-4}$ до $13,325$.

На рис.1 представлена геометрия расчетной области двумерной задачи. Размеры расчетной области: высота $A = 800$ м, длина $B = 1000$ м; высота выброса H – до 180 м. Граничные условия заданы следующим образом. На левой границе при входе внешнего горизонтального потока в расчетную область, где находятся источник и выброс, ставится условие *Velocity Inlet* с заданием равномерной скорости ветра u_m от 2 до 5 м/с. На правой границе ставится условие *Outflow* – вытекания из расчетной области трансформированного в атмосфере выброса. Граничные параметры, с которыми поток покидает расчетную область, вычисляются в программе путем экстраполяции от смежных с границей ячеек. Этот способ дает хорошее совпадение с данными физических экспериментов при моделировании границ, удаленных от источников искажений потока, что соответствует рассматриваемому случаю.

В качестве основных независимых переменных (факторов) x_1, x_2, x_3 , влияющих на траекторию распространения струи, приняты: высота выброса струи H , м, скорость ее выхода из источника w_0 , м/с (в рассматриваемой задаче она изменялась от 1 до 10 м/с), скорость ветра u_m , м/с, и их безразмерные значения H^r, w_0^r, u_m^r . При приведении факторов к безразмерному виду были приняты: в качестве характерного размера – диаметр устья трубы $D = 2$ м, в качестве характерной скорости – скорость ветра, близкая к штилю ($u_{calm} = 1$ м/с). Проведены две серии полных двухфакторных экспериментов по факторам x_2, x_3 при неизменном значении x_1 внутри каждой серии.

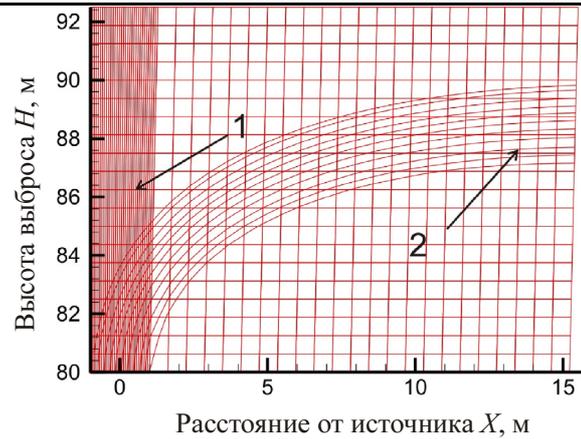


Рис.1. Часть расчетной области двумерной задачи у устья выброса:
1 – зона 3-кратной адаптации; 2 – линии тока струи выброса

По результатам исследований выполнена проверка воспроизводимости опытов и определены погрешности полученных соотношений. Оценка дисперсии среднего значения $s_y^2 = s_y^2/k = 0,007$. При окончательном количестве опытов в одной серии эксперимента $N=4$ ошибка в определении коэффициентов регрессии $s_b = \sqrt{s_y^2/N} = 0,0425$. Параметр распределения Стьюдента $t = 3,182$ [4], а t -критерий значимости Стьюдента для коэффициентов регрессии

$$s_b t = 0,1353. \tag{1}$$

С учетом значимости коэффициентов регрессии искомая функция для определения высоты подъема струи над источником принимает вид

$$\Delta H^r = w_0^r (1,239 - 0,147 u_m^r) - 0,514; \tag{2}$$

$$\Delta H = D [w_0^r (1,239 - 0,147 u_m^r) - 0,514], \text{ м.} \tag{3}$$

Выполнена проверка адекватности уравнения регрессии. Оценка дисперсии адекватности дает $s_{ад}^2 = 2,6 \cdot 10^{-6}$, что свидетельствует о несущественных отклонениях результатов расчета по уравнению регрессии от значений, полученных непосредственно в проведенном эксперименте. Полученное в результате численного исследования на 2d-модели выражение (3) по структуре соответствует классическому [1] и может использоваться в расчетах атмосферной диффузии выбросов из щелевых источников, а также при их проектировании.

На рис. 2 в качестве примера приведены результаты расчета на двумерной модели высоты подъема струи одного из режимов выброса высотой $H = 180$ м с $w_0=10$ м/с, $u_m=5$ м/с из щелевого источника.

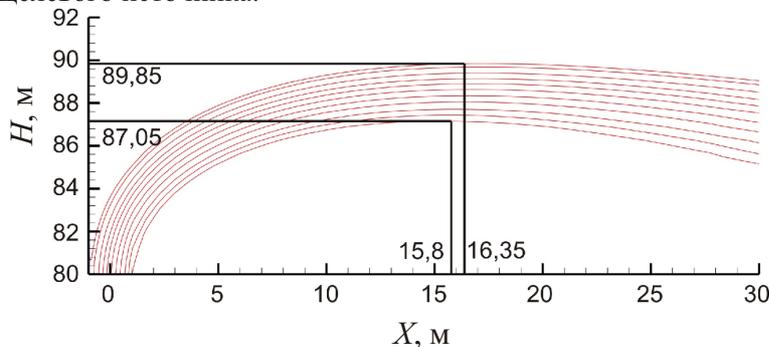


Рис. 2. Определение эффективной высоты подъема струи H_e над щелевым источником выброса при $H = 80$ м, $w_0=10$ м/с и $u_m=5$ м/с

Задача о распространении выброса из круглой трубы, обдуваемой поперечным потоком, решалась на сетке с минимальным и максимальным размерами: объемов ячеек, м^3 , – от $2,669 \cdot 10^{-3}$ до 68659,92; площадей ячеек, м^2 , – от $2,9925 \cdot 10^{-2}$ до 4129,648. Граничные условия задавались так же, как и в плоской задаче. Размеры расчетной области представлены на рис. 3,а (см. цветную вклейку). Примеры течения при скорости выхода потока из трубы 10 м/с и скорости ветра 3 и 5 м/с показаны на рис. 3,б, 4, 5 (см. цветную вклейку).

Расчеты распространения выброса из источника круглого сечения (см. цветную вклейку, рис. 3,б) дали следующие результаты. В поперечном сечении струя имеет подковообразный профиль, что соответствует реальным профилям обдуваемых струй. Устойчивость результатов расчетов, как и в двумерной задаче, в целом ограничивается диапазоном, в котором скорости w_0 , u_m различаются менее чем на порядок.

Температура потока на выходе из трубы ($T_0 = 373,15 \text{ К}$) и температура окружающего воздуха ($T_m = 293,15 \text{ К}$) в расчете оставались неизменными. В приемлемом по устойчивости результатов расчетов диапазоне скоростей при неизменном температурном напоре выходящей из источника струи ($\Delta T = T_0 - T_m = 80 \text{ К}$) исходный потенциал распространяющегося потока, зависящий от его скорости и температуры на выходе, достаточно быстро исчерпывается. Вертикальная составляющая скорости, равная ее исходному значению ($w_y = w_0 = 10 \text{ м/с}$), сохраняется на расстоянии около $1/3$ диаметра устья трубы. На расстоянии до 1,5 диаметра величина вертикальной составляющей снижается вдвое; в приведенном случае, после того как она становится равной скорости обдувающего потока, в струе выброса начинает преобладать горизонтальная составляющая скорости. Наконец, на расстоянии более 10 диаметров w_y становится менее 1 м/с, т.е. перестает оказывать существенное влияние на подъем потока выброса.

Такие же соотношения характерны и для изменения температуры струи. Исходная температура потока на выходе из трубы ($T_0 = 373,15 \text{ К}$) сохраняется на расстоянии не более половины диаметра устья, а на расстоянии 1,5–2 диаметра струя охлаждается до 330 К, т.е. подъемная сила снижается вдвое. При 6–7 калибрах (13,18 м) она становится незначительной, т.к. температура струи уже не превышает 300 К. На расстоянии более 12 диаметров (23,72 м) температура потока сравнивается с окружающей температурой (293 К).

Исходный состав выбросов ($\text{CO}_2 - 12 \%$ мас., $\text{O}_2 - 4 \%$ мас., $\text{H}_2\text{O} - 8 \%$ мас., $\text{N}_2 - 76 \%$ мас.) также сохраняется только на выходе из устья трубы. На рис. 4,а представлены изоконцентрационные поверхности диоксида углерода CO_2 , на рис. 4,б – водяных паров H_2O . Концентрации CO_2 и H_2O на выходе из устья трубы составляют 0,12 и 0,08 массовой доли. На расстоянии 7–8 диаметров устья концентрации H_2O и CO_2 снижаются в 12,5–15 раз. При достижении поверхности факел из источника выброса высотой 80 м разбавляется приблизительно в 12000 раз.

Сравнение результатов расчета (рис. 5) показывает, что максимальные высоты подъема H по двумерной и трехмерной моделями практически совпадают. Причина заключается в сильной зависимости H от исходных величин энергии и потенциала струи и их быстрой диссипации. Это позволяет использовать выражение (3) для определения высоты выброса в полученном ранее виде.

Горизонтальные координаты максимальной точки подъема струи существенно различаются. Это объясняется влиянием на ее распространение зоны пониженного давления, образующейся в двумерной модели за длинномерным щелевым источником. Размеры аэродинамической тени за источниками компактной формы в трехмерной модели значительно меньше. Концентрационный факел выброса распространяется в виде конического образования с турбулентными волнами. Форма факела хорошо сохраняется, т.к. масштаб волн не превосходит $1/5$ ширины струи. Вместе с тем это определяет особенность распределения концентраций компонентов выбросов на различных высотах над поверхностью. Так, при выбросе потока с исследованной интенсивностью на высоту до 20 м образуется по 3, а на высоту до 40 м – по 2 приблизительно равноценных пика концентраций вдоль оси факела. Влияние турбулентных волнообразований в факеле сглаживается только при высоте выброса более 50 м.

На рис. 6 приведено сравнение полученных результатов расчетов концентраций CO_2 вдоль оси факела выброса на различную высоту H над подстилающей поверхностью с результатами расчетов, выполненных по ОНД-86.

В соответствии с ОНД-86 для исследованных вариантов распространения потока рассчитывалась максимальная приземная концентрация легкого загрязнителя c_M , $\text{кг}/\text{м}^3$, при опасной скорости ветра u_M для каждого источника, которая затем пересчитывалась на расчетную скорость ветра u , принятую в трехмерной модели.

Для выбросов высотой 30–40 м расчетная и опасная скорости оказались приблизительно равными. В этой области наблюдается и совпадение результатов расчетов. В целом зависимости концентрации от высоты выброса по ОНД-86 и по результатам численных исследований имеют одинаковый характер изменения, однако для высоких труб зависимости, приведенные в ОНД, дают приблизительно в 1,5 раза большее разбавление вредных веществ, чем расчеты, производимые непосредственно по уравнениям турбулентной диффузии. Полученные по результатам выполненных расчетов корректирующие зависимости представлены на рис. 6.

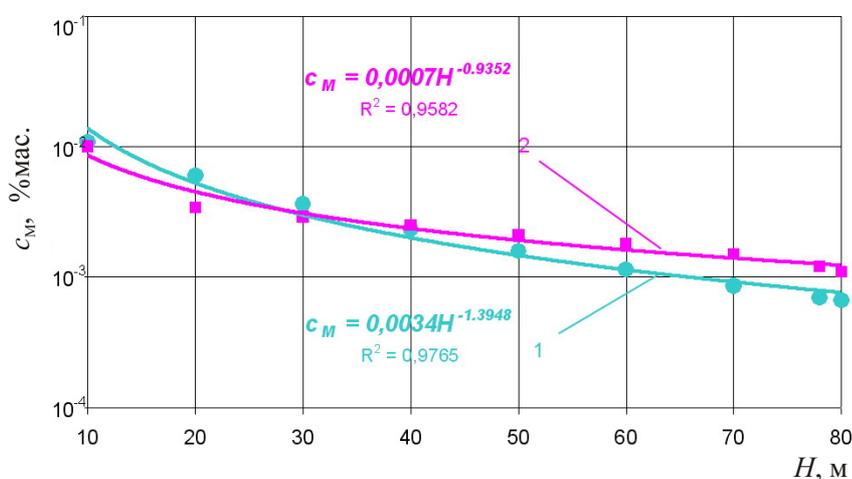


Рис. 6. Зависимость концентраций CO_2 вдоль оси факела выбросов от высоты выброса H :
1 – по ОНД-86, 2 – по результатам численных исследований

Таким образом, получены схемы расчетов и диапазоны параметров, обеспечивающие устойчивость и физическую непротиворечивость численных исследований трансформации в атмосфере неизотермического многокомпонентного выброса из вертикального источника методами CFD. Полученные в результате численного моделирования корректирующие выражения для определения эффективной высоты выброса и максимальных приземных концентраций при заданной скорости ветра могут использоваться в уточненных расчетах выбросов из щелевых и круглых источников в промышленности и теплоэнергетике. Это приобретает в настоящее время особую актуальность в связи с необходимостью квалифицированной оценки экологической безопасности очистных систем с учетом веществ, разрушающих озоновый слой, и «парниковых» газов, предусмотренной обязательствами РФ по Монреальскому и Киотскому протоколам.

Литература

1. Берлянд, М.Е. Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнения атмосферы [Текст] / М.Е. Берлянд. – Л.: Гидрометеиздат, 1975. – 448 с.
2. Зиганшин, М.Г. Теоретические основы пылегазоочистки [Текст] / М.Г. Зиганшин. – Казань: КГАСУ, 2005. – 262 с.
3. Волчков, Э.П. Основы теории пограничного слоя [Текст] / Э.П. Волчков, С.В.Семенов. – Новосибирск: Ин-т теплофизики РАН, 1994. – 224 с.
4. Гордон, А. Спутник химика [Текст]: пер. с англ. / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28, тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Еремкин Александр Иванович,

доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Теплогазоснабжение и вентиляция», советник РААСН, почетный работник ВПО РФ, ректор.
E-mail: office@pguas.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Россия, 440043, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1, тел./факс: +7(843) 510-46-01.

E-mail: info@ksaba.ru

Зиганшин Арслан Маликович,

кандидат технических наук, доцент кафедры «Теплогазоснабжение и вентиляция».

E-mail: mjihan@mail.ru

Зиганшин Малик Гарифович,

кандидат технических наук, доцент и.о. профессора кафедры «Теплогазоснабжение и вентиляция».

E-mail: mjihan@mail.ru

Penza State University of Architecture and Construction

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28, tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Eremkin Alexander Ivanovich,

Doctor of Science in Engineering, Professor, Head of Heating, Gas Supply and Ventilation Department, the Adviser of the Russian Academy of Architectural and Building Science, Honorary-Scholar of Higher Professional Education of the Russian Federation, Rector.

E-mail: office@pguas.ru

Kazan State University of Architecture and Construction

Russia, 440043, Kazan, Zeljonaya str., 1, tel./fax: +7(843) 510-46-01.

E-mail: info@ksaba.ru

Ziganshin Arslan Malikovich,

Candidate of Science in Engineering, Associate Professor of Heating, Gas Supply and Ventilation Department.

E-mail: mjihan@mail.ru

Ziganshin Malik Garifovich,

Candidate of Science in Engineering, Associate Professor, Acting Professor of Heating, Gas Supply and Ventilation Department.

E-mail: mjihan@mail.ru

БЕЗРАЗМЕРНЫЙ ПАРАМЕТР ИНЕРЦИОННОГО ЗАХВАТА ЧАСТИЦ ИЗ ПОТОКА ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ

А.И. Еремкин, А.М. Зиганшин, М.Г. Зиганшин

Предложен безразмерный параметр инерционного захвата частиц из потока, основанный на сопоставлении их суммарных энергетических показателей. Предлагаемый параметр учитывает особенности криволинейного движения частиц при обтекании потоком препятствий диаметром менее $1,25 \cdot 10^{-3}$ м.

Ключевые слова: взвешенные частицы, фильтрация, инерционный захват, безразмерный параметр

DIMENSIONLESS PARAMETER OF INERTIAL PARTICLES CAPTURE FROM FILTRATION STREAM

A.I. Eremkin, A.M. Ziganshin, M.G. Ziganshin

The dimensionless parameter of inertial capture of particles from a stream, based on comparison of their total power parameters is offered. The offered parameter of particles considers the curvilinear motion features at a stream flow of obstacles which are less than $1,25 \cdot 10^{-3}$ m in diameter considers.

Key words: suspended particles, filtration, inertia capture, dimensionless parameter

Эффективность фильтрации запыленных потоков в пористой среде определяется в настоящее время путем непосредственных замеров или по эмпирическим параметрам, полученным на моделях поперечного обтекания цилиндрических препятствий. Обычно используемые модели имеют диаметр порядка 0,5 дюйма и более. Возмущения, вносимые ими в обтекающий поток, существенно перекрывают энергию частиц.

К примеру, ламинарный поток начинает уплотняться перед препятствием радиусом R_{ob} на расстоянии приблизительно $3R_{ob}$, которое при $R_{ob} = 0,25$ дюйма превышает средний размер частиц обычной пыли на 3 порядка. Большинство частиц из потока успевает плавно обойти препятствие вместе с линиями тока, не сталкиваясь с ним. При фильтрации на волокнах линии тока имеют малые радиусы кривизны, а размеры частиц и препятствий сопоставимы. Поэтому необходимо уточнение значений используемых в расчетах эмпирических параметров.

Обтекание мелких препятствий можно исследовать корректно посредством численного эксперимента на базе методов *Computational Fluid Dynamics (CFD)*. Выполнено численное исследование обтекания длинных круговых цилиндров с диаметрами $D_{ob} 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$ и $1,25 \cdot 10^{-3}$ м с помощью программного комплекса *Fluent*. С целью мониторинга за зоной вокруг препятствия при формировании потока была поставлена нестационарная задача с шагом по времени $(2-5) \cdot 10^{-6}$ с и числом итераций в шаге до 100. В расчетах принята $(k-\varepsilon)$ -модель (k – плотность кинетической энергии турбулентности, ε – скорость диссипации k). Значения используемых в программе по умолчанию турбулентного числа Прандтля $Pr_T = 0,85$ и констант $C_{1\varepsilon} = 1,44$, $C_{2\varepsilon} = 1,92$, $\sigma_k = 1$, $\sigma_\varepsilon = 1,3$, $\sigma_\mu = 0,09$, а также пристенные функции «стандартного» вида приняты без изменений. Отмеченные характеристики, по [1], наиболее надежны, т.к. выработаны путем обобщения большого числа данных для широкого круга практических ситуаций.

Режимы обтекания определялись по числу Рейнольдса Re_{ob} для препятствия (определяющие параметры – D_{ob} и скорость невозмущенного потока u_0): до 1 – вязкий, от 1 до 1000 – переходный к потенциальному. Размер препятствий в фильтрах не превышает 10^{-3} м. Поэтому область исследований, имеющая значение для решаемой задачи, не выходит за $Re_{ob} = 1000$. Параметры потока: плотность $\rho_G = 1,225$ кг/м³, динамический коэффициент вязкости $\eta = 17,9 \cdot 10^{-6}$ Па·с. Расчеты показали стабильную сходимость результатов при числе шагов не менее 1000 и 3-кратной адаптации зоны у препятствия размером более $20 D_{ob}$. Зоны одно-, двух- и трехкратной адаптации (зоны 4, 3, 2 на рис. 1 (см. цветную вклейку)) препятствия с $D_{ob} = 500$ мкм имеют следующие координаты: X_4 – от $-0,006$ до $0,0075$ м, Y_4 – от $-0,0055$ до $0,0055$ м; X_3 – от $-0,002$ до $0,002$ м, Y_3 – от $-0,001$ до $0,001$ м; X_2 – от $-0,001$ до $0,0016$ м, Y_2 – от $-0,0006$ до $0,0006$ м.

Получено хорошее согласование основных параметров обтекания с данными классических натуральных исследований [2]. Различие опытных и расчетных значений относительного расстояния до центров вихрей, рассматриваемого М. Ван-Дайком в качестве характерного параметра потока до режимов обтекания с $Re_{ob} \approx 40$, не превосходит 5 % (см. цветную вклейку, рис. 2).

По результатам исследований уточнена схема обтекания препятствий диаметром менее $1,25 \cdot 10^{-3}$ м. На рис. 3 показаны характерные параметры потока при обтекании препятствия с $D_{ob} = 500$ мкм в режиме с $Re_{ob} = 26$. В исследованных режимах линии тока изгибаются не далее чем за $1,5 R_{ob}$ до препятствия. Для препятствий с $2R_{ob}$ от $1,25 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ м расстояние R от препятствия до изгиба линий тока слабо зависит от Re_{ob} , а при $2R_{ob} < 5 \cdot 10^{-4}$ м корреляция между ними пропадает. Характерно, что расстояние R до изгиба линий тока отмеряется не от центра частицы, а от полюсов, положение которых стабильно во всех исследованных режимах. Они находятся на пересечении линий тока, расположенных в невозмущенном потоке на $1/3 R_{ob}$ выше и ниже центра препятствия, с лучами, направленными из его центра навстречу потоку (отклонение от вертикали $\sim 2,5^\circ$). В дальнейшем указанные линии тока были приняты за базовые, а радиусы их изгиба (R_{16} на рис. 3) – за максимально возможные при инерционном захвате частиц препятствием. При определении математической модели поворотного движения потока перед препятствием считалось, что частицы, движущиеся по линиям тока с превосходящими радиусами изгиба, обходят препятствие.

Поток рассматривался в виде совокупности 16 линий тока. Значения их расчетных радиусов кривизны в точках поворота R_1-R_{16} представлены на рис. 3. Центральная линия с радиусом $R_1 \approx 5 \cdot 10^{-6}$ м принята в качестве огибающей препятствие и, по [3],

понимается «не в математическом смысле, а в смысле предельного положения, к которому стремится линия тока».

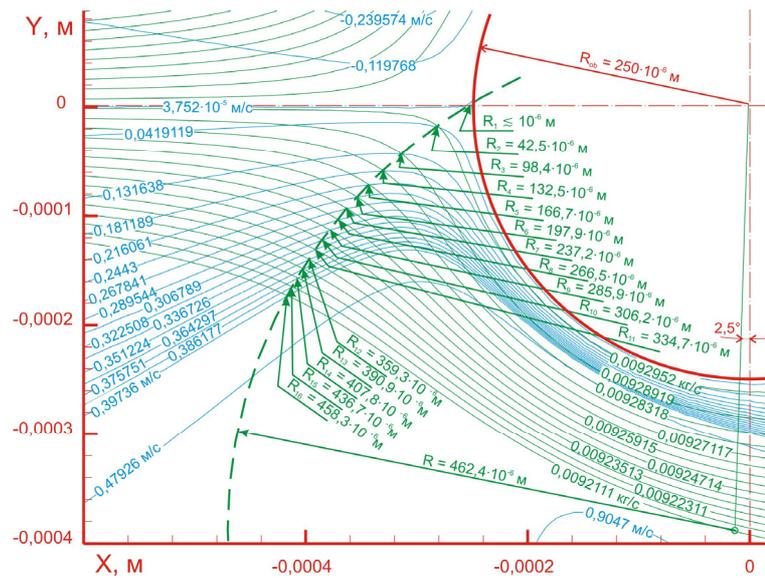


Рис. 3. Характеристики потока на повороте перед препятствием с $R_{ob}=250 \cdot 10^{-6}$ м при $Re_{ob}=26$ (невозмущенный поток движется горизонтально слева направо). На линиях тока указаны значения функций тока, кг/с, на изотогах – скорости потока, м/с

Поворотное движение потока перед препятствием при составлении математической модели представлено в виде вращения по круговым линиям тока, симметричным относительно касательных в точках поворота, и аппроксимировано степенной функциональной зависимостью $w_i R_i^k = \text{const}$, где R_i – радиусы круговых линий тока, а w_i – значения тангенциальной скорости в i -х точках поворота. На линии тока наложено соответствующее поле скоростей, и получена функциональная зависимость $w_i = f(R_i)$. Минимальному среднеквадратичному отклонению r^2 от результатов численных исследований соответствуют значения $k = -0,8425$, $\text{const} = 284,9$ (рис. 4, линия 2). Модель близка к квазитвердому вращению, что не противоречит физической сути процесса и граничным условиям: с уменьшением R_i , т.е. с приближением потока, тормозящее действие препятствия растет, и w_i уменьшается до $w_0 = 0$ при $R_i = 0$. Аппроксимация результатов полиномиальной зависимостью (рис. 4, линия 3) также имеет высокую точность, однако недостаточно удовлетворяет граничным условиям: при $R_i = 0$ скорость принимает отрицательные значения.

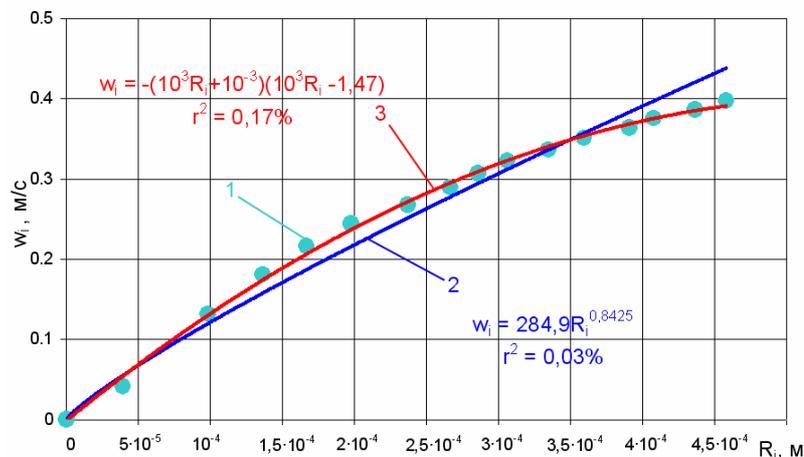


Рис. 4. К модели поворотного движения потока перед препятствием:
1 – данные численных исследований; 2, 3 – степенная и полиномиальная линии тренда;
 R_i , w_i – радиусы кривизны линий тока и тангенциальные скорости потока в i -х точках поворота;
 r^2 – среднеквадратичные отклонения значений w_i по уравнениям линий тренда от данных исследования

Степень инерционной сепарации определяется на основе энергетического параметра двухфазных вращающихся потоков $Re_r = u_0 \rho_p^2 D_p^4 / \rho_G R_{16}^3 \eta$ [4], где D_p , ρ_p – соответственно диаметр, м, и плотность, кг/м³, частиц. Одним из критериев инерционного захвата частиц служит число Стокса $Stk = D_p^2 u_0 \rho_p / (18 R_{ob} \eta)$. Однако все составляющие его переменные являются характеристиками прямолинейного движения с постоянным направлением вектора скорости. Поэтому число Stk учитывает только энергию преодоления сопротивления среды, и при вычислении эффективности фильтрации его обычно дополняют другими критериями. (Аналогичную интерпретацию числа Стокса см. в [5].) При криволинейном движении непрерывно изменяется направление вектора скорости, что требует дополнительного количества энергии. Оно равно затрате энергии на создание центростремительного ускорения и на изменение ориентации частицы в пространстве, что можно моделировать как изменение при повороте ее момента инерции $J_p = r_p^2 \rho_p V_p$, кг·м². В комплексе Re_r обе эти особенности криволинейного движения частицы учитываются: первая – через радиус R_{16} и вторая – через произведение $\rho_p D_p^4$. Сопоставим Re_r и Stk :

$$Re_r = 72 Stk \frac{\rho_p R_{ob} r_p^3}{\rho_G r_p R_{16}^3}. \quad (1)$$

Чтобы оценить границы применимости критических значений числа Стокса Stk_{cr} для течений с малым радиусом кривизны, образующихся, например, при обтекании тонких волокон и нитей в процессах фильтрации частиц, выразим его через Re_{ob} :

$$Stk = \frac{2}{9} \frac{r_p^2}{2 R_{ob} R_{ob}} \frac{\rho_p u_\infty D_{ob} \rho_G}{\rho_G \eta} = \frac{1}{9} \left(\frac{r_p}{R_{ob}} \right)^2 \frac{\rho_p}{\rho_G} Re_{ob}. \quad (2)$$

Из (2) следует, что при вязком (стоксовском) обтекании ($Re_{ob} \leq 1$) с цилиндром (по [5], $Stk_{cr} = 4,3$) будут сталкиваться частицы с относительным размером $r_p/R_{ob} = 0,1$ и более (здесь принято, что относительная плотность частиц $\rho_p/\rho_G = 2000$). Полученный вывод подтверждается известным фактом, что в тканых фильтрах, где препятствия можно упрощенно представлять в виде цилиндров – нитей диаметром до $3 \cdot 10^{-4}$ м, в начальный период работы происходит проскок частиц пыли размером менее 15 мкм. Известно также, что фильтры тонкой очистки, диаметр волокон которых составляет обычно менее 10^{-5} м, имеют проникающий диаметр частиц порядка $0,2 \cdot 10^{-6}$ м. Итак, практически подтверждается, что при вязком обтекании значение числа Stk_{cr} адекватно соответствует эффективности фильтрации при $R_{ob} > 10^{-4}$ м и согласуется с ней при $R_{ob} < 0,5 \cdot 10^{-5}$ м. Увеличив Re_{ob} на порядок и ориентировочно приняв $Stk_{cr} \approx 4,3$, получим $r_p/R_{ob} = 0,03$. Тогда из (2) следует, что мимо препятствия с $R_{ob} = 10^{-4}$ м может происходить проскок частиц размером не крупнее 3 мкм. Ввиду отсутствия для режима обтекания с $Re_{ob} \approx 1-10$ надежных опытных данных по значению Stk_{cr} , можно считать, что он дает совпадение с точностью до порядка величины.

Для потенциального режима $Stk_{cr} \approx 1/8$ [5]. В соответствии с (2), при $Re_{ob} \geq 1000$ с цилиндром должны были бы сталкиваться частицы с размером $r_p \leq 0,0005 R_{ob}$. Тогда на волокнах диаметром порядка 10^{-5} м можно было бы осуществлять инерционное осаждение элементов размером 5 нм и менее, т.е. наночастиц и крупных молекул, что на практике не реализуется. Следовательно, параметр Stk_{cr} при $Re_{ob} \leq 1$ точно характеризует процесс инерционного осаждения частиц на препятствиях с $R_{ob} > 10^{-4}$ м и приблизительно – на препятствиях с $R_{ob} < 0,5 \cdot 10^{-5}$ м. При обтекании препятствий с $R_{ob} < 6,25 \cdot 10^{-4}$ м при $1 < Re_{ob} < 10$ число Stk_{cr} дает ориентировочные, а при $Re_{ob} > 100$ – нереально оптимистичные результаты. Причины последнего можно видеть в том, что в (2) не учитываются отмеченные выше особенности криволинейного движения частицы в обтекающем препятствие потоке.

Численные исследования показали наличие корреляции между радиусом препятствия R_{ob} и радиусом кривизны базовой линии тока R_{16} . Найдена также зависимость относительного радиуса кривизны $R_{16rl}=R_{16}/R_{ob}$ от Re_{ob} . В пределах исследованных значений Re_{ob} для препятствий с $R_{ob} > 5 \cdot 10^{-4}$ м и с $R_{ob} \leq 2,5 \cdot 10^{-4}$ м соответственно

$$R_{16rl} = 4,402 - 2,48 \cdot 10^{-3} Re_{ob}; \quad (3)$$

$$R_{16rl} = 1,84 - 0,59 \cdot 10^{-3} Re_{ob}. \quad (4)$$

На основе выражений (1), (3), (4) получены количественные соотношения между Re_r и Stk для различных режимов обтекания:

$$Re_r = (\rho_p / \rho_G) (r_p / R_{ob})^2 J^{-1} Stk, \quad (5)$$

$$J = (m - n Re_{ob})^3. \quad (6)$$

Для препятствий с $R_{ob} > 5 \cdot 10^{-4}$ м $m = 1,058$, $n = 0,596 \cdot 10^{-3}$, а в диапазоне размеров $R_{ob} \leq 2,5 \cdot 10^{-4}$ м $m = 0,442$, $n = 0,142 \cdot 10^{-3}$. В пределах режимов обтекания $1 \leq Re_{ob} \leq 10^3$ значения параметра J для препятствий с $R_{ob} \leq 2,5 \cdot 10^{-4}$ м на порядок меньше, чем для препятствий с $R_{ob} > 5 \cdot 10^{-4}$ м. Кроме того, J зависит от R_{ob} в 3-й степени. Поэтому показатель эффективности сепарации частиц в форме Re_r становится более чувствительным, чем Stk , к изменению R_{ob} и R_{16rl} . Кроме того, от числа Стокса параметр Re_r отличается наличием соотношения $\rho_p (r_p / R_{ob})^2$, благодаря которому более полно учитывается изменение момента инерции частиц J_p и корректнее описываются течения с малым радиусом кривизны.

Полученные выражения могут быть использованы для уточнения результатов расчетов осаждения частиц при обтекании препятствий с $R_{ob} \leq 6,25 \cdot 10^{-4}$ м. Для этого необходимо вычислить критические значения Re_r , определяющие осаждение частиц соответствующих фракций. К примеру, для фракции со средним радиусом частиц $r_p = 10^{-5}$ м и с плотностью $\rho_p = 2000$ кг/м³ в потоке воздуха плотностью $\rho_G = 1,2$ кг/м³ при обтекании препятствия радиусом $R_{ob} = 2 \cdot 10^{-4}$ м в режиме с $Re_{ob} = 10^3$ критическое значение Re_r , подсчитанное по выражению (5), составляет 36,45.

Уточнение результатов расчетов осаждения на тонких препятствиях позволяет повысить эффективность конструирования и эксплуатации систем тонкой очистки выбросов при необходимости глубокого осаждения дисперсных примесей, например пыли радионуклидных производств в тонковолокнистых фильтрах.

Литература

1. Launder, В.Е. The numerical computation of turbulent flows/В.Е. Launder, D.V. Spalding // Comp. Meth. in Appl. Mech. & Eng., Vol. 3, p.269, 1974.
2. Альбом течений жидкости и газа [Текст] / сост. М. Ван-Дайк. – М.: Мир, 1986. – 184 с.
3. Чжен, П. К. Отрывные течения [Текст] / П.К. Чжен. – М.: Мир, 1972. – Т.1. – 299 с.
4. Зиганшин, М. Г. Эффективность очистки газовых выбросов парогенераторов ТЭС в аппаратах вихревого типа [Текст] / М.Г. Зиганшин, П.В. Ежов, А.В. Дмитриев // Промышленная энергетика. – 2008. – №9. – С. 49–54.
5. Защита атмосферы от промышленных загрязнений [Текст]: справ. изд. / под ред. С. Калверта, Г.М. Инглунда. – М.: Металлургия, 1988. – Ч. 1. – 760 с.

Самарский государственный технический университет

Россия, 443100, г. Самара,
ул. Молодогвардейская, д. 244,
тел.: (8462) 278-43-00; факс: (8462) 278-44-00
E-mail: postman@samgtu.ru

Чертес Константин Львович,
доктор технических наук, профессор

Самарина Ольга Анатольевна, аспирант
Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Гришин Борис Михайлович,
доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой «Водоснабжение и водоотведение»

Андреев Сергей Юрьевич,
доктор технических наук, профессор
кафедры «Водоснабжение и водоотведение»

Бикунова Марина Викторовна,
кандидат технических наук, доцент кафедры «Водоснабжение и водоотведение»

Samara State Technical University

Russia, 443100, Samara, Molodogvardejskaya str., 244,
tel.: (8462) 278-43-00; fax: (8462) 278-44-00
E-mail: postman@samgtu.ru

Chertes Konstantin Lvovich,
Doctor of Science in Engineering, Professor

Samarina Olga AnatoFevna, postgraduate
Penza State University of Architecture and Construction

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Grishin Boris Mikhailovich,
Doctor of Science in Engineering, Professor,
Head of Water Supply and Sewerage Department

Andreev Sergey Yuryevich,
Doctor of Science in Engineering, Associate Professor of Water supply and Sewerage Department

Bikunova Marina Viktorovna,
Candidate of Science in Engineering. Associate Professor of Water supply and Sewerage Department

ТЕХНОЛОГИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НАКОПИТЕЛЕЙ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

К.Л. Чертес, О.А.Самарина, Б.М. Гришин, С.Ю. Андреев, М.В. Бикунова

Приведены теоретические и экспериментальные исследования процессов биологической очистки концентрированных сточных вод в условиях очистных сооружений нефтехимического предприятия. Разработана технологическая схема пилотной и крупнотоннажной установки по очистке сточных вод накопителей нефтехимических отходов. Представлены результаты исследований по обработке концентрированных сточных вод на пилотном биореакторе в условиях очистных сооружений нефтехимического предприятия.

Ключевые слова: накопители нефтехимических отходов, биологическая очистка сточных вод, биореакторы

THE TECHNOLOGY OF THE OIL-CHEMICAL WASTE STORAGE'S SEWAGE BIOLOGICAL PURIFICATION

K.L. Chertes, O.A. Samarina, B.M. Grishin, S.Yu. Andreev, M.V. Bikunova

Theoretical and experimental investigations of concentrated sewage biochemical purification on the industrial equipment in conditions of sewage works at the petrochemical enterprise are shown in the article.

The technological scheme of pilot and large-capacity installation stores of petrochemical waste treatment is developed. The results of the concentrated sewage processing researches on a pilot bioreactor in conditions of sewage works at the petrochemical enterprise are presented.

Key words: petrochemical waste stores, sewage biological purification, bioreactors

На подавляющем большинстве очистных сооружений предприятий нефтехимического комплекса не решены вопросы обработки сточных вод накопителей жидких отходов. С течением времени из накопителей происходит постоянный перенос токсичных загрязнений в водоемы в концентрированном виде. Методы обработки нефтесодержащих сточных вод, образующихся в накопителях жидких отходов, требуют значительных затрат тепловой и электрической энергии, химических реагентов, а также разнообразного оборудования. Поэтому совершенствование, упрощение и интенсификация технологических процессов очистки сточных вод накопителей отходов нефтехимических предприятий (НХП) является важной экологической задачей.

В ведении НХП имеется большое количество бездействующих накопителей жидких отходов. Необходимость ликвидации данных накопителей требует удаления и очистки содержащегося в них концентрированного водного слоя.

Теоретический анализ

Водный слой в выемках накопителей НХП, как правило, образуется в результате многолетнего накопления атмосферных осадков и занимает до 95% пространства, заполненного отходами. Он представляет собой сточную воду, содержащую широкий спектр загрязнений сложной органической природы (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Диапазон концентраций загрязнений в водном слое накопителей жидких отходов нефтехимического производства

Показатель	Концентрации, мг/л
Взвешенные вещества	10000–20000
ХПК	5000–8000
БПК _{полн}	1200–2500
Нефтепродукты	1000–2000
Фенолы	3000–8000
Диметилформамид	110–250
Диметилпентан	90–140
n-требутилфенол	30–60
Дифенилоксид	20–50
Полиизобутилен	30–55
Циклогексанон	26–29

Загрязнения водного слоя идентичны по составу производственным сточным водам, сбрасываемым на станции биологической очистки (СБО) предприятия – собственника накопителя. Однако концентрации загрязнений водного слоя на 2–3 порядка выше, чем в заводском стоке. Неорганизованный залповый сброс концентрированного водного слоя на заводские СБО может повлечь ингибирование активного ила и общее ухудшение очистки. В связи с этим необходимо осуществлять сброс токсичного стока накопителя с учетом допустимой степени его разбавления основным потоком станции аэрации.

Производственный эксперимент по сбросу на СБО НХП (ЗАО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания») показал, что минимальные значения объемной кратности разбавления в системе «водный слой – заводской сток» должны быть не менее 1:4000. В условиях СБО производительностью от 50 до 100 тыс. м³/сут (наиболее распространенный для российских НХП диапазон мощностей заводских очистных сооружений) кратности разбавления 1:4000 соответствуют расходы сброса водного слоя 12,5–25 м³/сут. При таких незначительных расходах объем накопленных нефтехимических отходов – 37 тыс. м³ – может быть ликвидирован не менее чем за 5–10 лет (без учета времени рекультивации).

Сброс концентрированного водного слоя на СБО требует адаптации биоценоза активного ила к ингибирующему воздействию токсикантов.

Многочисленные исследования [1–4] доказывают, что при описании процессов биохимического окисления органических загрязнений сточных вод могут быть использованы уравнения ферментативных реакций.

Кинетика ферментативных реакций основана на предположении о существовании ферментативного комплекса. При этом предполагается, что комплекс образуется мгновенно и его концентрация определяется термодинамическим равновесием между ферментом, субстратом и данным комплексом. Зависимость скорости биохимической реакции от концентрации субстрата (концентрация органических веществ) описывается уравнением Михаэлиса – Ментена:

$$V = V_{\max} \cdot \frac{S}{S + K_S}, \quad (1)$$

где V_{\max} – максимальная скорость реакции, достигаемая при полном насыщении фермента субстратом; S – концентрация субстрата; K_S – константа Михаэлиса. При условии $K_S = S$ скорость окисления $V = \frac{1}{2} V_{\max}$.

При биохимической очистке сточных вод, содержащих токсичные соединения, наблюдается торможение биохимических процессов, которые принято называть субстратным ингибированием. Причиной торможения ферментативных реакций под действием высокой концентрации субстрата является взаимодействие промежуточных соединений еще с одной (или несколькими) молекулой субстрата, в результате чего образуется неактивное соединение. Кинетическое уравнение для субстратного ингибирования имеет вид

$$V = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{S}{\alpha \cdot K_S} + \frac{K_S}{S}}, \quad (2)$$

где α – коэффициент торможения ферментативной реакции.

С увеличением α торможение уменьшается до тех пор, пока совсем не исчезнет при $\alpha = \infty$. В этом случае ингибирующий комплекс вообще не образуется и уменьшение скорости реакции при больших концентрациях субстрата не происходит, а уравнение субстратного ингибирования принимает вид уравнения Михаэлиса – Ментена. Экспериментальное определение величины коэффициента торможения α представляет большой практический интерес, поскольку позволяет оценить истинную степень и характер влияния токсичных веществ на величину K_S и на значение максимальной скорости реакции V_{\max} , что, в свою очередь, дает возможность определить пути исключения этого торможения при разработке схемы и технологических параметров процессов биохимической очистки сточных вод, содержащих токсичные компоненты.

Существенно снизить величину коэффициента торможения α можно, используя в процессе биохимической очистки адаптированные к конкретному субстрату биоценозы. Применительно к очистке водного слоя накопителей актуальным является создание на территории СБО биореакторов на основе аборигенных свободно плавающих микроорганизмов и выращенных на их основе адаптированных иммобилизованных поликультур.

Экспериментальная часть

Технической реализации проекта по очистке водного слоя накопителей в условиях реконструированных СБО предшествовали исследования на пилотном биореакторе, схема и общий вид которого представлены на рис. 1.

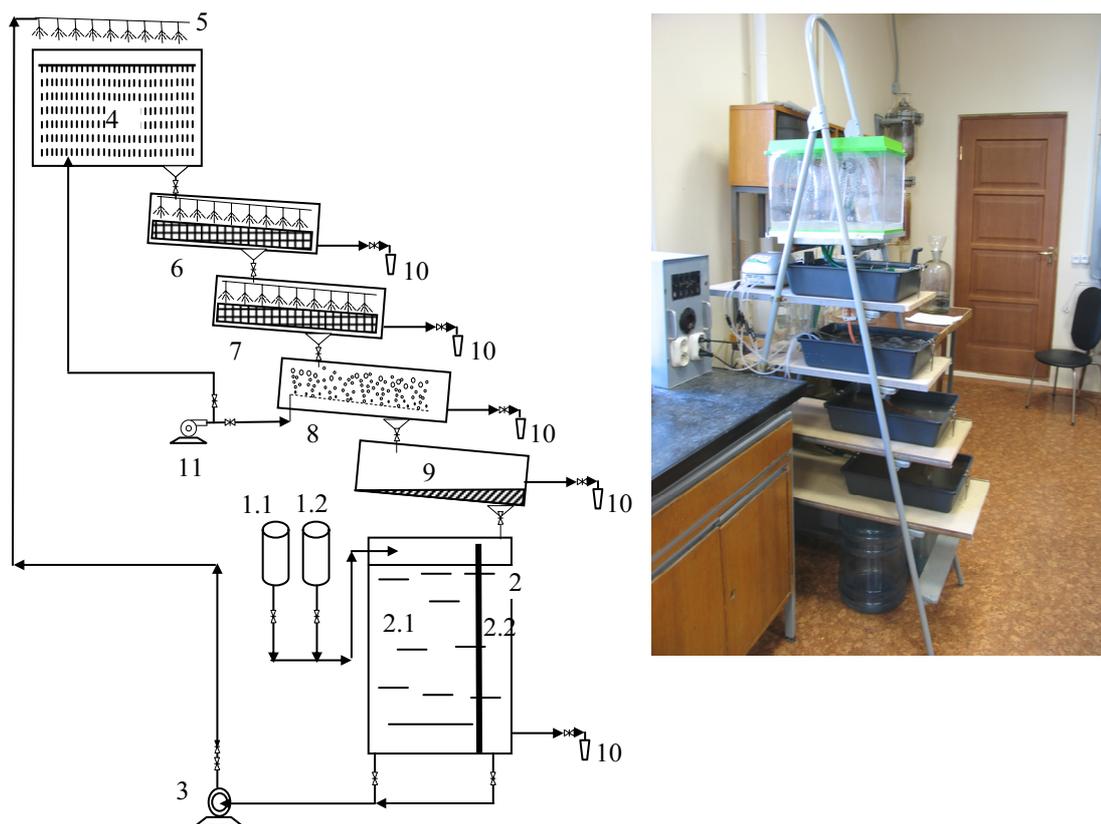


Рис. 1. Технологическая схема и общий вид пилотного биохимического реактора очистки водного слоя накопителей жидких отходов нефтехимического комплекса:

- 1.1, 1.2 – мерные емкости водного слоя и разбавляющего стока СБО соответственно;
 2 – сборный резервуар (2.1 – секция исходного стока, 2.2 – секция очищенного стока);
 3 – перистальтический насос; 4 – биотенк с загрузкой из полимерной ткани; 5 – капельный ороситель; 6 – биофильтр первой ступени, 7 – биофильтр второй ступени; 8 – аэротенк;
 9 – отстойник; 10 – пробоотборники; 11 – компрессор

Водный слой накопителей через мерник 1.1 объемом 20 л самотеком направлялся в сборный резервуар 2 на основе цилиндрической полимерной емкости объемом 60 л. Для разбавления водного слоя и создания питательной среды (субстрата) для микрофлоры через мерник 1.2 объемом 20 л в сборный резервуар 2 подавался производственный сток СБО, а также рабочий раствор биогенных элементов на основе хлористого калия, фосфоритовой муки, аммиачной селитры и кукурузного крахмала. Процентные доли исходных стоков и биогенных добавок поддерживались объемным способом с соблюдением соотношений биогенных элементов: С:N – 15:1; N:P:K – 2:1:0,5.

Сборный резервуар 2 был разделен подвижной герметичной перегородкой на две секции – очищенного стока 2.2 и исходного стока 2.1 – с тем, чтобы при необходимости обеспечить его рециркуляцию. Из сборного резервуара сточная вода при помощи рециркуляционного перистальтического насоса 3 регулируемой производительности закачивалась в биотенк 4 с тканой полимерной загрузкой – носителем иммобилизованной микрофлоры. Производительность пилотной установки задавалась в диапазоне рабочих нагрузок по очищаемому стоку – от 0,1 до 5 м³/сут.

Для дополнительной преаэрации стока в биотенке был использован компрессор 11. Подача воздуха осуществлялась через пористый керамический аэратор – аналог фильтросных труб СБО. Расход воздуха регулировался вентилем на напорном трубопроводе. Схема обмена веществ в элементарном слое биотенка показана на рис. 2 [3].

Биотенк, как и любой биоокислитель, представляет собой открытую экологическую систему, ограниченную в пространстве. Экосистема биотенка состоит из двух сред – живой (биоценоз биоплёнки) и неживой (конструктивная часть биотенка, компоненты движущихся жидкой и газовой фаз). Биологическая плёнка как живая

среда экосистемы биотенка обеспечивается питанием и энергией посредством изъятия и переработки загрязнений сточной воды.

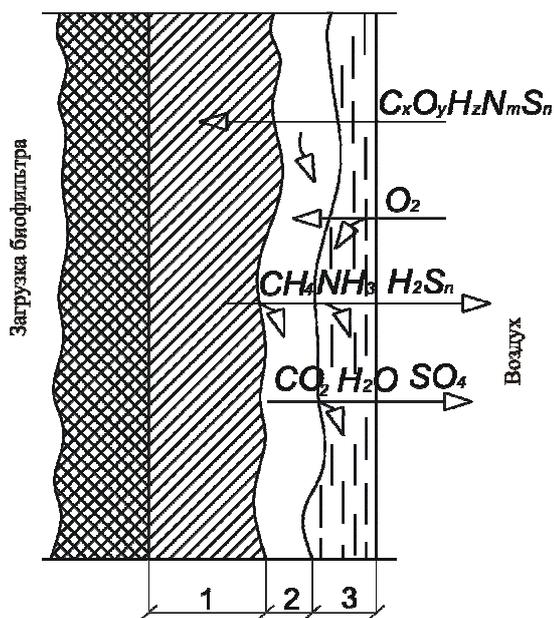


Рис. 2. Схема обмена веществ в элементарном слое биотенка:

1 – анаэробный слой биопленки; 2 – аэробный слой биопленки; 3 – слой сточной воды

Экосистема биотенка отличается устойчивым равновесием, то есть способностью за счет саморегулирования возвращаться в исходное состояние по пропускной способности и эффективности работы после отклонений от стабильного режима в результате воздействия окружающей среды и условий функционирования. Показателем жизнестойкости системы является большое разнообразие видового состава биопленки.

В экспериментах исходный сток подавался в биотенк через капельный ороситель 5 (см. рис. 1), выполненный в виде перфорированного полимерного шланга $\varnothing 0,5$ см с отверстиями $\varnothing 1$ мм, шагом 30 мм. В биотенке были установлены 32 вертикальных полимерных сетчатых шторки толщиной 1 мм с ячейками 2×2 мм. Размеры шторок в плане – 20×15 см с шагом 1 см. Постоянное смачивание шторок обеспечивало необходимые условия для постепенного наращивания на их поверхности иммобилизованной микрофлоры, адаптированной к очистке концентрированного водного слоя накопителей и его смеси со стоком СБО.

В донной части биотенка скапливался слой иловой смеси толщиной 2–3 см, насыщенной кислородом от компрессора; этот слой по мере накопления самотеком через патрубок, оборудованный вентилем, поступал на орошение поверхности загрузки биофильтра первой ступени 6. Биофильтр первой ступени был выполнен на основе прямоугольной в плане (45×25 см) полимерной емкости высотой 7 см, загруженной слоем керамзитового гравия толщиной 3 см с размерами гранул 10–15 мм. Подача иловой смеси в биофильтр производилась через капельный ороситель. Биофильтр имел уклон дна 0,01 для обеспечения самотечного движения стока в придонной части. Отделяемая биологическая пленка через отверстия в поддоне и капельный ороситель направлялась на биофильтр второй ступени 7 (см. рис. 1), конструкция которого была аналогична биофильтру первой ступени. В качестве загрузки биофильтра использовали комбинированный полимерный материал, обеспечивающий разрыхление иловой смеси и дополнительное накапливание иммобилизованной микрофлоры.

По мере необходимости иловая смесь очищаемой сточной воды и биопленки отбиралась из пробоотборников 10, отстаивалась и анализировалась на содержание загрязнений.

Сточная вода из биофильтра 7 направлялась на дополнительное аэрирование в пилотном аэротенке 8. Подача воздуха в аэротенк обеспечивалась компрессором 11.

Иловая смесь из пилотного аэротенка подавалась самотеком в отстойник 9 и далее в секцию очищенного стока 2.2 сборного резервуара 2. Рециркуляция насосом 3 в объеме 25–30% осуществлялась по мере необходимости, для отладки технологического режима очистки. Ручное регулирование потоков исходного и рециркуляционного стоков производилось при помощи вентиля на всасывающей линии насоса. Очищенный сток из бака через штуцер пробоотборника 10 отбирался на анализ.

Основным параметром, определяющим подобие процессов биохимического окисления в пилотном биореакторе и производственных условиях, являлось соответствие концентраций в стоке, поступающем в аэротенки СБО ЗАО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания» (ЗАО «ННК»), и в стоке, подаваемом на установку. Кроме того, ил, используемый в эксперименте, по видовому составу соответствовал микрофлоре аэротенков очистных сооружений ЗАО «ННК».

Расчетные технологические параметры пилотной установки, так же, как и производственных сооружений биологической очистки при сбросе водного слоя были заданы в следующих диапазонах: дозы ила – 2–4 г/л, концентрация растворенного кислорода в биотенке – не менее 2 мг/л, температура сточной жидкости (общий поток СБО) в зимний период – 10–15°C; в летний период – 20–35°C.

Эксперименты по очистке водного слоя накопителей ЗАО «ННК» проводились в период с сентября по декабрь 2007 г. В течение первых двух недель пилотная установка работала на стоке, поступающем на очистные сооружения ЗАО «ННК» для наращивания микрофлоры. Как показали наблюдения, нарастание микрофлоры и ее адаптация в условиях, приближенных к работе СБО ЗАО «ННК», происходили медленно. Простейшие были обнаружены только на 5-е сутки работы пилотной установки. В биотенке толщина слоя биологической пленки в зазорах между шторками и на стенках емкости составляла от 0,3 до 0,9 см.

В порах загрузки биофильтров первой и второй ступеней, а также на дне и стенках емкости толщина слоя биопленки достигала 0,5 см. В биопленке, а также активном иле при микроскопировании был идентифицирован широкий спектр простейших (около 20 видов). Наиболее характерные из них – брюхоночные, прикрепленные, черви круглые *Nematoda*, равноресничные *Paramecium caudatum* – соответствовали микрофлоре аэротенков очистных сооружений ЗАО «ННК». В октябре 2007 – марте 2008 г. были поставлены серии опытов по адаптации микрофлоры биопленки и активного ила под стоки котлованов. Пилотная установка последовательно нагружалась водным слоем в процентных долях к объему заводского стока 1; 2,5; 5 и 10 %, что от 40 до 400 раз больше значений кратностей разбавления в промышленном эксперименте.

В ноябре 2007 г. был смоделирован «залповый сброс» на пилотную установку водного слоя накопителей. Эксперимент выполнялся для определения способности адаптированной иммобилизированной микрофлоры сопротивляться токсическому воздействию со стороны биоингибиторов в жидких отходах. Токсичный водный слой с процентной долей 10 % к объему заводского стока, поступающего на СБО, подавался на пилотную установку для контакта с выращенной популяцией микроорганизмов без предварительной их адаптации к токсикантам отходов накопителей. Отобранные пробы анализировались на содержание ХПК и нефтепродуктов. Результаты анализа и расчетные эффекты очистки представлены в табл. 2.

Как видно из табличных данных, наиболее эффективно очистка водного слоя накопителей происходила при поддержании объемного соотношения с заводским стоком СБО в пределах до 1:100. Эффекты очистки по ХПК и нефтепродуктам – 89,7 и 82,1 % соответственно. Увеличение расхода водного слоя приводило к ингибированию микрофлоры и ухудшению биологической очистки с эффектом не более 60–76 %. «Залповый сброс» водного слоя приводил к гибели адаптированной микрофлоры. На десятые сутки после токсической атаки эффект очистки по ХПК был не более 3,5 %. Дальнейшая адаптация происходила медленно (до 1 месяца), однако позволила получить эффект очистки по ХПК не более 50–60 %.

Показатели эффективности работы пилотной установки

Показатели	Сточная вода		Эффект снижения загрязнений, %
	неочищенная	очищенная (10 сут)	
Исходный модельный сток			
Заводской сток + сток из котлованов (1 %)			
ХПК, мг/л	440,52	45,38	89,7
Нефтепродукты, мг/л	0,56	0,1	82,1
Заводской сток + сток из котлованов (2,5 %)			
ХПК, мг/л	1120,87	428,59	61,8
Нефтепродукты, мг/л	0,52	0,12	76,9
Заводской сток + сток из котлованов (5 %)			
ХПК, мг/л	1500,34	728	51,5
Нефтепродукты, мг/л	1,2	0,5	58,3
Заводской сток + сток из котлованов (10 %)			
ХПК, мг/л	3000	1800	40,0
Нефтепродукты, мг/л	6,32	3,47	45,1
Заводской сток + сток из котлованов (10 %): токсическая атака			
ХПК, мг/л	2850	2750	3,5
Нефтепродукты, мг/л	0,5	0,3	40,0

Результаты

Эксперименты показали, что очистка в биореакторах концентрированного водного слоя накопителей отходов НХП с помощью штаммов, выращенных на основе аборигенных микроорганизмов жидких отходов, принципиально возможна. Эффекты очистки по БПК_{полн} и фенолу составили соответственно 90–98 % и 83–99 %.

Данная технология предполагает сброс водного слоя накопителей на сооружения биологической очистки в теплое время года (с апреля по октябрь). Кроме того, сброс водного слоя будет произведен в приемную камеру СБО и смешан с общим потоком сточных вод (температура которых в любое время года не ниже 10–15°C). Учитывая соотношение сброса к общему потоку стоков в пределах не более 1:10, ощутимого снижения температуры стока в системе биологической очистки не предвидится. Одним из решений на стадии рабочего проектирования будет предусмотрено размещение биореакторов в отапливаемых корпусах.

После ликвидации промышленных накопителей биореакторы можно использовать для приема и обработки жидких нефтехимических отходов других объектов без ухудшения работы станций биологической очистки.

Литература

1. Яковлев, С.В. Биохимические процессы в очистке сточных вод [Текст] / С.В. Яковлев, Т.А. Карюхина. – М.: Стройиздат, 1980.
2. Евилевич, М.А. Оптимизация биохимической очистки сточных вод [Текст] / М.А. Евилевич, Л.Н. Бракшский. – Л.: Стройиздат, 1979.
3. Яковлев, С.В. Водоотведение и очистка сточных вод [Текст] / С.В. Яковлев, Ю.В. Воронов. – М.: АСВ, 2004.
4. Карелин, Я.А. Очистка производственных сточных вод в аэротенках [Текст] / Я.А. Карелин, В.Н. Жуков. – М.: Стройиздат, 1973.

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства
Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Андреев Сергей Юрьевич,
доктор технических наук, профессор
кафедры «Водоснабжение и
водоотведение»

Гришин Борис Михайлович,
доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой «Водоснабжение и
водоотведение»

Камбург Владимир Григорьевич,
доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой «Прикладная математика и
информатика»

Алексеева Татьяна Викторовна,
кандидат технических наук, доцент
кафедры «Водоснабжение и
водоотведение»

Ширшин Игорь Борисович,
аспирант кафедры «Водоснабжение и
водоотведение»

*Penza State University of Architecture and
Construction*

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Andreev Sergey Yuryevich,
Doctor of Science in Engineering, Associate
Professor of Water supply and Sewerage
Department

Grishin Boris Mikhailovich,
Doctor of Science in Engineering, Professor,
Head of Water Supply and Sewerage
Department

Kamburg Vladimir Grigor'evich,
Doctor of Science in Engineering, Professor,
Head of Applied Mathematics and
Information Science Department

Alekseeva Tatyana Viktorovna,
Candidate of Science in Engineering,
Associate Professor of Water supply and
Sewerage Department

Shirshin Igor Borisovich,
postgraduate of Water supply and Sewerage
Department

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФЛОТАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

С.Ю.Андреев, Б.М.Гришин, В.Г.Камбург, Т.В.Алексеева, И.Б. Ширшин

Рассмотрены вопросы математического моделирования процессов флотационной очистки сточных вод. Даны описания термодинамических и кинетических моделей флотационного процесса. Показано, что использование математических моделей устройств для очистки сточных вод позволяет оптимизировать их технологические и экономические показатели без существенных затрат на проведение дополнительных экспериментальных исследований.

Ключевые слова: сточные воды, флотационная очистка, химическая технология процессов, математическая, термодинамическая и кинетическая модели

WASTE WATER FLOTATION PURIFICATION PROCESSES MODELLING

S.Yu. Andreev, B.M. Grishin, V.G. Kamburg, T.V. Alekseeva, I.B. Shirshin

The questions of waste water flotation purification processes are considered. The descriptions of thermodynamics and kinetics models are given. The mathematics models of waste water purification devices application allow to give optimization of their technological and economical indexes without essential expenditures for carrying out additional experimental investigations.

Key words: waste water, flotation purification, chemical technological processes, mathematics, thermodynamics and kinetics models

Введение

Важными особенностями современного этапа технического прогресса являются все возрастающая сложность внедряемых в производство технологических процессов и значительно ускорившиеся темпы их внедрения.

Существенно сократить сроки освоения новых технологических процессов и снизить затраты на их внедрение позволяют методы моделирования. В настоящее время моделирование занимает почетное место в теоретических основах практически всех отраслей промышленности. К числу наиболее быстро развивающихся ее разделов относится моделирование химико-технологических процессов, в том числе процессов очистки сточных вод.

Существующие математические модели можно условно подразделить на три группы:

1) экспериментально-математические модели (эмпирические), в которых количественные оценки взаимосвязей между основными элементами производятся путем аппроксимирования полученных экспериментальных данных;

2) полуэмпирические модели, предусматривающие выведение критериальных комплексов с использованием методов теории подобия (Пи-теоремы) и описание с их помощью исследуемых процессов;

3) теоретические (детерминированные) модели, базирующиеся на фундаментальных закономерностях и уравнениях, на существенных устойчивых и неслучайных связях между свойствами материальных объектов.

Модели первого типа дают наиболее точные результаты только в узких границах значений параметров, соответствующих условиям проведения исходных экспериментов. Модели второго типа обладают большей универсальностью. Наиболее точными прогнозирующими свойствами, позволяющими исследовать особенности изучаемой системы с широким диапазоном изменений ее параметров, обладают модели третьего типа.

Теоретические математические модели принято подразделять на следующие группы:

1) модели, полученные с использованием термодинамического подхода;

2) модели, полученные с использованием кинетического подхода.

Термодинамический подход позволяет оценить вероятность перехода системы из одного состояния в другое, используя понятие изменения ее внутренней энергии. Кинетический подход, в отличие от термодинамического, предполагает и изучение скорости процесса перехода (количественных и качественных характеристик процесса в момент перехода системы из одного состояния в другое).

Теоретический анализ

Первыми теоретическими моделями, описывающими процесс флотации, являлись модели, полученные с использованием термодинамического подхода.

Были выделены два основных направления. Первое направление (контактное) исходит из термодинамического анализа прилипания частиц к пузырькам газа на основе общих положений теории смачивания и предполагает устойчивость системы «частица – пузырек» только при условии образования трехфазного периметра смачивания – места соприкосновения жидкости, газа и поверхности частицы.

В элементарном акте флотации по механизму столкновения, под которым понимается взаимодействие единичной частицы с единичным пузырьком, были выделены две основные стадии процесса: сближение поверхности частицы с пузырьком и закрепление частицы на пузырьке.

Вероятность закрепления частицы определяется вероятностями прилипания и сохранения частицы на пузырьке.

В результате действия силы тяжести либо инерционных сил может произойти отрыв частицы от поверхности пузырька. Эти силы пропорциональны кубу линейных размеров частицы (объему), т.е. достаточно велики для крупных частиц и малы для мелких.

Для сравнения можно указать, что силы отрыва при размере частиц 100 мкм в миллион раз больше, чем для частиц размером 1 мкм. По этой причине закрепление крупных частиц на пузырьке возможно лишь с помощью формирующегося в месте контакта трехфазного периметра смачивания, который может сопротивляться большим отрывным силам.

Закономерности такой контактной флотации описаны в литературе по флотационному обогащению полезных ископаемых [1–3].

Второе направление (бесконтактное) рассматривает процессы флотации мелких частиц, при которых силы отрыва уравновешены поверхностными силами. В этом случае не формируется трехфазный периметр, так как краевой угол смачивания может оказаться второстепенным фактором, а главное значение приобретают поверхностные силы: молекулярные силы притяжения и электростатические силы взаимодействия двойных слоев частицы и пузырька, которые чаще всего имеют один и тот же отрицательный заряд.

В технологии флотационной очистки воды от нефтепродуктов, т.е. выделения тонкоэмульгированных частиц с пузырьками воздуха, наибольшее значение имеет неконтактная флотация ввиду малых размеров извлекаемых частиц. В связи с этим особенности и теоретические положения процесса флотации мелких частиц, рассматриваемые в настоящей работе, представляют практический интерес.

Теоретические основы флотации мелких частиц активно разрабатывались Б.В. Дерягиным и представителями его научной школы [4–8].

Влияние гидратации поверхностей частицы и пузырька в определении флотационных явлений рассматривалось также в работах В.И. Классена [2] и К.Ф. Белоглазова [7].

В основе всех термодинамических моделей лежит предположение, в соответствии с которым при прилипании частицы к пузырьку газа образуется флотоагрегат, свободная энергия которого меньше, чем у исходной системы [2–4].

Суммарная энергия исходной системы, Дж:

$$W_1 = S_{ж-г} \sigma_{ж-г} + S_{ж-ч} \sigma_{ж-ч}, \quad (1)$$

где $S_{ж-г}$ и $S_{ж-ч}$ – площади поверхности раздела фаз «газ – жидкость» и «жидкость – флотируемая частица», m^2 , соответственно; $\sigma_{ж-г}$ и $\sigma_{ж-ч}$ – коэффициенты поверхностного натяжения на границе раздела фаз «газ – жидкость» и «жидкость – частица», Дж/м², соответственно.

При образовании единичной площади контакта частицы с пузырьком свободная энергия системы

$$W_2 = (S_{ж-г} - 1)\sigma_{ж-г} + \sigma_{ч-г} + (S_{ж-ч} - 1)\sigma_{ж-ч}, \quad (2)$$

где $\sigma_{ч-г}$ – коэффициент поверхностного натяжения на границе «частица – газ», Дж/м².

Уменьшение свободной энергии системы составляет

$$\Delta W = W_1 - W_2 = \sigma_{ж-г} + \sigma_{ж-ч} - \sigma_{ч-г}. \quad (3)$$

В соответствии со вторым законом Лапласа для единичной площади контакта пузырька и частицы уменьшение свободной энергии системы, Дж:

$$\Delta W = \sigma_{ж-г} (1 - \cos \theta), \quad (4)$$

где θ – краевой угол смачивания.

Таким образом, в результате образования агрегата «пузырек – частица» происходит уменьшение свободной энергии системы, значение которой пропорционально поверхности контакта частиц и пузырьков, поверхностному натяжению на границе «газ – жидкость» и краевому углу смачивания. Величину $(1 - \cos \theta)$ принято называть мерой флотируемости частиц.

Флотируемость зависит также и от характера частиц. Например, гидрофильные гидроокиси металлов имеют очень малый краевой угол смачивания, однако они образуют хлопья, в которые проникают пузырьки газа, в результате чего оказывается возможной их флотация с высокой эффективностью без применения специальных реагентов.

Из формулы (4) следует, что при постоянном $\sigma_{ж-г}$ с повышением θ будет увеличиваться ΔW , а следовательно, и устойчивость флотокомплекса «частица – пузырек».

В [7] впервые был рассмотрен процесс прилипания на основе учета механизма адсорбции на поверхности пузырька.

В [5] рассматривается капиллярная теория флотации. Приводятся исследования условия формирования трехфазного периметра смачивания с учетом его линейного натяжения. Сделан вывод о том, что на сферической частице трехфазный периметр может сформироваться только в том случае, если его радиус r превосходит некоторое критическое значение r_k , определяемое по формуле

$$r_k = \left[1 + \frac{r_c^2 \sigma^2}{K^2} (\cos \theta_2 - \cos \theta)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \cdot R, \quad (5)$$

где r_c – радиус частицы, м; σ – коэффициент поверхностного натяжения границы раздела фаз «жидкость – газ», Дж/м²; K – коэффициент линейного натяжения трехфазного периметра, Дж/м²; θ_2 и θ – соответственно углы смачивания искривленной и плоской поверхностей частицы.

Основной результат, представленный в [5], состоит в том, что отличное от нуля значение угла смачивания θ еще не гарантирует возможность прилипания, как это можно было бы заключить на основе формулы (4), т.е. учет кривизны частицы и линейного натяжения трехфазного периметра приводит к качественно иным выводам.

Более глубокий анализ результатов, полученных с использованием термодинамического подхода, показывает серьезные расхождения с экспериментальными данными. Хотя устойчивость флотационного процесса и свидетельствует о конечном понижении свободной энергии системы «частица – пузырек» при переходе в связанное состояние, что в общем оправдывает термодинамический анализ путем сопоставления величин конечной и начальной свободных энергий, тем не менее с точки зрения кинетики процесса можно прийти к выводу, что в большинстве случаев самопроизвольному акту слипания должно предшествовать преодоление энергетического барьера под действием внешних сил. Изучая только направление и результат процесса, термодинамика не рассматривает такие важные вопросы, как механизм и скорость протекания процесса. Таким образом, только сочетание термодинамического и кинетических методов может дать достаточно полную информацию о флотационном процессе.

Тот факт, что термодинамический метод первоначально доминировал в теории флотации, объясняется прежде всего разрывом, который существовал между теорией и практикой. Простота и универсальность этого метода, позволяющие легко решать такой важный вопрос, как возможность существования устойчивой системы «частица – пузырек», сделали его незаменимым в описании флотационных процессов, используемых в обогащательной промышленности, которые требуют избирательного извлечения сравнительно крупных частиц (более 10 мкм).

Для крупных частиц стадия сближения с пузырьком воздуха облегчена их инерционностью, и кинетика этого процесса может остаться нерассмотренной.

Игнорирование кинетики стадии сближения для мелких частиц (менее 10 мкм), являющихся практически безинерционными, не позволяет получить корректные результаты.

Таким образом, исследование кинетики сближения частицы с пузырьком воздуха в теории флотационной очистки нефтесодержащих сточных вод, загрязненных главным образом эмульсиями, представляющими собой мелкие безинерционные частицы, имеет решающее значение.

Необходимость изучения кинетики флотации обосновывается более глубоким пониманием явлений, лежащих в ее основе; впервые она была отмечена академиком А.Н. Фрумкиным [3]. При этом под кинетикой флотационного процесса следует понимать рассмотрение во времени всех элементарных актов флотации и конечных ее показателей [2]. Особый интерес представляет процесс осаждения частиц на поверхность единичного пузырька, его эффективность, а также скорость флотации коллективом пузырьков. Этим вопросам уделялось значительное внимание уже на ранних этапах развития кинетической теории флотации [2; 3].

Для вывода уравнения скорости флотации авторами [6] был использован химический закон действия масс

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -KN^a C^b, \quad (6)$$

где N – счетная концентрация флотируемых частиц, шт/м³; C – счетная концентрация воздушных пузырьков, шт/м³; a и b – показатели степени; K – константа скорости процесса флотации.

К.Ф. Белоглазовым [7] было предложено при оценке физико-химической кинетики процесса флотации не учитывать концентрацию воздушных пузырьков, так как она остается постоянной величиной. Полученное им уравнение скорости флотации имело вид

$$\frac{dN}{dt} = -KN^a. \quad (7)$$

Путем преобразования формулы (4) и ее интегрирования для случая $a = 1$ была получена формула, описывающая процесс флотации монодисперсных частиц коллективом пузырьков газа:

$$N_T = N_0 e^{-KT}, \quad (8)$$

где N_0 и N_T – счетные концентрации флотируемых частиц в начальный момент времени и через T секунд.

Если вместо значений N_0 и N_T использовать понятие коэффициента извлечения частиц

$$\alpha = 1 - \frac{N_T}{N_0},$$

то формула (8) примет вид

$$\alpha = 1 - e^{-KT}. \quad (9)$$

Из уравнения (9) следует, что константа скорости процесса флотации имеет размерность величины, обратной времени, с⁻¹:

$$K = \frac{1}{\tau}, \quad (10)$$

где τ – характерное время очистки сточных вод, в течении которого концентрация флотируемых частиц убывает в e раз.

Таким образом, зная продолжительность процесса флотации T , начальную и конечную счетные концентрации флотируемых частиц N_0 и N_T , в соответствии с формулой (10) можно определить константу скорости:

$$K = \frac{\ln \frac{N_0}{N_T}}{T}. \quad (11)$$

В качестве физической интерпретации констант скорости процесса флотации К.Ф. Белоглазовым было предложено рассматривать коэффициент K как произведение вероятности столкновения частиц с пузырьком и вероятности их закрепления на поверхности пузырька.

В работе Б.В. Дерягина [4] приводится следующее выражение для определения константы скорости извлечения взвешенных частиц в процессе флотации монодисперсных систем

$$K = \frac{3qE}{4R_{II}}, \quad (12)$$

где q – объем газа, поступающего в единицу времени через единицу площади поперечного сечения флотационного объема, м³/м²·с; R_{II} – радиус пузырька воздуха, м; E – коэффициент эффективности захвата флотируемой частицы пузырьком воздуха.

В связи с тем, что распределение пузырьков по крупности в реальных полидисперсных процессах флотации близко к нормальному, в качестве радиуса пузырьков принимают его среднестатистическое значение.

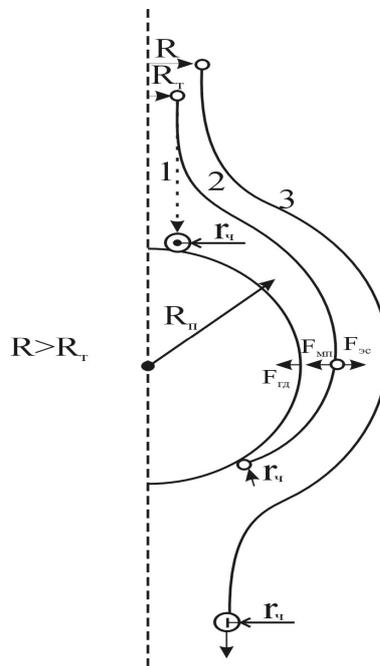
Параметр E является сложнейшей функцией, зависящей от многих факторов. Известно, что на ход флотационного процесса влияют такие факторы, как род флотируемого материала, размер частиц и пузырьков, электрокинетический потенциал пузырьков воздуха и флотируемых частиц, наличие реагентов и т.д.

Первая попытка определить коэффициент эффективности захвата E была сделана в [2] с опорой на математический аппарат, разработанный в механике аэрозолей:

$$E = \frac{r_T^2}{R_{II}^2}, \quad (13)$$

где r_T – максимальный радиус трубки тока, набегающего на пузырек потока жидкости, все частицы из которой задерживаются на поверхности пузырька, м.

Схематично процесс сближения частицы с пузырьком воздуха изображен на рисунке.



Траектории сближения флотируемой частицы с пузырьком газа:

- 1 – траектория инерционной (крупной) частицы; 2 – траектория безинерционной частицы;
3 – траектория безинерционной частицы, находящейся за пределами трубки тока

Процессы сближения инерционных (крупных) и безинерционных частиц с поверхностью пузырька имеют качественные различия.

При приближении к поверхности пузырька инерционной частицы ее траектория почти не изменяется, так как силы инерции компенсируют гидродинамическое воздействие потока жидкости, изменяющего свою траекторию вблизи поверхности пузырька газа. Частица движется прямолинейно вплоть до столкновения с поверхностью пузырька воздуха, которое произойдет, если прицельное расстояние δ (расстояние между проекциями центра пузырька и центра частицы) меньше суммы радиуса пузырька и радиуса частицы:

$$\delta < R_{II} + r_{\text{ч}}. \quad (14)$$

Безинерционные частицы вблизи поверхности пузырька ведут себя иначе. При обтекании поверхности пузырька жидкостью линии тока искривляются, увлекая за собой частицу. Чем меньше размер частицы и разница ее плотности с веществом среды, тем меньше действующие силы инерции и больше приближение ее траектории к траектории линии тока жидкости.

Возможность инерционного осаждения частиц на пузырьке в соответствии с рекомендациями [5, 8] определяется безразмерным параметром

$$\lambda = \frac{l}{R_{\Pi}}, \quad (15)$$

где l – инерционный пробег частицы, м;

$$l = \frac{2Vr_{\text{ч}}^2\Delta\rho}{9\eta}, \quad (16)$$

где V – скорость движения частицы относительно пузырька, м/с; $\Delta\rho$ – разность плотностей среды и частицы, кг/м³; η – динамический коэффициент вязкости среды, Па·с.

Инерционное осаждение возможно, если $\lambda \leq \lambda_{\text{кр}}$. В [8] для критического значения параметра $\lambda_{\text{кр}}$ получено число

$$\lambda_{\text{кр}} = \frac{1}{24}.$$

Подставив это значение в формулы (15) и (16), можно получить выражение для критического радиуса частицы, ниже которого силы инерции не обеспечивают сближения частицы с пузырьком:

$$\lambda_{\text{кр}} = \frac{2Vr_{\text{ч}}^2\Delta\rho}{9\eta R_{\Pi}} = \frac{1}{24} \rightarrow r_{\text{ч}}^{\text{кр}} = \sqrt{\frac{9\eta R_{\Pi}}{48V\Delta\rho}}. \quad (17)$$

Приняв скорость осаждения частицы равной скорости всплывания пузырька воздуха относительно жидкости, имеем в соответствии с законом Стокса

$$V = \frac{2gR_{\Pi}^2(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}})}{9\eta} \approx \frac{2gR_{\Pi}^2}{9\nu}, \quad (18)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости; $\rho_{\text{г}}$ – плотность газа внутри пузырька, кг/м³ ($\rho_{\text{г}} \ll \rho_{\text{ж}}$); ν – кинематический коэффициент вязкости жидкости, м²/с; g – ускорение свободного падения, $g = 9,8$ м/с².

Подставляя выражение (18) в (17), имеем:

$$r_{\text{ч}}^{\text{кр}} = \sqrt{\frac{9\eta R_{\Pi}}{48\Delta\rho} \frac{9\nu}{2gR_{\Pi}^2}} = \sqrt{\frac{27}{32} \frac{\eta\nu}{gR_{\Pi}\Delta\rho}} = \sqrt{\frac{27}{32} \frac{\nu^2}{gR_{\Pi}} \frac{\rho_{\text{ж}}}{\Delta\rho}}. \quad (19)$$

При радиусе флотируемой частицы, превышающим критический радиус ($r_{\text{ч}} > r_{\text{ч}}^{\text{кр}}$), имеет место ее инерционное осаждение на поверхности пузырька.

Коэффициент эффективности захвата в элементарном акте инерционного столкновения частицы с пузырьком авторы [4] рекомендуют оценивать по формуле

$$E = \frac{\lambda^2}{(\lambda + 0,2)^2}. \quad (20)$$

Если значение E в формуле (20) близко к единице, то можно считать, что происходит захват крупных частиц пузырьками по инерционному механизму. Для малых частиц ($r_{\text{ч}} < r_{\text{ч}}^{\text{кр}}$) инерционное осаждение невозможно.

В этом случае в соответствии с рекомендациями [4] E определяется для стоксовского режима всплывания пузырьков воздуха ($Re = \frac{2r_{\text{п}}V}{\nu} < 1$) по формуле

$$E = \frac{3}{2} \left(\frac{r_{\text{ч}}}{R_{\text{п}}} \right)^2. \quad (21)$$

По некоторым данным, формула (21) остается справедливой до $Re < 20$ [8].

Для режима всплывания пузырьков воздуха, отличного от стоксовского ($Re > 1$), коэффициент E определяется по формуле

$$E = \frac{3r_{\text{ч}}}{R_{\text{п}}}. \quad (22)$$

Переходя от счетных концентраций к массовым, Е.А. Стахов приводит формулы, описывающие кинетику извлечения нефтепродуктов из воды при напорной флотации [9]:

– для флотации пузырьками со средним диаметром менее 80 мкм

$$C_{\text{к}} = \frac{C_{\text{н}}}{e^{0,016q_{\text{г}} n r_{\text{ч}}^{1,4} T}}, \quad (23)$$

где n – счетная концентрация пузырьков во флотаторе, шт./м³;

– для флотации пузырьками со средним диаметром более 80 мкм

$$C_{\text{к}} = \frac{C_{\text{н}}}{e^{0,6q_{\text{г}} n R_{\text{п}} r_{\text{ч}}^{0,8} T}}, \quad (24)$$

где $C_{\text{н}}$ и $C_{\text{к}}$ – начальная и конечная концентрация нефтепродуктов, кг/м³; $q_{\text{г}}$ – объем газа, поступающего в единицу времени через единицу площади поперечного сечения флотатора, м³/с·м²;

$$q_{\text{г}} = \frac{Q_{\text{г}}}{F_{\text{ф}}}. \quad (25)$$

Здесь $Q_{\text{г}}$ – расход газа в выделившихся из раствора при дросселировании пузырьках, м³/с; $F_{\text{ф}}$ – площадь поперечного сечения флотатора, м².

Результаты

На основе теоретического анализа термодинамических и кинетических процессов флотации показано, что эффективность удаления мелкодисперсных эмульсий нефтепродуктов зависит от степени дисперсности водовоздушной смеси и величины ее газонасыщения.

Разработка новых технологий генерирования тонкодисперсных водовоздушных смесей с повышенным газонасыщением позволит существенно повысить эффективность флотационной очистки сточных вод.

Литература

1. Годен, А.М. Флотация [Текст] / А.М. Годен. – М.: Госгортехиздат, 1959.
2. Классен, В.И. Введение в теорию флотации [Текст] / В.И. Классен, В.А. Мокроусов. – М.: Госгортехиздат, 1959.
3. Фрумкин, А.Н. Физико-химические основы теории флотации [Текст] / А.Н. Фрумкин. – М.: АН СССР, 1932.
4. Дерягин, Б.В. Основы и контроль процессов флотации [Текст] / Б.В. Дерягин, С.С. Духин, Н.Н. Рулев. – М.: Недра, 1980.
5. Рулев, Н.Н. Теория флотации мелких частиц и флотационной водоочистки [Текст]: дис.... к.х.н. / Н.Н. Рулев. – Киев, 1977.
6. Рулев, Н.Н. Гидродинамическое разрушение дисперсных систем [Текст] / Н.Н. Рулев, С.В. Карасев // Химия и технология воды. – 1990. – Т.12. – № 10. – С. 887–890.
7. Белоглазов, К.Ф. Закономерности флотационного процесса [Текст] / К.Ф. Белоглазов. – А.: Metallurgizdat, 1947.
8. Перепелкин, К.Е. Газовые эмульсии [Текст] / К.Е. Перепелкин, В.С. Матвеев. – Л.: Химия, 1979.
9. Стахов, Е.А. Руководство по расчету и применению напорных флотационных установок для очистки мазутных сточных вод на объектах минобороны [Текст] / Е.А. Стахов. – М.: ЛВВИСКУ, 1981.

АРХИТЕКТУРА

ARCHITECTURE

УДК [796.5:719:728.54](470.40)

Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Киреева Людмила Алексеевна,
аспирант кафедры «Основы
архитектурного проектирования».
E-mail: lak1980@rambler.ru

*Penza State University of Architecture and
Construction*

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Kireeva Ludmila Alekseevna,
postgraduate of Architectural Designing Fun-
damentals Department.
E-mail: lak1980@rambler.ru

ПОТЕНЦИАЛ ПЕНЗЕНСКОГО РЕГИОНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭКОТУРИСТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Л.А. Киреева

Проанализирован природный потенциал Пензенской области с точки зрения создания на её территории экотуристических комплексов. Рассмотрена возможность улучшения экономического состояния региона путём привлечения туристических масс.

Ключевые слова: экотуризм, сельский туризм, туриндустрия, комплекс, ресурсы, внедрение

PENZA REGION POTENTIAL FOR CREATING ECO-TOURISM COMPLEXES

L.A. Kireeva

The article is devoted to Penza region nature potential in terms of creating eco-tourism complexes on its territory. Besides, the possibility of improving the economics of the region through attracting tourists is revealed.

Key words: eco-tourism, agro-tourism, tourism industry, complex, resources, introduction

Введение

Проблема сохранения и передачи архитектурных, исторических, культурных и других ценностей в настоящее время актуальна в нашей стране как никогда. Статистические исследования показывают, что туризм является одним из наиболее увлекательных и действенных способов передачи знаний, традиций, нравственных ценностей будущим поколениям. Во многих странах туризм является одним из значимых направлений в развитии экономики, способствующих в то же время укреплению связей с другими государствами. Это касается не только традиционных для отдыха стран, где солнце, море и экзотика привлекают туристов на протяжении уже нескольких веков.

В развитых европейских странах второе место по популярности занимает экологический туризм. 35 % горожан отдают предпочтение агротуризму, который приносит около 20 % общего дохода туриндустрии. В России доля экологического туризма по отношению к общегосударственной туриндустрии пока не превышает 7 % [1], хотя в нашей стране существуют все условия для развития данного направления.

Мировой туризм сегодня все более «зеленеет». На смену трем «S» (sun, sea, sand – солнце, море, песок) приходят три «L» (landscape, lore, leisure – пейзаж, традиции, досуг). Это уже четко сформировавшаяся мировая тенденция. Интересно, что, когда по программе ООН проводились соответствующие исследования, 82 процента опрошиваемых выразили желание отдыхать в своей стране – на природе, в сельской экологически чистой местности. Кстати, это характерно почти для всех стран мира: 80–90 процентов агроэкотуристов – это собственные граждане. Исключение – Словения и Австрия: там отдыхают в основном немцы. Но это уже исторически сложившаяся традиция [2].

Однако в мировой практике индустрии туризма отсутствует единая универсальная концепция экотуризма. Каждое государство стремится создать собственную национальную модель, подчеркивающую его исторические традиции.

Природный потенциал Пензенской области

Актуальность вопроса о возможности создания на территории Пензенской области эко-туристических и как разновидности – агро-туристических комплексов обоснована повышенной потребностью в охране и воссоздании национальных ландшафтов, исторических памятников культуры с одной стороны и кризисом в различных секторах экономики – с другой.

Для Пензенской области туризм – явление не новое. Ежегодно наш край посещают около полумиллиона человек. Такие визиты, как правило, связаны с объектами, известными на всю страну. В то же время существующая система индустрии туризма в Пензе охватывает далеко не весь спектр природных, культурно-исторических, социальных и других ресурсов региона для создания системы комплексного экотуризма. Требуется более широкое освоение территорий и внедрение новой концепции многофункционального её использования в данном направлении, тем более что возможности для этого в Сурском крае есть [3].

Далеко за рубежом известны памятники культуры Сурского края: Тарханы, Радищево, Наровчат. С Пензенской землёй связаны судьбы великих людей: Лермонтова, Дениса Давыдова, Голицына, Суворова, Салтыкова-Щедрина, Ключевского, Куприна – всего более 200 имён тех, кто родился или побывал здесь и полюбил Сурскую землю.

Но в первую очередь основным фактором для развития индустрии экологического туризма следует считать уникальность природной составляющей.

Пензенская область сочетает в себе удивительные противоположности: жаркое лето и холодная зима, пограничье лесной и степной зон. Эта особенность порождает вторую – изобилие растительности.

Леса занимают 1004,3 тыс. га – 20 % всей территории области. Наиболее лесистыми районами являются Городищенский, Никольский, Кузнецкий, Лунинский, Сосновоборский; уступают им лишь Земетчинский и Мокшанский. В лесах произрастают дуб, липа, ясень, клен, вяз и другие виды сосновых и широколиственных деревьев. Лес был для местных жителей источником пищи, сырья для изготовления одежды, обуви, посуды, орудий труда и предметов быта, лес кормил и согревал человека, из леса рубили храмы, избы, бани, мосты. В конце XVII в. пензенский матчевый (корабельный) лес использовался при строительстве отечественного военно-морского флота. Наиболее ценные и притягательные для туристов лесные массивы объявлены охраняемыми территориями. Участок «Верховья Суры» представлен сосновыми и смешанными лесами. На реке Кададе расположен красивый бор «Борок», на территории Чаадаевского лесничества выделен Саловский сосновый бор. Свыше 120 лет существует в Земетчинском районе Салтыковский парк, соединивший в себе лесной и парковый пейзажи. В Арбековском лесу можно встретить редкие для Пензенской области виды растительности. Памятником природы объявлен и Большевьясский лес, что находится в Лунинском районе.

Луга занимают около 10 % территории области. Растительный покров лугов составляют многолетние травы. Большая часть лугов возникла в результате осушения болот и сведения кустарников. Площадь лугов катастрофически сократилась в 1950-х гг. из-за хищнической распашки пойменных и заливных земель.

Степь, ассоциируемая в историческом плане с «диким полем», где хозяйничали кочевые племена, сейчас занимает 64 % всей территории Пензенской области. Когда-то нетронутая плугом степь привлекала ковылем и бурным разнотравьем и была прекрасными обиталищами для грызунов, стадных копытных и хищников, находивших себе здесь много пищи. Степь была больше всего подвергнута хозяйственной деятельности человека, поэтому катастрофически быстро утрачивается ее природная первозданность и целомудрие. В 1989 г. на площади 8339 га был создан заповедник «Приволжская лесостепь». Три степных участка имеют заповедную неприкосновенность: Островцовская степь площадью 352 га в Колышлейском районе, Попереченская степь площадью 252 га в Пензенском районе; Кунчеровская степь площадью 997 га на стыке Камешкирского, Кузнецкого и Неверкинского районов.

Важность и уникальность водных ресурсов области также неоспорима. Пензенские реки всегда были богаты рыбой. Еще в XVIII–XIX вв. в Суру заходил каспийский лосось, а в холодных притоках в XX в. обитала форель. В Суре и Мокше встречалась белорыбца, заходили миноги и осетры. Стерлядь была столь обычной, что выделилась в особую разновидность под названием «сурской стерляди». Европейский подкаменщик внесен в Красную книгу РСФСР.

В каждом районе области располагается огромное количество водных источников и родников, уникальных по своим химическим свойствам, многие из которых относят к святым. Наиболее известные из них:

- Салолейка, Нижнеломовский район;
- Соловцовка, Пензенский район;
- Семиключье, Шемышейский район.

Включение их в структуру природных достоятий Пензенской области является неоспоримым (см. рисунок на цветной вклейке).

Все это позволяет позиционировать Сурский край как регион с огромными потенциальными эколого-туристическими возможностями.

Существует определённый ряд факторов, которые позволяют судить о возможной организации туриндустрии на какой-либо территории. Сюда относятся:

- разнообразие туристических ресурсов (природные, культурно-исторические, религиозно-паломнические, социальные и др.);
- доступность для различных категорий туристов;
- наличие исходной минимальной инфраструктуры для размещения туристов;
- разнообразие природных ландшафтов, богатство и безопасность флоры и фауны, наличие водных источников, прудов, озер и т.п.
- степень занятости сельского населения и желание местных жителей работать в системе обслуживания туристов;
- возможность отчуждения земель под строительство объектов культурно-бытового назначения, благоустройство территории;
- экономическая привлекательность для инвесторов.

Анализируя районы Пензенской области с учётом вышеперечисленных факторов, можно с уверенностью говорить о том, что создание на её территории таких многофункциональных комплексов возможно.

Экономическая сторона экотуризма

Изменившееся социально-экономическое положение в России привело к появлению в обществе нового потребителя туриндустрии. Сложилось два типа клиентов. Первый, более состоятельный, мобильный, стремится к независимому времяпрепровождению, имеет возможность сравнить условия туризма за рубежом, требует индивидуальных туров. Он готов вложить даже определенные инвестиции, но в обмен

предъявляет более высокие требования к качеству туруслуг. Может потребовать номер-люкс, а может довольствоваться минимальными удобствами, но обязательно с нетрадиционной программой часто экстремальных развлечений.

Другой тип клиентов с трудом находит время для отдыха, обладает ограниченными материальными ресурсами и для него экологический туризм (пеший, велосипедный, конный) – единственная возможность расширения спектра различных видов отдыха, снятия стрессов, улучшения физического состояния организма.

Разные социальные и возрастные группы людей предъявляют к туризму различные требования. Экотуризм демократичен по отношению к любой из групп – от малообеспеченных слоев населения до людей с высокими запросами [4].

Внедрение экологического туризма в сектор туристической отрасли Пензенской области – актуальная проблема. Обусловлена она как повышенной потребностью в охране и воссоздании национальных сельских ландшафтов, в возрождении духовно-нравственных ценностей, так и возможностью решения основных социально-экономических вопросов. Среди них:

- улучшение благосостояния губернии;
- повышение культурно-образовательного уровня населения;
- стимуляция охраны памятников культуры, природы;
- обеспечение занятости сельского населения;
- улучшение благосостояния сел за счет развития социальной инфраструктуры;
- организация дополнительного источника пополнения местного бюджета.

Таким образом, природно-климатический и культурно-исторический потенциал Пензенской области обеспечивают возможность развития на её территории индустрии туризма. При правильной организации туристической индустрии это может стать хорошей поддержкой экономической отрасли региона.

Концепция экотуризма позволяет использовать ее модификации в различных условиях Пензенской области.

Литература

1. Интернет-портал: <http://www.turizm.58ru.ru/>
2. Лёгкая, Е. Три L [Текст] / Е. Лёгкая, И. Кириленко // Советская Белоруссия. – 2006. – 19 окт.
3. Тульчинская, О. Проблема развития сельского туризма в Пензенской области [Текст]: сб. науч. статей V Междунар. студенческой науч.-практ. конф. им. В.Татлина / О. Тульчинская [и др.]. – Пенза: ПГУАС, 2009. – Ч.2. –С. 22.
4. Организация сельского туризма в Пензенской области [Текст]: метод. рекомендации. – Пенза: ООО «Аллюр», 2008.

УДК 94(470):711.13

Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Морозов Сергей Дмитриевич,
доктор исторических наук, профессор
кафедры «История»

*Penza State University of Architecture and
Construction*

Russia, 440028, Penza, Titov str., 28,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Morozov Sergey Dmitriyevich,
Doctor of History, Professor of Department
«History»

МИГРАЦИОННАЯ ПОЛИТИКА РОССИИ В ПРИВОЛЖСКОМ ФЕДЕРАЛЬНОМ ОКРУГЕ В 1990-х гг.

С. Д. Морозов

Рассмотрена государственная политика России в отношении вынужденных мигрантов из стран СНГ в центральные регионы страны и главным образом – в Приволжский федеральный округ.

Ключевые слова: миграции, государственная политика, Россия, Приволжский федеральный округ

MIGRATOIN POLICY OF RUSSIA IN PRIVOLZHISKY FEDERAL DISTRICT

S.D. Morozov

The article presents Russian state policy with respect to enforced migrants from CIS countries to central regions of Russia and mainly to Privolzhsky Federal District.

Key words: migratoin, state police, Russia, Privolzhsky Federal District

Прогнозы численности населения нашей страны позволяют сделать вывод, что Россия не может обеспечить ни стабилизации численности своего населения, ни тем более его роста, опираясь исключительно на внутренние демографические ресурсы. Тем самым открываются огромные перспективы для иммиграции, особенно если учесть слабую заселенность большей части страны. Только для поддержания численности населения страны на современном уровне в течение последующих 50 лет потребуется от 35 млн. чел. (ок. 700 тыс. в год) до 70 млн. чел. (ок. 1,4 млн. в год) иммигрантов при разных параметрах рождаемости и смертности. Даже меньшая из этих величин более чем в 2 раза превышает самый высокий уровень иммиграции, наблюдаемый в 1990-е гг.

Таким образом, демографическая ситуация предопределяет политику поощрения иммиграции в качестве стратегического направления миграционной политики России на длительную перспективу. Федеральный центр в 1990-х гг., напротив, проводил ограничительную («защитительную») иммиграционную политику.

Официально одобренной федеральной миграционной стратегии, которая увязывала бы воедино все виды миграции и интересы федерального государства, его субъектов и муниципальных образований, а также различных групп населения, включая мигрантов, не существует. На федеральном уровне управления практически вся миграционная политика сводится к регулированию (точнее к ограничению) притока в РФ жителей СНГ и дальнего зарубежья. Таким образом, в сферу деятельности федерального центра не попадает даже вся внешняя миграция, не говоря уж о любых видах внутренней.

Хотя в области миграции были попытки разработки относительно полной стратегии (профессионалы подготовили и обсудили проект документа еще несколько лет назад), до официального его одобрения и «выноса на публику» дело не дошло. Основная причина – институциональная неустойчивость федеральной власти в данной сфере, что практически блокирует управление даже только внешними миграциями.

Внутренние миграции, столь значимые и бывшие привычным объектом управления в годы существования СССР, практически игнорируются, без всякого логичного объяс-

нения такого государственного подхода. Это тем более не оправдано, учитывая, что внутренние перемещения населения значительно превосходят внешние миграции. Например, в 1994 г., когда внешний приток был максимальным, он составил 1,2 млн. чел., тогда как в пределах России переехало 3 млн. чел. В настоящее время, когда внешний поток многократно уменьшился – до 193,5 тыс. чел. в 2001 г., внутренние миграции превосходят его более чем в 10 раз, составляя 2,1 млн. чел. Потоки нерегистрируемой трудовой миграции из стран СНГ в Россию, с одной стороны, и между субъектами России – с другой, как показывают исследования, равновелики и составляют ок. 3 млн. чел. каждый. Следует помнить и о том, что внутренние и внешние миграции могут выступать в качестве альтернативных «инструментов» решения государством региональных проблем, например дефицита трудовых ресурсов в определенном ареале. Это еще раз подчеркивает нерациональность «отрыва» внутренних миграций от внешних.

Невнимание федерального центра к внутренним миграциям связано и с отсутствием в системе федеральной исполнительной власти отдельного института, который бы их «курировал». Реальный вклад государства в регулирование миграций состоит во все усложняющейся системе контроля и регистрации, которая обязательна и для внутренних, и для внешних мигрантов и реализуется преимущественно на региональном и местном уровнях. Система эта чрезвычайно бюрократизирована и при этом малоэффективна, ибо ее очень легко «обойти».

Усеченное понимание миграций на федеральном уровне транслируется на уровень федеральных округов и региональных институтов федеральных органов власти. Вне сферы их интересов оказывается значительная часть внутренних миграций, в том числе трудовых. Институты власти федеральных округов держат внешнюю миграцию в поле зрения, но пока никак не претендуют на участие в выработке миграционной политики. Внешние миграции замыкаются преимущественно на органах МВД. Указанные институты власти скорее готовы исполнять ограничительно-карательные функции, чем проводить целенаправленную осознанную политику. В то же время ими осознаются региональные особенности своего округа или субъекта федерации, и они в принципе готовы их сформулировать и учитывать в практической деятельности. Но пока что федеральный центр не оставляет им свободы маневра, поскольку управление миграциями неоправданно централизовано, особенно что касается найма иностранной рабочей силы.

Исследования показали, что собственно региональные и муниципальные органы власти вообще не проявляют интереса к миграциям (даже внешним). Они считают, что все миграционные проблемы – это прерогатива федеральной власти, где их вмешательство не нужно, да и не оплачивается. Власти субъектов (и отчасти муниципальные) исполняют ограниченные регистрационно-контрольные функции (например, оформляя иностранцам разрешение на работу и участвуя в обосновании квот на иностранную рабочую силу).

При этом есть понимание значимости миграционного фактора, но лишь в случае Нижнего Новгорода проявилось желание властей города поучаствовать в процессе управления внешними миграциями (что, по-видимому, связано с размерами и «полустолетним» статусом города). Вполне возможно, что региональные и местные власти боятся проявить инициативу, опасаясь передачи им еще одного «неоплаченного мандата».

Решения федеральных органов власти не учитывают региональные и местные особенности и не позволяют сделать это на нижестоящих уровнях управления даже в рамках своей же системы. Так, в Оренбургской области и Удмуртии работники миграционных служб (то есть федеральные служащие) прилагают усилия, чтобы облегчить мигрантам прохождение всех процедур и обеспечить более толерантную обстановку в регионе, но собственных прав и рычагов управления у них почти нет.

Однако самый большой недостаток миграционной политики (если анализировать то, что реально делается) состоит в ее противоречии стратегическим задачам социально-экономического развития страны.¹

Сегодня необходимость масштабной иммиграции в России осознается на федеральном уровне почти всеми управляющими структурами, так как прогнозы демографов однозначно предсказывают резкое сокращение, старение населения и трудовых ресурсов. Вместе с тем едва ли все представляют глубину демографической катастрофы и масштабы необходимой иммиграции.

¹ Проблемы эмиграции даже не упоминаются.

Наиболее оптимистичен прогноз ООН. Согласно его среднему варианту, население России к 2025 г. уменьшится до 137 млн. чел. По среднему варианту прогноза Госкомстата население страны опустится до этого уровня на 12 лет раньше, к 2013 г., а на начало 2016 г. составит 135 млн. чел.. Низкий вариант прогноза Госкомстата планирует цифру в 129 млн. чел. на ту же дату, что на 15 млн. чел. (почти на 11 %) меньше, чем на исходную дату прогноза (начало 2002 г.).¹

Поскольку каждый последующий шаг в прогнозах Госкомстата предусматривает ускорение нисходящей тенденции, высока вероятность того, что развитие пойдет по низкому варианту. Тогда население страны будет сокращаться на 1,2 млн. чел. в год. На протяжении четырех лет (1999–2002 гг.) оно уже убывало почти по 1 млн. в год.

Все приведенные прогнозы предполагают определенную иммиграцию в Россию. В Центре демографии и экологии человека. Института народнохозяйственного прогнозирования РАН были произведены расчеты населения России при нулевой нетто-миграции. Опираясь только на собственный демографический потенциал, Россия к 2050 г. придет с 86-миллионным населением при условии сохранения нынешних параметров низкой рождаемости и очень высокой смертности, и со 112-миллионным населением при самой благоприятной эволюции рождаемости и смертности

Есть расчеты иммиграции, необходимой для поддержания численности населения России на современном уровне в течение последующих 50 лет. Чтобы обеспечить это условие, суммарная иммиграция за 50 лет должна составить от 35 млн. чел. (ок. 700 тыс. в год) до 70 млн. чел. (ок. 1,4 млн. в год) при разных параметрах рождаемости и смертности. Обеспечение роста населения России на 0,5 % в год (это даже меньше, чем в 1970–1980-х гг. – 0,6–0,7 % в год) приводит к среднегодовому уровню миграции от 1,5 до 2,4 млн. чел.

Приведенные параметры иммиграции значительно превосходят достигнутые в прошлом значения. В 1990-х гг., когда Россия получила беспрецедентный миграционный прирост, он составил 330 тыс. чел. в среднем за год, а в 1980-х гг. – ок. 200 тыс. чел. в год. Лишь однажды, в 1994 г., миграционный прирост в России достиг 810 тыс. чел., но ни один другой год даже не приблизился к этой величине.

После 2006 г. в России началась стремительная естественная убыль трудоспособного населения, достигавшая примерно 1 млн. чел. в год. В течение некоторого, но непродолжительного времени (4–5 лет) убыль трудоспособного населения может быть несколько скомпенсирована за счет повышения пенсионного возраста, однако это приведет к еще более стремительному снижению количества трудоспособного контингента в последующем.

У России в запасе есть несколько лет, чтобы подготовиться к новой ситуации на рынке труда, которая ожидает ее в перспективе. До 2008 г., благодаря благоприятной комбинации выходящих на пенсию и замещающих поколений, прирост трудовых ресурсов страны был весьма значительным (4 млн. чел.), но это был последний «всплеск». В последующем уже никакая конъюнктурная комбинация поколений не сможет предотвратить естественную убыль трудоспособного населения России, которая примет буквально обвальный характер (10 млн. чел. в 2008–2017 гг. в границах современного трудоспособного возраста, более чем по 1% в год).

Сокращение трудоресурсного потенциала столь значительно и стремительно, что не может быть скомпенсировано за такой короткий промежуток времени ни за счет роста производительности труда, ни за счет выноса производства в перенаселенные страны с более дешевой рабочей силой. Следовательно, в будущем труд будет одним из самых дефицитных, если не самым дефицитным ресурсом в России.

Несмотря на безрадостное демографическое будущее страны, политика федерального центра в отношении иммигрантов становится все жестче, хотя ранее она была значительно либеральнее и доброжелательнее, особенно в отношении русскоязычного населения. В явном и скрытом виде существует мнение о негативных последствиях притока иммигрантов – лишняя нагрузка на бюджет, конкуренция местной рабочей силе, рост межнациональной напряженности и преступности.

В сфере внешних миграций практически игнорируется ответственность России как правопреемника СССР, возможность более дифференцированного подхода к иммигран-

¹ Предположительная численность населения Российской Федерации до 2016 года. Стат. бюлл./Госкомстат РФ. М. 2001, с. 7.

там (по возрасту, национальности, специальности, квалификации и т.д.). Напротив, на «иммигрантов» из стран СНГ распространяются те же требования оформления пребывания в России, что и на иммигрантов из других стран. Небольшие льготы предоставляются родившимся на территории РСФСР и имевшим в прошлом гражданство СССР или родившимся на территории Российской Федерации. Да и то, эти льготы имеют весьма ограниченный «потенциальный» характер: разрешение на временное проживание может быть предоставлено сверх утвержденной годовой квоты, но с соблюдением все тех же бюрократических процедур и с той же вероятностью отказа. А ведь именно приток из стран СНГ указанных категорий мигрантов следует особенно приветствовать: хорошее знание русского языка, относительно высокий образовательный и квалификационный уровень, повышенная адаптивность и т.д. По нашим наблюдениям, во всех рассматриваемых регионах¹ выходцы из СНГ значительно усилили интеллектуальный потенциал столиц.

Ссылки на западный опыт, часто встречающиеся в выступлениях политиков и чиновников, как минимум некорректны. Страны Запада в период «высокой занятости» и нехватки кадров определенных специальностей (1950–1960-е гг.) всячески поощряли приезд мигрантов (в том числе и цветного населения). Позднее (в 1960–1970-е гг.), по мере роста безработицы и обострения этнических проблем, указанные страны перешли к политике ограничения иммиграции, выборочной политике в отношении различных групп мигрантов. При этом приток определенных категорий мигрантов, прежде всего высококвалифицированных кадров, до сих пор стимулируется. Но на обоих этапах позиция государств была четко сформулирована, законодательно и институционально подкреплена и главное – абсолютно логична и понятна специалистам и населению. Российская политика в отношении иммигрантов почему-то копирует «позднюю» западную ограничительную политику, хотя демографическая ситуация и положение на рынке труда делало бы более логичным практическое использование опыта 1950–1960-х гг. Не учитывается и западный опыт избирательного подхода к различным группам иммигрантов.

В течении 1990-х гг. миграционная ситуация в Приволжском федеральном округе (ПФО), как и в России в целом, определялась последствиями распада СССР. К настоящему времени миграционный прилив, спровоцированный этим распадом и в значительной мере носивший спонтанный характер, завершился, обозначив переход к качественно иному этапу развития, когда обеспечение притока населения требует целенаправленных управляющих воздействий.

Миграционные процессы свидетельствуют о стагнации развития округа, аморфности его социально-экономического ландшафта, отсутствии динамичных полюсов роста. В результате округ теряет привлекательность для мигрантов, все более превращаясь в транзитную территорию на пути переселения в западные регионы страны населения России. Это в сочетании с ограниченной миграционной политикой на федеральном уровне угрожает округу ускорением темпов сокращения населения и дефицитом труда в будущем.

Приволжский округ расположен на пути устойчивого внутрироссийского «западного» миграционного пути, направленного в Центральный округ: ПФО получает население с востока и севера и «отдает» его в Центр. Транзитность округа выражена тем сильнее, чем слабее миграция из стран СНГ в Россию и, следовательно, чем в большей мере для обеспечения потребностей Центра подключается внутренняя миграция. Резкое сокращение миграции из стран СНГ уже привело к трехкратному росту общей убыли населения ПФО и утрате его преимуществ перед другими округами (кроме Центрального) по привлекательности для мигрантов. Жесткая миграционная политика по отношению к гражданам СНГ угрожает ПФО (как и другим округам) потерями населения в пользу Центрального округа.

¹ Анализ сложившейся системы управления миграционными процессами базировался на изучении научных публикаций, СМИ, статистических и аналитико-правовых баз данных и полевых исследованиях (включая экспертные интервью) в ПФО, а в его пределах – в 3-х избранных субъектах Федерации (в Удмуртии, Нижегородской и Оренбургской областях) и двух муниципальных образованиях Оренбургской области и даже их частях. «Игра масштабами» (от округа в целом до сельсовета/деревни) дает возможность судить о реальном и желаемом распределении функций в области миграционной политики.

Как показали региональные исследования, процесс сокращения численности населения стал почти повсеместным явлением, миграция не всегда компенсирует естественную убыль даже в пограничных с Казахстаном районах. Крупные города округа стагнируют и слабо притягивают даже окружающее население. Титульные народы республик, входящих в ПФО, постепенно стягиваются в их пределы (кроме мордвы), однако этот процесс идет медленно, в небольших масштабах и не может серьезно изменить сложившийся межэтнический баланс.

Приток мигрантов в округ в значительной степени зависит от потока из стран СНГ. Миграционный потенциал этих стран, в особенности Казахстана и Средней Азии достаточен, чтобы удовлетворить дополнительную потребность России в трудовых ресурсах, по крайней мере до 2010 г. Однако, чтобы «взять» этот потенциал, нужна, во-первых, либеральная миграционная политика, во-вторых – развитый рынок жилья. Если эти предложения не будут реализованы, все большая часть потока из Центральной Азии будет следовать в Центр, а ПФО придется ориентироваться на мигрантов из Китая и других стран, либо развиваться в условиях быстро убывающего населения и демографического «опустения» значительной части территории.

В соответствии с Законом «О пребывании иностранцев» к незаконным мигрантам относятся лица: незаконно въехавшие в Российскую Федерацию; въехавшие на законных основаниях, но нарушившие правила пребывания (лица с просроченными визами; неисправными документами; не зарегистрированные по месту жительства; занимающиеся деятельностью, не соответствующей характеру визы и т.д.; трудовые мигранты из числа иностранных граждан, если они занимаются трудовой деятельностью без лицензии, независимо от того, зарегистрированы они или нет по месту жительства).

Данные пограничной статистики не позволяют составить полное представление о масштабах нелегальной иммиграции. Так, согласно справке по пассажиро-грузопотоку лиц и транспортных средств через пункты пропуска в зоне ответственности ОКПП «Оренбург» (объединяет 17 ППП на протяжении 1,9 тыс. км российско-казахстанской границы) за 1999 – первую половину 2002 г. выявлено 216 незаконных мигрантов, при том, что всего было пропущено за этот период 2,8 млн. иностранных граждан.

Не позволяют составить адекватного представления о масштабах нелегальной иммиграции и данные постов иммиграционного контроля. Так, по информации территориального органа по вопросам миграции Оренбургской области, за 2001 г. из 65 тыс. иностранных граждан и лиц без гражданства, прошедших иммиграционный контроль, 1,1 тыс. чел. были депортированы; за 9 месяцев 2002 г. депортированы были 472 чел. из 83,6 тыс. прошедших иммиграционный контроль. В то же время, по данным ФПС, в 2001 г. через границу были пропущены 1 млн. иностранных граждан, то есть пункты иммиграционного контроля прошли только немногим более 6 % всех иностранцев, въезжавших в Россию на данном направлении.

Не позволяют с удовлетворительной степенью точности оценить масштабы нелегальной иммиграции и данные управлений паспортно-визовой службы ГУВД, хотя эти органы ведут систематический контроль за соблюдением правил проживания и пребывания иностранных граждан на вверенных им территориях. В ходе исследования была собрана информация от органов внутренних дел Нижегородской, Оренбургской областей и Республики Удмуртии. Судя по количеству административных протоколов, составленных за нарушение «Правил пребывания иностранными гражданами и лицами без гражданства», их количество на территории указанных субъектов Федерации составляет от 3 до 18 тыс. чел., причем далеко не исключено, что в течение года одно и то же лицо подвергалось штрафным санкциям неоднократно.

Является ли нерегистрируемая миграция проблемой крупных городов? Использование информации органов внутренних дел, осуществляющих контроль за пребыванием иностранцев, позволяет заключить, что отчасти это так. Анализируя данные по Оренбургской области, где проверки органами внутренних дел правил пребывания и проживания иностранных граждан и лиц без гражданства носили наиболее массовый характер, видно, что при доле Оренбурга в населении области в 24% доля иностранцев, подвергнутых здесь административным санкциям, составила 48,7% в 2000 г. и 47,5% в 2001 г., то есть вдвое выше. То же и по Оренбургскому району. Напротив, в городах областного подчинения и районах «плотность» выявления нелегально проживавших или прибывавших иностранцев была существенно ниже доли этих городов и

районов в населении области. Если рассматривать отдельно граждан стран СНГ и граждан других государств, то последние тяготеют к «столице» области и городам еще более отчетливо. Однако такая ситуация скорее всего сложилась вследствие разной интенсивности и полноты проверок органами внутренних дел указанной категории лиц в областном центре и других городах и районах области. Так или иначе, эта проблема для крупных городов, видимо, все же более остра. Приведенные данные отчасти опровергают расхожее мнение, что нелегально проживавшие иностранцы активно осваивали приграничные территории области.

Региональные органы власти дают свои оценки нелегальной миграции на вверенных им территориях. Так, из «Записки по обоснованию правового статуса приграничных территорий Оренбургской области» следует: «По неутонченным данным, в области более 200 тысяч незаконных мигрантов, тревожит факт увеличения чеченских семей по обе стороны границы (до 400 с каждой стороны)». Но что понимают в регионах под незаконной миграцией? В «Записке по проблемам приграничного взаимодействия и социально-экономического развития приграничных территорий Оренбургской области» сказано: «За последние 10 лет в область прибыло около 200 тыс. мигрантов. При этом только 70 тысяч получили официальный статус беженцев и вынужденных переселенцев». Следовательно, оставшиеся 130 тыс. – это незаконные мигранты или законопослушные граждане (и неграждане), не посчитавшие необходимым (и не имевшие на то никаких оснований) обращаться за статусом беженца или вынужденного переселенца. Когда же речь идет о более конкретных вещах, оценки становятся куда более скромными: по мнению руководства территориального органа службы занятости в Оренбургской области, общая численность работавших на территории иностранных граждан с учетом «сезонников» находится в пределах 10 тыс. чел.

На основании чего органами власти на местах даются оценки масштабов нелегальной миграции, во много раз превышающие цифры ведомств, ответственных за контроль ситуации данной сфере – неизвестно. Другое дело – зачем, с какой целью «запускаются» такие большие цифры? Единственное разумное объяснение тому скрывается в сути бюрократической логики решения проблем: это делается для того, чтобы обосновать необходимость существования и дальнейшего расширения штатной численности и увеличения объемов финансирования силовых и правоохранительных структур, занятых миграционным регулированием.

Реальной оценки масштабов нелегальной иммиграции применительно ко всей России нет и на федеральном уровне. В конце 2001 – начале 2002 г. эти оценки колебались в пределах от 1,5 до 15 млн. чел., то есть расходились в 10 раз. Максимальные цифры назывались представителями МВД и администрации Президента. Так, по данным Министерства внутренних дел, в России незаконно проживали 10–12 млн. иностранцев. По данным администрации Президента, общее количество иностранцев превышало 10 млн. чел., около половины из них – нелегальные иммигранты.

Более скромно в оценках руководство созданной в апреле 2002 г. Федеральной миграционной службы МВД России. ФМС заявила о 6 млн. незаконных мигрантов, которые работали в России. В то же время, по данным Министерства внутренних дел, в России постоянно проживали до 1,5 млн. нелегальных мигрантов, а периодически только в Москву приезжали до 5 млн. сезонных рабочих. Позднее оценки масштабов нелегальной иммиграции стали еще более сдержанными. В августе 2002 г. ФМС сообщила, что «на сегодняшний день в России официально зарегистрированы только 300 тысяч «трудовых мигрантов», что составляет в среднем одну десятую-пятнадцатую часть от их реального числа». По появившемуся летом 2002 г. сообщению Пресс-службы МВД России, «в настоящее время на территории России находится около 1,5 миллионов иностранных граждан и лиц без гражданства с неопределенным правовым статусом, занимающихся незаконной трудовой деятельностью и не платящих налоги». Цифра в 1,5 млн. впервые была озвучена в 1996 г. и с тех пор повторяется без каких-либо обоснований.

Усложнение процедуры оформления законного пребывания иностранных граждан в России хотя и направлено на улучшение их учета, на деле может обернуться увеличением численности незарегистрированных мигрантов, де-факто проживавших в стране длительное время. Недоучет сильно искажает реальную картину миграции. Возможно даже, что зафиксированное официальной статистикой сокращение въезда в

Россию в конце 2000 г. и в 2001 г. было в значительной мере фиктивным, отражало не столько сокращение иммиграции из республик бывшего СССР, сколько ее возросший недоучет. Дело в том, что с 1 октября 2000 г. на мигрантов – граждан стран СНГ был распространен порядок регистрации, применяемый в отношении граждан стран традиционного зарубежья. Регистрации по месту проживания теперь предшествовала процедура получения вида на жительство. Его получение сопряжено со значительными трудностями. Так, по данным ПВУ Республики Удмуртии, по более чем половине поданных заявлений на предоставление вида на жительство в 2001 г. так и не было принято положительного решения.

Заявители реально проживали на территории республики, но они статистикой не были учтены. Так что такие действия властей в области учета миграции вывели еще большую ее часть в тень.

В какой-то мере это предположение подтверждается данными зарубежной статистики. Так, сравнение данных российских и казахстанских официальных источников показывает, что в 2001 г. российская статистика недоучла как минимум 31 тыс. мигрантов из Казахстана, а с учетом того, что ежегодно оценка численности выбывших из Казахстана была меньше, чем прибывших в Россию, на 5–30 % (традиционно выбытия учитывались хуже, чем прибытия), то цифра недоучтенных мигрантов должна быть еще увеличена.

Есть надежда, что введение миграционных карт при условии, что процесс будет организован на должном уровне, позволит получить более реальную картину миграции в Российской Федерации. Иначе этот процесс будет бессмысленным и усилия по введению карточек «уйдут в песок».

Таким образом, пока оценки нынешних масштабов нелегальной миграции, а значит и миграционного обмена России с другими странами, едва ли могут считаться достаточно надежными. Это объективно ограничивает и возможности анализа миграции населения. Однако выскажем предположение, что нелегальная миграция по масштабам не превышает легальную; особенно невелико расхождение в цифрах в сельских районах и малых городах. Видимо, в пространственном отношении нелегальная иммиграция более тяготеет к крупным городам. Что же касается национального состава нелегальных иммигрантов, нет достаточных оснований связывать его с какой-либо одной группой, так как в России сейчас большие трудности с регистрацией имеют и русские, и мигранты из числа других титульных народов России, прибывающие из стран СНГ. Масштабы нерегистрируемости славян объективно велики еще и потому, что милицейские акции реже направлены против них, их сложнее выхватить из толпы, ведь все акции типа «Иностранец», «Вихрь-антитеррор» направлены прежде всего на лиц некоренной национальности.

Подавляющая часть незаконных мигрантов – это трудовые мигранты, осуществляющие трудовую (в том числе коммерческую) деятельность без официального на то разрешения и не имеющие регистрации по месту жительства. В Приволжском округе это главным образом мигранты из СНГ. Заметим, что и лица без гражданства из числа приезжих – это тоже чаще всего жители СНГ, не определившиеся с гражданством.

На основании исследований, единовременная численность трудящихся мигрантов из стран СНГ в России оценивается в 3–4 млн. чел. Эта величина довольно устойчивая, но люди, ее образующие, в своем большинстве постоянно меняются. Если из указанного числа трудовых мигрантов на долю Приволжского округа отнести часть, соответствующую доле округа в населении страны, получим примерно 600–800 тыс. трудовых мигрантов из СНГ, на любой момент находящихся в округе.

Все ли они незаконные? Согласно тем же исследованиям, каждый второй трудовой мигрант имеет регистрацию по месту жительства. Значит, примерное число незарегистрированных составляет 300–400 тыс. чел. Это число включает и «челночных» торговцев.

Все это свидетельствует о безотлагательной необходимости мер демографической политики, прежде всего по оздоровлению населения и обеспечению притока мигрантов.

Заметим, что перспективы изменения численности и состава населения в ПФО весьма мало отличаются от общероссийских, что является следствием не только гипотезы о дальнейшем сближении показателей воспроизводства, но главным образом их близости в настоящее время.

Указатель статей, опубликованных в 2009 г.

1. **Андреев С.Ю., Гришин Б.М., Бикунова М.В., Гришин Л.Б., Савицкий Е.А.** Флотационная очистка нефтесодержащих сточных вод с применением вихревых смесительных устройств. – №1(6). – С.92–97.
2. **Андреев С.Ю., Гришин Б.М., Камбург В.Г., Алексеева Т.В., Ширшин И.Б.** Моделирование процессов флотационной очистки сточных вод. – №2(7). – С.91–99.
3. **Баженов Ю.М., Королев Е.В., Самошин А.П., Королева О.В.** Выбор заполнителя для радиационно-защитных бетонов вариативно-каркасной структуры. – №1(6). – С.9–13.
4. **Баранова Т.И., Туманов А.В.** Исследование армированных кирпичных стен на основе физического эксперимента. – №1(6). – С.57–62.
5. **Береговой А.М., Береговой В.А.** Показатели эффективности энергосбережения путем снижения теплопотерь через наружные ограждения. – №1(6). – С.63–68.
6. **Бреховских В.В., Кошев Н.А., Караман И.Д., Савченкова С.Ф.** Параметры межподрешёточного обмена в интерметаллическом соединении $TbCo_3$. – №2(7). – С.29–32.
7. **Вдовин В.М., Арискин М.В., Кравцов С.Ю.** Особенности работы и расчета жестких узлов клееных деревянных конструкций на клеенных шайбах. – №1(6). – С.69–73.
8. **Вернигорова В.Н., Саденко Д.С., Костин Д.С., Ульянов Д.В.** Об электроотрицательности и химической природе наноразмерных гидросиликатов кальция. – №2(7). – С.48–51.
9. **Вернигорова В.Н., Перфильева Н.И., Сотникова А.А.** Математическое моделирование химических процессов в композиционных материалах на основе самоорганизующейся системы $CaO-SiO_2-H_2O$. – №1(6). – С.25–30.
10. **Гаврилов М.А., Худяков В.А., Лесова Н.Г., Иванкина Н.Н.** Эпоксидные пресс-композиты на основе отходов производства с применением ультрадисперсных модификаторов. – №2(7). – С.10–16.
11. **Гарькин И.Н., О.В. Фолимагина, научный руководитель Г.А. Фокин.** Нанотехнологии в производстве строительных материалов. – №1(6). – С.111–112.
12. **Грейсух Г.И., Захаров О.А., Степанов С.А.** Энергетическая спектральная селективность дифракционных структур и методы ее минимизации. – №1(6). – С.103–105.
13. **Григорьевский Н.Н., Захаров О.А.** Эффект гигантского магнитоимпеданса и его применение в магнитометрии. – №1(6). – С.98–102.
14. **Гучкин И.С., Багдоев С.Г., Артиюшин Д.В.** Проектирование усиления однопролетных железобетонных балок подведением промежуточной жесткой опоры. – №1(6). – С.82–86.
15. **Данилов А.М., Королёв Е.В., Самошин А.П., Смирнов В.А.** Материалы специального назначения: выбор элементного состава. – №2(7). – С.37–40.
16. **Данилов А.М., Логанина В.И., Смирнов В.А.** Метод главных компонент: оценка качества покрытий. – №1(6). – С.31–32.
17. **Демьянова В.С., Чумакова О.А., Гусев А.Д.** Ресурсосбережение как средство защиты окружающей среды. – №2(7). – С.52–55.
18. **Еремкин А.И., Зиганшин А.М., Зиганшин М.Г.** Безразмерный параметр инерционного захвата частиц из потока при фильтрации. – №2(7). – С.79–83.
19. **Еремкин А.И., Зиганшин А.М., Зиганшин М.Г.** Трансформация параметров многокомпонентного неизотермического выброса в атмосфере. – №2(7). – С.74–78.
20. **Еремкин А.И., Карпова О.В., Кожеуров А.А., Найниш Л.А.** Опыт работы ассоциации «Университетский учебный комплекс» на базе Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. – №1(6). – С.3–8.
21. **Соколова Ю.А., Королева О.В.** Прочностные и деформативные свойства свинцовых каркасов. – №1(6). – С.14–18.

-
22. **Киреева Л.А.** Потенциал Пензенского региона для создания экотуристических комплексов. – №2(7). – С.100–103.
23. **Королев Е.В., Васильева О.Г., Королева О.В.** Оценка пропиточной способности крупнопористых каркасов. – №1(6). – С.19–24.
24. **Королев Е.В., Данилов А.М., Гарькина И.А.** Управление напряженным состоянием композитов. – №2(7). – С.23–28.
25. **Королев Е.В., Соколова А.Г.** Структурные модели в оценке напряженного состояния серных композитов. – №2(7). – С.4–9.
26. **Круглова А.Н.** Радиационно-защитные материалы на основе промышленных отходов: физико-механические свойства. – №1(6). – С.53–56.
27. **Кузин Н.Я., Исаев В.В.** Реконструкция, техническое перевооружение маломощных перерабатывающих цехов и их возможности для развития бизнеса. – №2(7). – С.65–73.
28. **Крымкин А.В., научный руководитель Б.М. Гришин.** Очистка подземных вод от трудноокисляемых форм железа. – №1(6). – С.113.
29. **Лагутов Р.А., научный руководитель С.Ю. Андреев.** Новая технология интенсификации работы пневматических аэраторов за счет перемешивания аэрационного объема вихревыми эрлифтными устройствами. – №1(6). – С.114.
30. **Лазарев А.В., Касимкина М.М., Худяков В.А., Ерофеев В.Т., Лесова Н.Г.** Оптимизация составов эпоксидных композитов с пластифицирующими добавками. – №2(7). – С.41–47.
31. **Логанина В.И., Давыдова О.А.** Синтез химически модифицированных известковых композиций с применением золь-гель технологии. – №2(7). – С.33–36.
32. **Логанина В.И., Макарова Л.В.** Штукатурные составы для реставрационных работ с применением окрашенных наполнителей. – №1(6). – С.38–40.
33. **Логанина В.И., Макарова Л.В., Давыдова О.А.** Кремнеземсодержащая добавка и объемно-окрашенные наполнители для известковых составов с применением золь-гель технологии. – №1(6). – С.41–44.
34. **Макридин Н.И., Тарасов Р.В., Мокрушина Ю.А., Лисецкая О.С.** Оптимизация структуры и механических свойств шлакощелочного бетона методом планирования эксперимента. – №1(6). – С.33–37.
35. **Морозов С.Д.** Миграционная политика России в Приволжском федеральном округе в 1990-х гг. – №2(7). – С.104–110.
36. **Овчаренков Э.А.** Экономические механизмы управления безопасностью и риском. – №1(6). – С.79–81.
37. **Орентлихер Л.П., Логанина В.И., Макарова Л.В.** Стойкость лакокрасочных покрытий к трещинообразованию в процессе коррозионного воздействия среды. – №2(7). – С.17–22.
38. **Перелыгин Ю.П., Флягин А.А., Зуева Т.В., Зорькина О.В.** Реагентная технология утилизации высококонцентрированных растворов, содержащих ионы цинка, кадмия (меди) и аммония. – №1(6). – С.87–91.
39. **Рязанова Г.Н., Камбург В.Г.** Моделирование технологии возведения самонесущих ограждающих конструкций из крупнопористого керамзитобетона в несъемной опалубке из цементно-стружечных плит. – №1(6). – С.74–78.
40. **Тараканов О.В., Логинов Р.С.** Влияние замедляющих добавок на формирование структуры цементных композиций. – №1(6). – С.45–52.
41. **Тараканов О.В., Тараканова Е.О.** Влияние ускорителей твердения на формирование начальной структуры цементных материалов. – №2(7). – С.56–64.
42. **Цивин А.В.** Особенности визуального восприятия городских пространств. – №1(6). – С.106–110.
43. **Чертес К.Л., Самарина О.А., Гришин Б.М., Андреев С.Ю., Бikuнова М.В.** Технология биологической очистки сточных вод накопителей отходов нефтехимических предприятий. – №2(7). – С.84–90.

В соответствии с Федеральным законом 148-ФЗ «О внесении изменений в градостроительный кодекс Российской Федерации», конкретизирующим требования к саморегулированию в области строительства, инженерных изысканий, архитектурно-строительного проектирования, реконструкции, капитального ремонта объектов капитального строительства, одним из условий членства в саморегулируемых организациях указанного профиля является наличие профессионального образования и регулярное повышение квалификации лиц, связанных с выполнением работ, оказывающих влияние на безопасность объектов капитального строительства.

Факультет дополнительного профессионального образования ГОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» организует (с учетом требований, предъявляемых к СРО) повышение квалификации специалистов организаций, занимающихся инженерным изысканием, проектированием и строительством по следующим программам:

Код	Название программы повышения квалификации (72 часа)	Вид работ по строительству, реконструкции, капитальному ремонту объектов капитального строительства (в соответствии с приказом Минрегиона России от 9 декабря 2008 г. №274)
1	2	3
Для строителей (основные)		
СПС-01	Подготовительные, земляные работы и возведение нулевого цикла зданий и сооружений	Подготовительные работы на строительной площадке
		Работы по сносу строений и разборке конструкций
		Работы по водопонижению, организации поверхностного стока и водоотвода
		Работы по разработке выемок, вертикальной планировке
		Работы по устройству насыпей и обратным засыпкам
		Работы гидромеханизированные и дноуглубительные
		Работы по уплотнению грунтов естественного залегания и устройству грунтовых подушек
		Работы по сооружению опускных колодцев и кессонов
		Работы по возведению сооружений способом «стена в грунте»
		Работы по закреплению грунтов
		Работы по искусственному замораживанию грунтов
СПС-02	Кровельные и изоляционные работы	Работы по устройству кровель
		Работы по гидроизоляции строительных конструкций
		Работы по антикоррозийной защите строительных конструкций и оборудования
		Работы по теплоизоляции строительных конструкций, трубопроводов и оборудования
		Работы по устройству футеровки промышленных печей и дымовых труб

1	2	3
СПС-03	Монтаж строительных конструкций	Работы по монтажу сборных железобетонных и бетонных конструкций
		Работы по монтажу металлических конструкций
		Работы по монтажу деревянных конструкций
		Работы по монтажу лёгких ограждающих конструкций
		Работы по монтажу стен из панелей типа «СЭНДВИЧ» и по листовой сборки
СПС-04	Возведение бетонных и каменных конструкций	Работы бетонные (возведение монолитных бетонных и железобетонных конструкций)
		Работы по устройству каменных конструкций
		Работы по экранированию помещений и устройству деформационных швов
СПС-05	Устройство инженерных систем и оборудования зданий и сооружений	Работы по устройству внутренних инженерных систем и оборудования
		Работы по монтажу наружных инженерных сетей и коммуникаций
		Работы по монтажу технологического оборудования
СПС-06	Строительство автомобильных дорог и железнодорожных путей	Работы по строительству автомобильных дорог
		Работы по строительству железнодорожных путей
Для строителей (дополнительные)		
СПС-07	Отделочные работы	Штукатурные работы
		Молярные работы
		Стекольные работы
		Облицовочные работы
		Устройство полов
СПС-08	Работы по изготовлению бетонных и железобетонных изделий и конструкций и контроль их качества	Арматурные работы
		Работы по изготовлению бетонных и железобетонных конструкций
		Тепловая обработка бетона
		Зимнее бетонирование
		Работы по контролю качества бетонных и железобетонных изделий и конструкций
СПС-09	Электроснабжение и электрооборудование объектов	Электроснабжение и электрооборудование объектов

1	2	3
Для изыскателей (основные)		
СПС-10	Работы по выполнению инженерных изысканий	Работы по выполнению инженерно-геологических изысканий
		Работы по выполнению инженерно-гидрометеорологических изысканий
		Работы по выполнению инженерно-экологических изысканий
		Работы по выполнению инженерно-геотехнических изысканий
СПС-11	Работы по выполнению инженерно-геодезических изысканий	Создание съёмочных геодезических сетей
		Наземная топографическая съёмка в масштабах 1:200 – 1:10000, в том числе в цифровом виде; обновление топографических планов
		Съёмка подземных инженерных коммуникаций и сооружений с детальным их обследованием и составлением планов подземных коммуникаций
		Трассирование объектов линейного строительства
		Исполнительная топографическая съёмка законченных строительством объектов в масштабах 1:500 – 1:2000, в том числе в цифровом виде
		Геодезическое наблюдение за деформациями и осадками зданий и сооружений, движениями земной поверхности и опасными природными процессами
СПС-12	Работы по техническому обследованию зданий и сооружений	Работы по обследованию состояния грунтов оснований зданий и сооружений, их строительных конструкций
Для проектировщиков (основные)		
СПС-13	Охрана окружающей среды и инженерная защита зданий и сооружений	Работы по разработке мероприятий по охране окружающей среды
		Работы по разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности
		Работы по подготовке материалов, связанных с обеспечением безопасности зданий и сооружений, в составе раздела «Иная документация в случаях, предусмотренных федеральными законами»
СПС-14	Современная законодательная документация в архитектурно-градостроительной деятельности проектировщика	Работы по разработке архитектурных решений
		Работы по разработке конструктивных и объемно-планировочных решений
		Работы по разработке мероприятий по обеспечению доступа инвалидов
		Работы по подготовке схемы планировочной организации земельного участка
		Работы по подготовке сведений об инженерном оборудовании, о сетях инженерно-технологического обеспечения, перечня инженерно-технических мероприятий, содержания технологических решений

1	2	3
СПС-15	Подготовка проекта организации строительства зданий, сооружений и линейного объекта	Работы по подготовке проекта организации работ по сносу или демонтажу объектов
		Работы по подготовке проекта полосы отвода линейного объекта
		Работы по разработке технологических и конструктивных решений линейного объекта
		Работы по подготовке проекта организации строительства
		Проектирование систем теплогасоснабжения и вентиляции
Для проектировщиков (дополнительные)		
СПС-16	Проектирование инженерных систем и оборудования зданий и сооружений	Проектирование систем теплоснабжения
		Проектирование систем газоснабжения
		Проектирование систем отопления и вентиляции
		Проектирование систем кондиционирования воздуха
		Проектирование систем водоснабжения
		Проектирование систем водоотведения
Для руководителей строительных организаций		
СПС-17	Стратегическое управление предприятием инвестиционно-строительного комплекса	Управление строительной организацией.
		Управление инвестиционно-строительными проектами.
СПС-18	Разработка системы менеджмента качества по ИСО-9000	Статистические методы управления качеством продукции
		Разработка системы менеджмента качества на предприятии
		Конкурентоспособность продукции и предприятия
		Техническое регулирование

**ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
АРХИТЕКТУРЫ И СТРОИТЕЛЬСТВА**

✉ 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.

Лицензия на ведение образовательной деятельности: А № 283376 от 28.12.2007 г.

Свидетельство о государственной аккредитации: АА № 001154 от 07.03.2008 г.

🌐 [http:// www.pguas.ru/](http://www.pguas.ru/) e-mail: fdpo@pguas.ru

☎ (8412) 49-96-80 – деканат факультета дополнительного профессионального образования.

Декан ФДПО – к.т.н., доцент Болтышев Сергей Алексеевич.

Проезд: ☘ маршрутными такси 2, 13, 17, 18, 27, 31 и 71, автобусами 13, 18, 27 и 70, троллейбусами 2, 8 и 9 до остановки «Университет архитектуры и строительства»;
☘ маршрутными такси 2а, 16, 19к, 29, 68, 75, 77, 78 и 80, автобусами 16, 66 и 89, троллейбусами 5 и 6 до остановки «Автомобильно-дорожный колледж».

Рады видеть Вас в нашем университете!