

CHEMICAL BULLETIN

2018, Tom 1, № 3

CHEMICAL BULLETIN

Главный редактор журнала:
кандидат химических наук,
доцент

Шачнева Евгения
Юрьевна

Редакционная коллегия по основным направлениям работы журнала:

Айзенштадт Аркадий Михайлович (РФ, г. Архангельск) – доктор химических наук, профессор

Алоев Владимир Закиевич (РФ, г. Нальчик) – доктор химических наук, профессор

Eleyan Issa Jamal Issa (Палестина, г. Вифлием) – доктор философии (Ph. D.), доцент

Лесовик Валерий Станиславович (РФ, г. Белгород) – доктор технических наук, профессор

Mahmoud Shakarnah (Палестина, г. Вифлеем) – доктор философии (Ph. D.)

Оробинская Валерия Николаевна (РФ, г. Пятигорск) – кандидат технических наук, доцент

Потапов Алексей Алексеевич (РФ, г. Иркутск) – доктор химических наук, кандидат физико-математических наук, профессор

Пухаренко Юрий Владимирович (РФ, Санкт-Петербург) – доктор технических наук, профессор

Строкова Валерия Валерьевна (РФ, г. Белгород) – доктор технических наук, профессор

Фишер Ханс-Бертрам (Германия, г. Веймар) – Dr.-Ing.

Хентов Владимир Яковлевич (РФ, г. Новочеркасск) – доктор химических наук, профессор

Адрес редакции, издателя:

308012,

г. Белгород, ул. Костюкова 46

E-mail: alfimovan@mail.ru

Сайт: <http://chemicalbulletin.bstu.ru>

Подписано к публикации

2 сентября 2018 года

© *Chemical Bulletin*, 2018

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Шачнева Е.Ю., Хентов В.Я.

ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКИХ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

4

Шурдумов Г.К., Черкесов З.А.

ТЕМПЕРАТУРА КАК КРИТЕРИЙ НАПРАВЛЕННОСТИ ОБМЕННЫХ
РЕАКЦИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ

16

Хентов В.Я., Шачнева Е.Ю., Семченко В.В.

О СВЯЗИ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В СЫРЬЕ С ТЕМПЕРАТУРОЙ ДЕБАЯ

34

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ерофеева И.В., Федорцов В.А., Афонин В.В., Емельянов Д.В.,

Подживотов Н.Ю., Моисеев В.В., Кремчев А.Н.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИ ДЕЙСТВУЮЩИХ
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ И ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР
НА ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ

42

Мирзоева А.Р.

ОРГАНИЗАЦИОННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВ
С КОМПЛЕКСНЫМ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЫРЬЯ

52

Ерофеева И.В., Федорцов В.А., Афонин В.В., Емельянов Д.В.,

Подживотов Н.Ю., Моисеев В.В., Кремчев А.Н.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПОВЫШЕННОЙ ВЛАЖНОСТИ
И ПЕРЕМЕННЫХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР НА ДЕМПФИРУЮЩИЕ
СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ

62

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

*Шачнева Е.Ю., кандидат химических наук,
Хентов В.Я., доктор химических наук, профессор,
Южно-Российский государственный политехнический университет*

Аннотация: одной из самых острых и неотложных проблем устойчивого развития в наступившем столетии может стать обеспечение населения качественной питьевой водой. По оценкам Всемирной организации здравоохранения, частота заболеваний, возникающих при употреблении некачественной питьевой воды, является самой высокой. Загрязнение природной среды поверхностно-активными веществами представляет большую опасность для всей биосферы. В отличие от органических веществ они не подвержены деградации и помимо непосредственного токсичного действия на живые и растительные организмы имеют тенденцию к накоплению в пищевых цепочках, что усиливает их опасность для человека.

Поступление ПАВ в водоемы происходит, в основном, из техногенных источников. При неэффективной очистке воды ПАВ попадают в природные водоемы, почву и по трофическим путям питания доходят до человека. Накапливаясь в водоемах, ПАВ оказывают сильное токсическое действие на флору и фауну, ухудшают органолептические показатели воды, препятствуют процессам самоочищения водных объектов. Даже небольшие количества ПАВ вызывают обильное пенообразование, нарушают кислородный обмен в водоемах, тормозят процессы фотосинтеза.

Добиться стопроцентной очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ практически невозможно. В связи с чем поиск новых и усовершенствование уже существующих методов анализа поверхностно-активных веществ весьма актуально.

В статье приведены основные особенности и характеристики химических и физико-химических методов анализа синтетических поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: физические методы анализа, химические методы анализа, поверхностно-активные вещества

**MAIN FEATURES AND CHARACTERISTICS OF CHEMICAL
AND PHYSICAL-CHEMICAL METHODS OF ANALYSIS
OF SURFACTANTS**

*Shachneva E.Yu., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.),
Khentov V.Ya., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Southern Russian State Polytechnical University*

Abstract: *one of the most acute and pressing problems of sustainable development in the coming century can be providing the population with quality drinking water. According to estimates of the World Health Organization, the frequency of diseases arising from the use of poor-quality drinking water is the highest. Pollution of the environment by surfactants is a great danger to the entire biosphere. Unlike organic substances, they are not subject to degradation and, in addition to the direct toxic effect on living and plant organisms, tend to accumulate in food chains, which increases their danger to humans.*

The flow of surfactants into reservoirs occurs mainly from man-made sources. With the inefficient purification of water, surfactants enter the natural reservoirs, the soil, and along trophic feeding routes reach people. Accumulating in reservoirs, surfactants have a strong toxic effect on the flora and fauna, worsen the organoleptic characteristics of water, prevent the processes of self-purification of water bodies. Even small amounts of surfactants cause abundant foaming, disrupt oxygen exchange in water bodies, and inhibit photosynthesis.

To achieve one hundred percent purification of wastewater from surfactants is almost impossible. In this connection, the search for new and improvement of existing methods of analysis of surface-active substances is very important.

The article presents the main features and characteristics of chemical and physico-chemical methods for the analysis of synthetic surfactants.

Keywords: *physical methods of analysis, chemical methods of analysis, surfactants*

Одной из самых острых и неотложных проблем устойчивого развития в наступившем столетии может стать обеспечение населения качественной питьевой водой. Специфика этого явления заключается не в дефиците водных ресурсов, а в их загрязнении, в продолжающейся деградации водных объектов, а также в необходимости обеспечения населения экологически безопасной питьевой водой. Единственным эффективным способом борьбы с загрязнением воды поверхностно-активными веществами является предупреждение попадания

их в водоемы. Для этого необходимо контролировать содержание ПАВ в сточных водах, промышленных и бытовых отходах, а также в самих водоемах. Однако многие из имеющихся в распоряжении химиков-аналитиков методик либо достаточно трудоемки и требуют дорогостоящего оборудования, либо недостаточно точны и экспрессны. Поэтому разработка простых, экспрессных, доступных методов, пригодных для анализа поверхностно-активных веществ до сих пор остается важной и актуальной задачей.

Химические методы анализа поверхностно-активных веществ, такие как гравиметрические и титриметрические методы предложены для определения ПАВ еще в середине 40-х годов двадцатого века. Гравиметрическое определение основано на осаждении четвертичных аммониевых соединений и оксониевых форм НПАВ гетерополикислотами молибдена [1, 2], вольфрама [3, 4], кремния [2, 4], бихромат- и феррицианид-ионами [2, 3, 5] в присутствии электролитов. Чаще всего для этих целей используют фосфоровольфрамовую кислоту. Выпавший осадок отделяют, высушивают до постоянной массы при температуре 600-650° и взвешивают. Содержание ПАВ определяют по количеству вольфрама в осадке состава $3\text{W}_6\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{W}_3\text{O}_3$ [3]. Такие методы малочувствительны. К их недостаткам следует отнести многостадийность, сложность и трудоемкость анализа, а также необходимость предварительного разделения ПАВ методом ионообменной хроматографии при их совместном определении.

В анализе катионных ПАВ титриметрические методы используются давно и широко. Разнообразны и предложенные виды титрования: двухфазное [6, 7] коагуляционное, неводное [8, 9]. Известны работы по определению ПАВ в водной среде. Наиболее распространенным является метод двухфазного титрования. В качестве индикаторов используют различные сульфоталеиновые ТФМ соединения (бромкрезоловый пурпурный, бромфеноловый синий), тиазиновые (толуидиновый синий, метиленовый голубой), а также метилоранж, нейтральный красный и бенгальский розовый. Определению КПАВ мешают сульфонаты, соли карбоновых кислот с длинной углеводородной цепью, основания, обладающие поверхност-

ной активностью, а также ионы брома, иода и роданиды.

В работе [10] описан способ с использованием в качестве титранта хлорида бензотолуима [6, 11, 12]. В результате образуется ионная пара молекул АПАВ БХ, представляющая собой нейтральное соединение, которое можно экстрагировать с помощью неполярных растворителей, в качестве индикатора используется растворимый в воде катионный краситель, обычно метиленовый синий. В ходе титрования в точке эквивалентности наблюдается изменение цвета органического слоя. Влияние КПАВ следует оценивать в каждом конкретном случае. В случае определения КПАВ в качестве титранта используется лаурилсульфат натрия, в качестве индикатора также используется краситель метиленовый синий. Данный метод не применим при наличии в смеси КПАВ. Влияние НПАВ следует оценивать в каждом конкретном случае. Для повышения точности определения АПАВ авторы статьи [13, 14] применили потенциометрическое титрование с использованием ионселективного электрода в среде вода-хлороформ.

В случае определения КПАВ в качестве титранта используется лаурил-сульфат натрия, в качестве индикатора также используется краситель Метиленовый синий. Данный метод не применим при наличии в смеси АПАВ и/или АМФПАВ. Авторы статьи [15] разработали автоматизированную схему микроколориметрического титрования для определения смеси алкилтриметиламмонийного бромида в водных растворах, применение данной схемы позволило более точно установить конечную точку при использовании двухфазного титрования КПАВ.

Данный метод обладает высокой чувствительностью, недостатками метода двухфазного титрования являются: мешающее влияние ПАВ других классов, трудность определения конечной точки титрования из-за образования водно-органической эмульсии, использование ядовитых галогенсодержащих растворителей, кроме того, для точного количественного определения необходимо априори знать среднюю молекулярную массу определяемого ПАВ.

Методы коагуляционного титрования основаны на осаждении катионных ПАВ лаурилсульфатом натрия, дипикриламином и перхлорат-ионами [5]. Метод применим в двух вариантах. В первом – титрование ведут до полной коагуляции осадка, во втором – фиксируют точку эквивалентности по изменению окраски индикатора в мутном растворе [3].

Методы неводного титрования подробно изложены в обзорах [5, 8, 9]. Согласно приведенным данным, наиболее распространенным является титрование четвертичных аммониевых соединений хлорной кислотой в присутствии ацетата ртути в среде уксусной или пропионовой кислоты, а также в системах: уксусная кислота – уксусный ангидрид, уксусная кислота «хлорбензол, уксусная кислота-хлороформ. В качестве индикаторов используют метаниловый желтый, кристаллический фиолетовый и бромфеноловый синий. Предложен потенциометрический вариант метода [16].

Следует отметить, что большинство известных титриметрических методов применимо для определения суммарного содержания катионных ПАВ. Однако возможно и раздельное определение смеси КПАВ, описанное, например, в работе [3]. Автором предложено проводить титрование тетрафенилборатом натрия с метилоранжем и бромфено-

ловым синим при различных значениях рН. В кислой среде титруются все ПАВ, при рН=10 – катионные ПАВ, содержащие атом азота в ароматическом кольце, при рН=13 – амины.

В анализе неионных ПАВ титриметрический метод используется довольно ограниченно. Определение основано на осаждении НПАВ железосинеродистым калием, избыток которого оттитровывается серноокислым цинком с индикатором дифениламином в системе $K_3Fe(CN)_6 - K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$. Природа гидрофобной части молекулы НПАВ не влияет на результаты анализа. Определению мешают пербораты и катионные ПАВ. Точность анализа не превышает 8%, для оксиэтилированных продуктов, включающих более 9 оксиэтильных групп – до 5%.

Разработан метод прямого титриметрического определения оксиэтилированных соединений с тетрафенилборатом натрия и конго красным в присутствии хлорида бария [2]. В точке эквивалентности наблюдается коагуляция осадка, образованного окоониевой солью НПАВ и титрантом, при этом индикатор меняет свою окраску из розовой в сине-фиолетовую.

Достаточно простым, экспрессным, а также точным методом анализа является индикаторное титрование, которое применяется для определения содержания как ионных, так и неионных ПАВ. Для определения анионных ПАВ применяют двухфазное титрование в системе хлороформ-водный раствор. Титрантами служат водные растворы четвертичных аммониевых солей, а также галогенидов алкилпиридиниев (чаще всего, цетилпиридиния). Индикаторы – водные растворы метиленового синего или бромкрезолового зеленого [1, 17]. Показано, что альтернативой применения органических растворителей является проведение

титрования в водно-мицеллярных средах оксиэтилированных НПAB (ОП-10, Triton X-100, Твин-40, 60 и другие). В качестве индикатора для установления точки эквивалентности применяют метиловый оранжевый, который изменяет окраску при появлении в системе избытка катионного ПАВ. Индикаторным титрованием возможно определение >1 мг АПАВ с $s_r=0,005-0,009$ (объем пробы 6-9 мл) [1, 6, 18].

Аналогичным образом определяют содержание катионных ПАВ. При добавлении к раствору КПАВ индикатора (метилового оранжевого) в кислой среде ($pH=3-4$) образуется комплекс. При добавлении очередных порций титранта (тетрафенилбората натрия) комплекс распадается и в конце титрования появляется окраска свободного индикатора [18]. Двухфазное титрование катионных ПАВ анионными (додецилсульфатом натрия) в смеси вода-хлороформ проводят в присутствии бромкрезолового зеленого и бромфенолового синего. В конце титрования наблюдается изменение окраски хлороформного слоя [6]. Предложено использование в качестве индикаторов хелатов пирокатехинового фиолетового с $Mo(IV)$ и ксиленового оранжевого с $La(III)$. Титрование проводят раствором додецилсульфата натрия в среде неионного ПАВ ОП-10. Таким образом, возможно, определить до 0,5 мг/мл катионных ПАВ с относительной погрешностью менее 4% [19].

Неионные поверхностно-активные вещества титруют водными растворами тетрафенилбората натрия в присутствии избытка хлорида или нитрата бария до изменения окраски образующегося осадка от розовой к сине-фиолетовой (индикатор – конго красный) [17].

Для определения содержания оксиэтилированных алкилфенолов в жидких синтетических мою-

щих средствах предложена методика, основанная на их 3-х кратной экстракции в хлороформ из водного раствора в кислой среде. В качестве измеряемого параметра выбран суммарный объем экстракта [13, 20]. Методика пригодна для определения высоких концентраций НПAB, относительная погрешность определения не превышает 11%.

Несмотря на многообразие предложенных вариантов титриметрического определения ПАВ все известные методы малочувствительны (до 5 мг/л), в ряде случаев характеризуются плохой воспроизводимостью определения, вызванной нечетким переходом окраски индикатора в точке эквивалентности, а также образованием в процессе титрования осадка между ПАВ и титрантом. Кроме того, большинство из них являются небезопасными вследствие использования высокотоксичных экстрагентов. Приведенные данные позволяют заключить, что титриметрические и гравиметрические методы по чувствительности определения ПАВ все же уступают известным фотометрическим методам, преимущество которых заключается также в экспрессности анализа по сравнению с гравиметрическими и уменьшении ошибки определения по сравнению с титриметрическими методами. Таким образом, химические методы анализа дают возможность определить лишь значительные содержания поверхностно-активных веществ в пробах [1, 3].

Определенное место в анализе ПАВ занимают физические методы, которые стали развиваться в последнее десятилетие и применяются главным образом в исследовательских целях. Физических методов определения детергентов сравнительно немного. В основном они основаны на изучении спектров данных соединений.

Идентификация отдельных групп или смесей анионных и катионных ПАВ может быть осуществлена по ИК-спектрам [6], данным эмиссионного или атомно-абсорбционного метода анализа, спектрам ЯМР.

Метод инфракрасной спектроскопии позволяет изучать твердые тела по спектрам поглощения. Сущность метода заключается в том, что при пропускании через вещество инфракрасных лучей вызывается возбуждение колебательных уровней молекул. Если частота ИК-излучения совпадает с частотой колебаний молекулы, то происходит резонансное поглощение энергии с образованием полосы поглощения, которая характеризуется: частотой, длиной волны, формой и интенсивностью. Изучение ИК-спектров неорганических веществ сводится к выявлению характеристических частот; сравнению спектров сложных веществ со спектрами индивидуальных соединений [21].

Каждое соединение имеет специфический спектр поглощения, поэтому изучение ИК-спектров веществ дает возможность исследовать их строение и свойства, проводить качественный и количественный анализы веществ и смесей по спектрам [22].

Неионные ПАВ (в частности, полиоксиэтилированные) определяют спектральными методами несколько чаще. Например, ИК-спектроскопия позволяет определить содержание оксипропильных групп (в масс %) в образцах полиэтиленгликолей [1, 5]. В анализе катионных ПАВ используется метод ИК-спектроскопии для идентификации и структурного изучения соединений [23, 40]. Так, описано применение метода для исследования хлоридов алкилоксиметил- и алкилоксикарбонилметилпиридиния, углеводородный радикал которых изменяется в пределах $C_{10}H_{21}-C_{18}H_{37}$ [24].

Интересное сочетание ИК-спектроскопии и бумажной хроматографии предложено авторами работы [25] для идентификации 27 различных ПАВ, являющихся представителями аминов, четвертичных аммониевых солей, производными пиридина, пиколина, бетаина, аланина и имидазолина.

В анализе неионных ПАВ наиболее распространены ИК- и ЯМР- спектроскопия также для структурного изучения и определения степени оксиэтилирования соединений [5]. ИК-спектроскопический метод определения оксиэтильных и оксипропильных групп в полиалкиленгликолях основан на нахождении отношений поглощения при 1380 см^{-1} и 1350 см^{-1} , отвечающих соответственно симметричным валентным деформационным колебаниям CH_3 -групп и веерным колебаниям CH_2 -групп. По градуировочной характеристике определяют содержание в исследуемом образце оксипропильных групп в %, а по разности содержания оксиэтильных групп. Метод применим для анализа полиэтиленгликолей, содержащих от 14 до 91% оксипропильных групп. Международная комиссия по проблемам анализа СПАВ (СИА) изучает этот метод с целью определения возможности его рекомендации в качестве международного стандарта.

На зависимости площади резонансных сигналов фрагментов оксиалкильных групп от количества этих групп основано применение метода ЯМР. Метод испытан на смешанных продуктах оксиалкилирования с различными соотношениями оксиэтильных и оксипропильных групп, смеси полиэтилен- и полипропиленгликолей, оксиэтилированных и оксипропилированных глицерина и 2,2-диоксиметилбутанола-1. Для идентификации и определения содержания неионных ПАВ описано применение масс-спектрометрии [26], ПМР-

спектроскопии [27], а также УФ-спектроскопии.

Следует отметить, однако, что сложность и малая доступность аппаратуры указанных методов для рядовых химических аналитических лабораторий, практическое отсутствие работ по их использованию для определения содержания ПАВ в сложных производственных объектах является существенным ограничением этих методов»

Метод ЯМР благодаря скорости выполнения и простоте расчетов особенно удобен для анализа смешанных оксиалкилированных продуктов. Абсолютная погрешность определения для продуктов с содержанием ОЭГ от 0,5 до 22% не превышает 0,25, а для продуктов с содержанием указанных групп до 63% – 0,6.

В целом данная группа методов может быть использована для анализа весьма ограниченного круга объектов, что в определенной степени обусловлено отсутствием приборов и их дороговизной.

В последнее время появились сообщения о применении хроматоспектрометрии для определения анионных [28, 29], катионных и неионных ПАВ.

Предварительно проведенная процедура жидкостной экстракции позволяет повысить селективность определения. При помощи данного метода возможно определение катионных ПАВ в пределах от 0,4 до 140 мкмоль/л [1].

Содержание анионных ПАВ в образцах поверхностной воды возможно установить на уровне от 0,01 до 2300 мкг/мл.

Возможно определение неионных полиокси-

этилированных ПАВ, а также отдельное определение компонентов смесей АПАВ и НПАВ. Предел обнаружения неионных ПАВ в питьевой воде составляет 0,0002 мкг/л, а для неочищенных сточных вод – 0,6 мкг/л.

Описано применение УФ-спектроскопии [30, 31]. Метод основан на снятии УФ-спектров соединения и их идентификации по положению и интенсивности полос поглощения. Отмечается, что четвертичные аммониевые соединения с алифатическими заместителями не имеют характерных полос поглощения в ультрафиолетовой области.

Производные бензола и пиридина поглощают в области 250-290 нм и 240-280 нм соответственно, причем пиридиниевые производные более интенсивно. Четвертичные аммониевые соединения, являющиеся производными изохинолина, могут быть идентифицированы по сравнительно интенсивной полосе с $\lambda=330$ нм. Известен косвенный метод определения КПАВ по УФ-спектрам поглощения и *p*-хлорбромбензолсульфоната.

Из других физических методов нашел применение метод масс-спектрометрии для изучения состава и структуры углеводородного радикала длинноцепочечных четвертичных аммониевых соединений [32, 33]. Определению содержания КПАВ в различных объектах физическими методами посвящены единичные работы по применению ИК-спектроскопии для анализа моющих средств и УФ-спектроскопии [34].

Все это лишь взгляд автора на описание базовых методов анализа поверхностно-активных веществ в современной химии.

Литература

1. Терехова Е.Л. Интенсификация очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ: дис. ... канд. техн. наук. Хабаровск. 2004.
2. Третьяк М.Г., Левинская А.О. Анализ синтетических моющих средств. В кн.: Сб.тр.Всес.н.-и. и про-ект. ин-та хим.пром-ти. 1976. Вып. 4. С. 88 – 122.
3. Сумина Е.Г. Хелаты металлов как аналитические реагенты для определения катионных и неионных поверхностно-активных веществ в присутствии фоновых электролитов: дис. ... канд. хим. наук. Саратов. 1984.
4. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. М.: Мир. 1960. 319 с.
5. Кулапин А.И., Аринушкина Т.В. Раздельное ионометрическое определение анионных и неионных ПАВ в шампунях // Зав. лабор. диагн. матер. 2003. Т. 69. №7. С.15.
6. Закупра В.А. Методы анализа и контроля в производстве ПАВ. М.: Химия. 1977. 366 с.
7. Неволин Ф.В. Химия и технология синтетических моющих средств. М.: Пищ. пром. 1971. 425 с.
8. Камидзё К., Хории К. Анализ поверхностно-активных веществ и промежуточных продуктов посред-ством неводного титрования. Юси. 1964. Т. 17. № 10. С. 90 – 95.
9. Камидзё К., Хории К. Анализ поверхностно-активных веществ и промежуточных продуктов их синте-за с применением неводного титрования. Юси. 1965. Т. 18. С. 88 – 93.
10. Колотвин А.А. Многоуровневая система хроматографического определения ПАВ в техногенных и природных объектах: дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2006.
11. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. Методы анализа. Введ. 02.94. М. 1996. 351 с.
12. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ применение / Под. ред. Л.П. Зайченко. Спб.: Профессия. 2004. С. 43.
13. Гарифзяков А.Р., Телькова З.А., Савельева Н.Н., Торопова В.Ф., Будников Г.К. Применение метода двухфазного потенциометрического титрования для определения основного вещества в анионных поверх-ностно-активных веществ, используемых в кинопромышленности // Завод, лаб.: диагност. матер. 2001. Т. 67. N 4. С. 16 – 19.
14. Многоуровневая система хроматографического определения ПАВ в техногенных и природных объ-ектах. Колотвин А.А.: дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2006.
15. Bladamer M.J., Briggs B., Cullis P.V., Engberts J.B. Titration microcalorimetry of mixed alkyltrimethy- lammonium bromide surfactants aqueous solutions // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. N 2. P. 5146 – 5153.
16. Грибова Е.А. Дятлова В.В. Раздельное определение концентрации галлоидной соли четвертичного аммониевого основания и галоидгидрата амина в смеси. Зав. лаб. 1971. Т.37. В 2. С.156-158.
17. Роберт В. Каттралл. Химические сенсоры: пер с англ. М.: Научный мир. 2000. 144 с.

18. Куличенко С.А., Сухан В.В. Титриметрическое определение анионных ПАВ в водно-мицеллярной среде неионного ПАВ // Зав. лабор. диагност. матер. 1995. Т. 61. №12. С. 11.
19. Хелаты металлов как титриметрические индикаторы для определения КПАВ. В кн.: Применение ПАВ в анализе природных и промышленных объектов. Межвузовский научный сборник. Часть 1. Изд-во Саратовского университета. 1986. С. 94.
20. Ахметова Т.И., Хайбрахманова Д.Н., Галлямова Э.И. Экспрессное определение НПАВ в синтетических жидких моющих средствах // Зав. лаб. Диагност. матер. 2002. Т. 68. №4. С. 21.
21. Углянская В.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов/В.А. Углянская, Г.А. Чикин и др. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. 1989. 207 с.
22. Гончаров Г.Н., Зорина М.Л., Сухаржевский С.М. Спектроскопические методы в геохимии: Учеб. пособие. Ленинград: Изд. ЛГУ. 1982. 292 с.
23. Беллами И. Инфракрасные спектры молекул. М.: Ил. 1957. 365 с.
24. Кириченко И.Н., Вильпанский В.А., Смольянинов И.В. Инфракрасные спектры поглощения четвертичных солей пиридиния. Хлористые 1-алкилоксиметилпиридинии и 1-алкилоксикарбонилметилпиридинии. К. физ. Химии. 1972. Т. 46. С. 2955.
25. Миягиси С, Нисида М. Идентификация катионных поверхностно-активных веществ при помощи рейнекатов. Yukugaku. J. Japan Oil Chemist's Soc. 1969. V. 18. P. 309 – 314.
26. Shiraishi H., Otsuki A., Puwa K. Identification and quantification of poly(oxyethylene)alkyl ether nonionic surfactants in river water of trace levels by field desorption mass spectrometry. Bull. chera. Soc. Jap. 1982. V. 55. N 5. P. 1410 – 1415.
27. Заев Е.Е., Ахметжанов И.С, Рудь М.И., Панаева С.А., Паус К.Ф. Применение сдвигающих ПАВ для ПМР-определения содержания свободного полиэтиленгликоля и степени оксиэтилирования неионных ПАВ. Ж. Всес. хим. о-ва. 1982. Т. 27. №3. С. 338 – 339.
28. Moody Cheryl A., Kwan Wai Chi, Martin Jonathan W., Muir Derek C.G., Maluby Scott A. Determination of perfluorinated surfactants in surface water samples by two independent analytical techniques: liquid chromatography/tandem mass spectrometry and ¹⁹F NMR // Anal. Chem. 2001. V. 73. №10. P. 2200.
29. Petrovic M., Barcelo D. 42 Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products, and endocrine-disrupting compounds in sewage sludge by liquid chromatography/mass spectrometry // Anal. Chem. 2000. V. 72. №19. P. 45 – 60.
30. Калицун В.И., Ласков Ю.В., Кедров В.С. Гидравлика, водоснабжение и канализация: учеб. пособие для вузов. М.: Стройиздат. 2003. 397 с.
31. Кудрявиева М.И., Дмитриева Л.Ф., Сучков В.В. Химические и спектрофотометрические методы анализа катионоактивных ПАВ. В кн.: Сб.тр. Всес. н. и. и проект. ин-та хим. пром-сти. 1976. Вып. 4. С. 75 – 88.
32. Cotter R.G., Hausen G. Mass spectral determination of longchain quaternary amines in mixture. Anal. chim. acta. 1982. V. 136. P. 135 – 142.

33. Levsen K., Louter G.G., Boerboom A.G.H., Haverkamp G. Direct mixture analysis of surfactants by combined field spectrometry with simultaneous ion detection. *Anal. chem.* 1982. V. 54. N 9. P. 1458 – 1466.

34. Кудрявоева М.И., Вашакидзе Л.И., Головина Н.И., Сучков В.В., Коломиев Б.С., Никулина Г.П. Спектрофотометрическое определение производных 2-алкил-2-имидазолина. В кн.: Методы анализа и контроля производства в химической промышленности. М.: ПИИТЭХим. 1977. №3. С. 18 – 22.

References

1. Terekhova E.L. Intensifikaciya ochistki stochnyh vod ot poverhnostno-aktivnykh veshchestv: dis. ... kand. tekhn. nauk. Habarovsk. 2004.

2. Tret'yak M.G., Levinskaya A.O. Analiz sinteticheskikh moyushchih sredstv. V kn.: Sb.tr.Vses.n.-i. i proekt. in-ta him.prom-ti. 1976. Vyp. 4. S. 88 – 122.

3. Sumina E.G. Helaty metallov kak analiticheskie reagenty dlya opredeleniya kationnykh i neionnykh poverhnostno-aktivnykh veshchestv v prisutstvii fonovykh ehlektrolitov: dis. ... kand. him. nauk. Saratov. 1984.

4. SHinoda K., Nakagava T., Tamamusi B., Isemura T. Kolloidnye poverhnostno-aktivnye veshchestva. M.: Mir. 1960. 319 s.

5. Kulapin A.I., Arinushkina T.V. Razdel'noe ionometricheskoe opredelenie anionnykh i neionnykh PAV v sham-punyah // *Zav. labor. diagn. mater.* 2003. T. 69. №7. S.15.

6. Zakupra V.A. Metody analiza i kontrolya v proizvodstve PAV. M.: Himiya. 1977. 366 s.

7. Nevolin F.V. Himiya i tekhnologiya sinteticheskikh moyushchih sredstv. M.: Pishch. prom. 1971. 425 s.

8. Kamidzyo K., Horii K. Analiz poverhnostno-aktivnykh veshchestv i promezhutochnykh produktov posredstvom nevodnogo titrovaniya. *YUsi.* 1964. T. 17. № 10. S. 90 – 95.

9. Kamidzyo K., Horii K. Analiz poverhnostno-aktivnykh veshchestv i promezhutochnykh produktov ih sinteza s primeneniem nevodnogo titrovaniya. *YUsi.* 1965. T. 18. S. 88 – 93.

10. Kolotvin A.A. Mnogourovnevaya sistema hromatorgraficheskogo opredeleniya PAV v tekhnogennykh i prirodnykh ob"ektakh: dis. ... kand. him. nauk. Saratov, 2006.

11. GOST 2874-82. Voda pit'evaya. Metody analiza. Vved. 02.94. M. 1996. 351 s.

12. Lange K.R. Poverhnostno-aktivnye veshchestva: sintez, svojstva, analiz primeneniye / Pod. red. L.P. Zajchenko. Spb.: Professiya. 2004. S. 43.

13. Garifzyakov A.R., Tel'kova Z.A., Savel'eva N.N., Toropova V.F., Budnikov G.K. Primeneniye metoda dvuhfaznogo potenciometricheskogo titrovaniya dlya opredeleniya osnovnogo veshchestva v anionnykh poverhnostno-aktivnykh veshchestv, ispol'zuemykh v kinopromyshlennosti // *Zavod, lab.: diagnost. mater.* 2001. T. 67. N 4. S. 16 – 19.

14. Mnogourovnevaya sistema hromatorgraficheskogo opredeleniya PAV v tekhnogennykh i prirodnykh ob"ektakh. Kolotvin A.A.: dis. ... kand. him. nauk. Saratov, 2006.

15. Bladamer M.J., Briggs V., Cullis P.V., Engberts J.B. Titration microcalorimetry of mixed alkyltrimethylammonium bromide surfactants aqueous solutions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. N 2. P. 5146 – 5153.

16. Gribova E.A., Dyatlova V.V. Razdel'noe opredelenie koncentracii galloidnoj soli chetvertichnogo ammonievogo osnovaniya i galoidgidrata amina v smesi. *Zav. lab.* 1971. T.37. V 2. S.156-158.
17. Robert V. Kattrall. *Himicheskie sensory: per s angl.* M.: Nauchnyj mir. 2000. 144 s.
18. Kulichenko S.A., Suhan V.V. Titrimetricheskoe opredelenie anionnyh PAV v vodno-micellyarnoj srede neionnogo PAV // *Zav. labor. diagnost. mater.* 1995. T. 61. №12. S. 11.
19. Helaty metallov kak titrimetricheskie indikator y dlya opredeleniya KPAV. V kn.: *Primenenie PAV v analize prirodnyh i promyshlennyh ob"ektov.* Mezhvuzovskij nauchnyj sbornik. CHast' 1. Izd-vo Saratovskogo universiteta. 1986. S. 94.
20. Ahmetova T.I., Hajbrahmanova D.N., Gallyamova E.H.I. EHkspressnoe opredelenie NPAV v sinteticheskikh zhidkih moyushchih sredstvakh // *Zav. lab. Diagnost. mater.* 2002. T. 68. №4. S. 21.
21. Uglyanskaya V.A. *Infrakrasnaya spektroskopiya ionoobmennyyh materialov/V.A. Uglyanskaya, G.A. CHikin i dr.* Voronezh: Izd-vo Voronezh. un-ta. 1989. 207 s.
22. Goncharov G.N., Zorina M.L., Suhazhevskij S.M. *Spektroskopicheskie metody v geohimii: Ucheb. posobie.* Leningrad: Izd. LGU. 1982. 292 s.
23. Bellami I. *Infrakrasnye spektry molekul.* M.: Il. 1957. 365 s.
24. Kirichenko I.N., Vilypanskij V.A., Smol'yaninov I.V. *Infrakrasnye spektry pogloshcheniya chetvertichnyh solej piridiniya. Hloristye 1-alkiloksimetilpiridini i 1-alkiloksikarbonilmetilpiridini.* K. fiz. Himii. 1972. T. 46. S. 2955.
25. Miyagisi S, Nisida M. Identifikaciya kationnyh poverhnostno-aktivnyh veshchestv pri pomoshchi rejnekatov. *Yukugaku. J. Japan Oil Chemist's Soc.* 1969. V. 18. P. 309 – 314.
26. Shiraishi H., Otsuki A., Puwa K. Identification and quantification of poly(oxyethylene)alkyl ether nonionic surfactants in river water of trace levels by field desorption mass spectrometry. *Bull. chera. Soc. Jap.* 1982. V. 55. N 5. P. 1410 – 1415.
27. Zaev E.E., Ahmetzhanov I.S, Rud' M.I., Panaeva S.A., Paus K.F. *Primenenie sdvigayushchih PAV dlya PMR-opredeleniya sodержaniya svobodnogo poliehtilenglikolya i stepeni oksiehtilirovaniya neionnyh PAV.* *ZH. Vses. him. o-va.* 1982. T. 27. №3. S. 338 – 339.
28. Moody Cheryl A., Kwan Wai Chi, Martin Jonathan W., Muir Derek C.G., Maluby Scott A. Determination of perfluorinated surfactants in surface water samples by two independent analytical techniques: liquid chromatography/tandem mass spectrometry and ¹⁹F NMR // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. №10. P. 2200.
29. Petrovic M., Barcelo D. 42 Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products, and endocrine-disrupting compounds in sewage sludge by liquid chromatography/mass spectrometry // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. №19. P. 45 – 60.
30. Kalicun V.I., Laskov YU.V., Kedrov B.C. *Gidravlika, vodosnabzhenie i kanalizaciya: ucheb. posobie dlya vuzov.* M.: Strojizdat. 2003. 397 s.
31. Kudryavieva M.I., Dmitrieva L.F., Suchkov V.V. *Himicheskie i spektrofotometricheskie metody analiza kationoaktivnyh PAV.* V kn.: *Sb.tr. Vses. n. i. i proekt.in-ta him.prom-sti.* 1976. Vyp. 4. S. 75 – 88.

32. Cotter R.G., Hausen G. Mass spectral determination of longchain quaternary amines in mixture. *Anal. chim. acta.* 1982. V. 136. P. 135 – 142.
33. Levsen K., Louter G.G., Boerboom A.G.H., Haverkamp G. Direct mixture analysis of surfactants by combined field spectrometry with simultaneous ion detection. *Anal. chem.* 1982. V. 54. N 9. P. 1458 – 1466.
34. Kudryavoeva M.I., Vashakidze L.I., Golovina N.I., Suchkov V.V., Kolomiep B.S, Nikulina G.P. Spektrofotometricheskoe opredelenie proizvodnyh 2-alkil-2-imidazolina. V kn.: *Metody analiza i kontrolya proizvodstva v himicheskoy promyshlennosti.* M.: PIITEHKHim. 1977. №3. S. 18 – 22.

ТЕМПЕРАТУРА КАК КРИТЕРИЙ НАПРАВЛЕННОСТИ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ

*Шурдумов Г.К., доктор химических наук, профессор,
Черкесов З.А., кандидат химических наук, доцент,
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

Аннотация: в работе приводится материал, посвященный вопросам современного состояния проблемы направленности обменных реакций в тройных и более сложных взаимных системах в отсутствие растворителя. В ней дается аналитический обзор состояния проблемы с момента ее возникновения до конца XX столетия, в котором делается критический анализ всех предлагавшихся за указанный период методов ее решения. В результате многочисленных исследований были предложены всевозможные критерии оценки направленности процессов в указанных системах, которые, к сожалению, характеризуются целым рядом недостатков. В итоге к настоящему времени проблема выбора оптимального критерия направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя остается практически нерешенной. Проведено тестирование последних на 53 тройных взаимных систем различных типов на предмет выпадения на их доли положительных решений задач. Исходя из анализа полученных при этом результатов предпочтение отдано правилам Густавсона и авторов настоящей работы формулировки которых приводятся в тексте статьи.

Ключевые слова: направленность обменных реакций, тройные и более сложные взаимные системы, Густавсон

TEMPERATURE AS A CRITERION FOR THE DIRECTION OF EXCHANGE REACTIONS IN MOLTEN SALT OF MUTUAL SYSTEMS

*Shurdumov G.K., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Cherkesov Z.A., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekov*

Abstract: the paper contains material on the current state of the problem of the orientation of exchange reactions in triple and more complex reciprocal systems in the absence of a solvent. It provides an analytical overview of the state of the problem from its inception to the end of the twentieth century, in which a critical analysis of all methods of solving it has been made for this period. As a result of numerous studies, various criteria were proposed for assessing the direction of processes in these systems, which, unfortunately, are characterized by a number of shortcomings. As a result, by the present time the problem of choosing the optimal criterion for directionality of exchange reactions in mutual systems in the absence of a solvent remains practically unresolved. The testing of the last was carried out on 53 triple mutual systems of various types for the purpose of falling out on their share

of positive solutions to problems. Based on the analysis of the results obtained in this case, preference is given to the rules of Gustavson and the authors of the present work, the formulations of which are given in the text of the article.

Keywords: directivity of exchange reactions, triple and more complex reciprocal systems, Gustavson

ВВЕДЕНИЕ

Взаимные системы – класс многокомпонентных систем, в которых между составляющими их соединениями, не имеющих общих ионов, могут идти реакции обмена, например, между двумя солями AX и BY:



или вытеснения, например, между солью и металлом [1-3]:



При этом важно подчеркнуть, что результаты исследований взаимных систем, в особенности в солевых расплавах, представляют исключительный интерес для теории и практики различных процессов в металлургической, силикатной, химической отраслях промышленности, в галлургии, геологии, минералогии, геохимии, направление реакций в синтетической химии (синтез веществ-материалов современной науки и техники в расплавах и твердых фазах), выращивание монокристаллов и др.

Большой научный интерес представляет также исследования химизма взаимодействия компонентов в расплавах солевых систем в его взаимосвязи с физико-химическими факторами процесса плавления, результаты которых выходят на структуру поверхности кристаллизации изучаемой системы [4].

Как удачно подмечено в [4], обобщения материалов указанных исследований, форма и методы этих обобщений – ответственный момент при изучении вопросов, связанных со взаимными солевыми

системами в расплавах. При этом, несомненно, рациональными являются обобщения, основанные на идеях и методах физико-химического анализа, поскольку диаграмма состав – свойства – главный объект изучения ФХА – наиболее правильно отражает результаты исследований и позволяет прийти к исчерпывающим практическим выводам [1, 2, 4]. Одна из важнейших проблем учения о взаимных системах, связанной с их химической функцией является направление обменных процессов в них, глубина смещения равновесия в сторону образования искомым продуктов, которая как только, что указано выше, довольно успешно решается физико-химическим анализом экспериментально через диаграмму состав – свойство. Однако любая наука, в том числе физико-химический анализ, находится в динамике и в будущем им уготовано надстройки и развития. Следовательно, находится в динамике и развитии методология решения основной проблемы учения о взаимных системах – оптимизация методов оценки направленности обменных реакций в них.

В соответствии с изложенным цель настоящей работы – разработка одного из возможных вариантов методов определения направленности обменных реакций солевых расплавах взаимных систем, основанный на температуре как критерий смещения равновесий в них.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПО РАЗРАБОТКЕ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ НАПРАВЛЕННОСТИ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ В

СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ.

Обменные реакции всегда привлекали внимание химиков, однако процессам взаимного обмена в расплавах до 20-х годов XX столетия уделялось мало внимания, хотя еще в 1894-1916 гг. Розебумом, Мейергофером, Енеке были разработаны способы их плоскостного и пространственного изображения [1, 4]. В последующем начиная с 20-х годов XX столетия теория обменных процессов в солевых расплавах взаимных систем и разработка вопросов их графического изображения стали объектами советских исследователей – школы акад. Н.С. Курнакова (Бергман, Палкин, Радищев, Домбровская, Посыпайко, Трунин) [1], работы которых вывели нашу страну на одно из ведущих мест в мировой науке в данной области знаний. При этом, как отмечалось выше, одной из важнейших проблем, выдвинутой на передний план наукой и практикой оказался вопрос о направленности обменных реакций в расплавах тройных и

более сложных взаимных систем, первые шаги по которому в химии сделал Густавсон [1,5,6], работы которого были посвящены исследованию реакций взаимного обмена в отсутствие воды в системах $B_2O_3 - PCl_5$, $SO_3 - PCl_3$, $SO_3 - BCl_3$, $P_4O_{10} - BCl_3$, т.е. процессов двойного обмена кислорода на галогены между высшими оксидами бора, серы и фосфора и галогенидами этих же элементов, а также между тетрахлоридом и тетрабромидом углерода и бромидами бора, кремния и фосфора. Ниже в табл. 1 приводятся данные по некоторым из изученных Густавсоном систем и уравнения протекающих в них обменных реакций вместе со значениями их изобарно-изотермических потенциалов и констант равновесий – параметров, удостоверяющих единственность, следовательно, правильность представленных в ней схем процессов, найденных нами по уравнениям Темкина-Шварцмана и изотермы химических реакций Вант-Гоффа [7].

Таблица 1

Направление обменных реакций в некоторых из изученных Густавсоном систем по данным авторов статьи

Системы	Обменные реакции в отсутствие воды между галогенидами и оксидами В, S, Р и CCl_4 с BBr_3	ΔrG°_T , кДж/моль и K_p при 423К
1. $B_2O_3 - PCl_5$	$B_2O_3 + 3PCl_5 = 2BCl_3 + 3POCl_3$	-276,93
		$1,56 \cdot 10^{34}$
2. $SO_3 - PCl_5$	$10SO_3 + 4PCl_5 = P_4O_{10} + 10SO_2Cl_2$	-808,27
		$6,25 \cdot 10^{99}$
3. $SO_3 - BCl_3$	$3SO_3 + 2BCl_3 = B_2O_3 + 3SO_2Cl_2$	-210,29
		$9,21 \cdot 10^{25}$
4. $P_4O_{10} - BCl_3$	$P_4O_{10} + 4BCl_3 = B_2O_3 + 4POCl_3$	-164,02
		$1,78 \cdot 10^{20}$
5. $CCl_4 - BBr_3$	$3CCl_4 + 4BBr_3 = 3CBr_4 + 4BCl_3$	-215,59
		$4,16 \cdot 10^{26}$

Как следует из данных табл. 1, реакции 2-5 протекают в полном соответствии с правилом Густавсона, по которому во взаимных системах в отсутствие растворителя обменные процессы направлены в сторону соединения элементов с большей атомной массы также с элементами, имеющими большую атомную массу. Правило Густавсона, нашедшее поддержку и развитие у Бекетова [6] – чисто экспериментальное обобщение составившее основу первого этапа эмпирического метода решения проблемы направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя. В то же время, как свидетельствует история науки эмпирические закономерности и правила со временем получают физическое обоснование и в этом отношении правило Густавсона не исключение. И что примечательно при этом – это то, что автор сам способствовал такому исходу судьбы своего правила, выбрав в качестве меры направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя – массы частиц реагирующих веществ и продуктов реакции. Речь, в частности, идет об одном современном оригинальном подходе автора работы [8] к решению проблемы направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя, основанного на понятии удельный заряд иона U_i , определяемый соотношением

$$U_i = ez/M \quad (3),$$

где e – заряд протона (электрона) ($4,80 \cdot 10^{-10}$ эл.ст.ед.; или $1,60 \cdot 10^{-10}$ Кулона), M – массовое число иона или сумма массовых чисел для полиатомных ионов, z – зарядность иона (окислительное число) и его связи с правилом Густавсона. Действительно, как следует из уравнения (3), для нахождения удельного заряда иона, в него входят фундаментальные, независимые величины: заряд и

масса как система, в своем единстве остающиеся постоянными для данного иона и при данном окислительном числе во всех ионных взаимодействиях. Удельный заряд иона характеризует мощность напряженности его электрического поля, являющейся силовой характеристикой заряженной частицы. Она у иона, как видно из уравнения (3) тем больше, чем меньше его массовое число. С другой стороны кулоновское взаимодействие между заряженными частицами осуществляется посредством их электрического поля. Отсюда, как показано выше, при обменных процессах во взаимных системах меньшие по массе ионы будут соединяться с меньшими, а большие с большими. Это и составляет физическую основу правила Густавсона. Правило Густавсона завершило первый, начальный этап изучения направленности обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя. Второй этап эмпирического метода решения проблемы направленности химических реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя – термохимический, базирующийся на понятии **энергия**, начинается с работ Бертелло и Томсена [5,9], в частности, постановка и попытка решения проблемы поиска связи между химическим сродством, т.е. способностью различных веществ вступать в химическое взаимодействие с образованием новых веществ и тепловым эффектом реакций. В последующем Бертелло (1867) в развитие идеи Гесса (1840) и Томсена (1854) выдвинул принцип, по которому химические реакции самопроизвольно идут в направлении выделения теплоты, т.е. в природе самопроизвольно протекают только экзотермические реакции, неправильность которого была показана в работах европейских и российских ученых (Гульдборг и Вааге, Абашев, Менделеев, Потылицин, Лугинин, Лотар

Мейер, Вант-Гофф и др.), подчеркивавших, что он не оправдывается как общий закон природы [9]. Иначе и быть не могло, ибо принятие этого принципа означало бы нарушение одного из важнейших законов диалектики о единстве борьбы противоположностей, которому подчинены все объек-



Бертло за меру сродства, определяющую направление реакций, принял их тепловой эффект. Другого ожидать от него было бы не разумно. Это было в 1867 году – время, когда только что было введено Р. Клаузиусом понятие «энтропия» (1865), было далеко до вывода уравнения Гиббса-Гельмгольца (1882) и признания физической химии как самостоятельной науки и дисциплины, создание кафедры по ней и основание первого научного журнала по новой науке (Германия, 1887). Еще дальше было до тепловой теоремы Нернста и химической термодинамики. Поэтому прав Лугинин [7], по которому «принцип максимальной работы Бертло» не имеет характера закона природы обоснованного теоретически. К аналогичному заключению пришел также немецкий химик Ратке, по мнению которого учение Томсена-Бертло во многих случаях не подтверждается [9]. В связи с изложенным нельзя пройти мимо высказывания Лотара Мейера, который после анализа сложившейся в химии термохимической обстановки ко второй половине XIX столетия пришел к заключению, «что наука не располагает пока достаточным материалом для создания учения о химических превращениях на термохимической основе» [9]. Лотар Мейер абсолютно прав. В этом объективный источник ошибки великих ученых Гесса, Томсена и Бертло. Наука той эпохи не владела другими функциями, выходящими на тепловую, совокупность которых давала бы правильно ре-

ты природы – источника движения и развития. Из этого следует, что если в природе самопроизвольно происходят экзотермические процессы, то в ней должны происходить, то же самопроизвольно и эндотермические реакции. Яркий пример этих реакций – реакция «химический холодильник».

шить проблему меры сродства в химии. В то же время было бы неверно свести все учение Бертло, Томсена и Гесса о направленности химических реакций и мере этих процессов только к отрицательным моментам. Оно содержит также целый ряд положительных аспектов, выходящих на предмет настоящей статьи. Речь идет, например, о том что в отличие от Густавсона Бертло, Томсен и Гесс, как указано выше, понятие «направленность реакции» (сродство) связали с понятием «тепловой эффект» (энергия) процесса и распространили его на все типы реакции в химии той эпохи, включая обменные в отсутствие растворителя, что по существу означало постановку и попытку решения проблемы поиска всеобщей меры смещения химического равновесия. Но, она ими не решена. Бертло, Томсен и Гесс чувствовали, что истина рядом с ними, но они не смогли одолеть отделявший их от нее Рубикон. Таким образом, как можно заметить из изложенного термохимический этап развития учения о направленности химических реакций не привел к каким-либо методам решения проблемы. В итоге результаты целого ряда исследований, например, работы Каблукова, Бергмана [1], Пармана, Нигли [10], в которых авторы в вопросе о направлении обменных реакций в отсутствие растворителя приняли точку зрения Бертло, в последующем оказались не совсем корректными. Важно при этом подчеркнуть, что данное обобщение ни в коем случае не распространяется на всю термохи-

мию XIX столетия, которая дала естествознанию законы Гесса и Кирхгоффа, сыгравших громадную роль в создании и развитии химической термодинамики – науки, без неуклонного применения методов которой невозможно полное использование достижений химии. При этом термодинамика превратилась в одну из глав термодинамики, которой в конце XIX столетия удалось вывести уравнение Гиббса-Гельмгольца – открывшее исследователям доступ к методам расчета истинной меры сродства реагентов при химических реакциях – изобарно-изотермического потенциала – энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ_T$ и тем заложили основы третьего теоретико – экспериментального этапа расчета направленности химических реакций вообще и обменных взаимных системах, в частности, основанный на законах химической термодинамики. В результате химия перешла Рубикон, отделявший ее тысячелетиями от ответа на вопрос: «почему идут химические реакции» и вступила в новый этап своего развития – этап количественного расчета меры сродства взаимодействующих веществ. Некоторые из достигнутые при этом результаты, полученные советскими (российскими) исследователями приводятся в работах [11-14], недостаток которых не совсем удовлетворительная их точность, связанная с тем, что обсуждение теоретических вопросов и расчеты, в ряде случаев, велись только на основе первого приближения метода Темкина-Шварцмана [7], т.е. без учета теплоемкостей участвующих в реакциях веществ.

Один из вариантов термодинамического определения направленности обменных реакций в отсутствие растворителя является изложенный в работах [1, 11, 12] метод, основанный на уравнении Капустинского, который, на взгляд авторов настоящей работы страдает недостатком, связанный

с понятием «ионный радиус». Дело в том, что как совершенно правильно отмечает автор [8], ионные радиусы – сложная функция многих физико-химических факторов: типа химической связи, координационного числа, зарядности иона, температуры, стандартного радиуса, поляризуемости, агрегатного состояния, типа соединений и др. Внесение поправок на влияние перечисленных факторов не всегда возможно. К тому же ионные радиусы у многих элементов одинаковые (Li – Mg; Cr – Fe – Co) и, следовательно, они не всегда характеризуют индивидуальную природу иона. Кроме того для многих полиатомных ионов величины ионных радиусов отсутствуют в известных таблицах. Существенно также и то, что в ионных расплавах и водных растворах электролитов как следствие сильных ион-ионного и ион-дипольного взаимодействия ионы теряют сферическую форму и не могут быть описаны радиусом. Изложенным определяется ценность рассматриваемого метода расчета направления обменных реакций в расплавах взаимных систем. Развитие химии и физики в XX веке вызвало к жизни и иные подходы к проблеме направления обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя. С одним из них мы познакомились выше в работе [8] в связи с вопросом о физическом смысле правила Густавсона. В этой связи отметим, что к проблеме сдвига равновесия в тройных взаимных системах с совершенно иных позиций подошел Беляев [15], увязав обменное разложение в расплавах с характером химической связи взаимодействующих веществ и продуктов реакций. По его мнению именно тип – характер химической связи наиболее полно отражает всю совокупность свойств элементов, входящих в состав соединений. На основании анализа и обобщения имеющегося экспериментального материала

ла с изложенных позиций он пришел к выводу, что во всех случаях, когда в реакциях обмена участвуют только катионы инертно-газовой внешней электронной оболочкой, обменные процессы направлены в сторону пары солей, в которых более электроотрицательный металл соединяется с более электроотрицательным галогеном и менее электроотрицательный металл – с менее электроотрицательным галогеном, т.е. пара солей, в сторону которой направлена реакция, имеет меньшую разность в полярностях связей, чем другая противоположная пара. Мера необратимости реакций обмена определяется через отношение разностей полярностей солей левой части равенства ($P_1 - P_2$) к разности полярностей солей правой части реакций ($P_3 - P_4$), значение которого закономерно изменяется с изменением электроотрицательности между металлами и дается формулой:

$$P_1 - P_2 / P_3 - P_4 = D \quad (5)$$

Другими словами, чем больше разность в электроотрицательности металлов, тем больше D и тем более необратима реакция в тройных взаимных системах. Для катионов же с инертногазовой и неинертногазовой электронной оболочкой обменные процессы направлены в сторону сочетания катиона с инертногазовой электронной оболочкой с анионом более электроотрицательного галогена. Наряду с изложенным автором сделан важный вывод о том, что комплексообразование оказывает существенное влияние на обменный процесс только в случае малых значений параметра D . Отметим, что изложенная концепция хорошо согласуется с экспериментом для систем с участием галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Проблемам значения тепловых эффектов в сдвиге равновесия во взаимных системах посвящены работы Диогенова [16, 17], в которых автор выдвигает

в качестве одного из признаков, с помощью которого можно судить о направленности обменного разложения в отсутствие растворителя, растворимость расплавленных электролитов друг в друге. Автор заключает: «...предложенные ранее признаки сдвига равновесия во взаимных системах (температура плавления, размеры ионов, энергия кристаллической решетки, тепловой эффект химической реакции) имеют многочисленные исключения вследствие того, что характеризовали вещество лишь с какой-то одной стороны, в то время как растворимость соединений зависит от совокупности этих отдельных параметров и является наиболее универсальным признаком, определяющим сдвиг равновесия в обратимых системах». В такой постановке вопроса относительно роли и места растворимости, точнее взаимной растворимости продуктов обменных реакций в сдвиге равновесия во взаимных системах в отсутствие растворителя автор работ [16, 17] не первый. Еще в пятидесятые годы XX века Палкин в работе [4] отметил, что «...часто равновесие сдвигается в сторону продуктов, обладающих наименьшей взаимной растворимостью... Именно в растворимости, а следовательно, и в плавкости, природа вещества сказывается особенно ярко... Наименее растворимое вещество обладает на диаграмме наибольшей областью кристаллизации... Возможно, что это явление даже наиболее полно отображают факты смещения равновесия в обменных процессах». Возможно, но где, как и с какой точностью найти растворимость высокоплавкого продукта обменных процессов в низкоплавком? Здесь, по мнению автора [4] надо исходить из связи термического анализа (плавкости) с общим представлением о растворах и, следовательно, с диаграммами растворимости и вытекающего отсюда

обобщения о том, что наиболее тугоплавкая соль обычно имеет наибольшее поле в тройных системах или наибольшую ветвь в бинарных системах выделения. Но если экспериментально построена поверхность кристаллизации системы, то зачем знание по данным растворимости: морфология химической диаграммы надежный источник информации о сдвиге равновесия в рассматриваемой системе. Получается некоторый замкнутый круг. Кроме того здесь возникает другой вопрос: в математическом выражении $x=f(y)$ физических задач, что является главным: функция или аргумент? Очевидно, правильно будет сказать, что все параметры вещества (системы) взаимосвязаны и многофункциональны. Поэтому фетишизация растворимости как самый универсальный параметр определения направления обменных процессов в расплавах взаимных систем - не совсем корректный шаг. Каждый параметр универсален при наличии различия между ними. В этой связи возникает вопрос: какими свойствами и в какой степени должен обладать выбранный (кроме термодинамического) критерий для определения направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя параметр? С точки зрения авторов настоящей работы он должен обладать следующими четко выраженными свойствами:

1. фундаментальностью и универсальностью;
2. экспериментально определяться легко и с большой точностью;
3. легко и с большой точностью можно поддерживать заданное его значение;
4. его значение может изменяться в широких пределах;
5. он выходит на энергетическую характеристику веществ и процессов;

6. через него можно выйти в мир химической термодинамики;

7. его значения известны практически для всех веществ и приводятся в справочной литературе. Как показывает внимательный анализ свойств параметров реагентов и продуктов реакций во взаимных системах, используемых или рекомендуемых к использованию для определения направленности процессов в них (размеры ионов, удельные заряды ионов, электроотрицательность элементов, энергия кристаллической решетки, массы ионов, условный тепловой эффект реакций, растворимость соединений, температуры плавления участвующих в реакции веществ), наиболее адекватным, приведенным выше требованиям к ним, является температура, физическая сущность которой подробно изложена в работе [18]. Отметим, что на данную особенность температуры в качественной форме указал автор работы [4].

ТЕМПЕРАТУРА КАК КРИТЕРИЙ НАПРАВЛЕННОСТИ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ

Как следует из анализа понятия температура, ее физическая сущность сложна. Она может выступать как параметр состояния, определяющим качественную (тепловую) сторону процесса, как потенциал переноса энергии в форме теплоты, определяющего количественную сторону процесса.

Температура – один из фундаментальных и универсальных параметров состояния систем, наиважнейшая физическая величина в современном естествознании. Это и понятно, ибо неотъемлемым свойством материи является движение, мера которого – энергия, количественно выраженная определенным образом через параметры, характерные для каждой конкретной формы движения,

и следовательно, справедлива схема: материя – движения – энергия – температура. Температура, будучи полнофункциональным параметром состояния веществ: в абсолютном большинстве случаев выступает в качестве величины, определяющей уровень проявления системами свойств как в статике, так и в динамике (объем, давление, теплоемкость, энергия, тепловой эффект процессов, физические свойства веществ и их смесей, растворимости и др.). К сказанному добавим, что температура может быть измерена относительно легко с большой точностью. Поэтому при решении проблем, связанных с нахождением физических величин, выходящих на температуру легче и лучше их выразить через этот параметр. Это тем более справедливо, если речь идет о решении задачи по оценке направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя. Впервые вопрос этот в качественной форме без каких-либо количественных обоснований представил автор работы [4], согласно которому «процесс обмена направлен в сторону наиболее тугоплавкого вещества. Однако, наряду с этим, направление реакции обмена связано также с их взаимной растворимостью: часто равновесие сдвигается в сторону продуктов, обладающих наименьшей взаимной растворимостью». Исходя из изложенного, а также из анализа и обобщения наших и других авторов экспериментальных данных по проблеме, нами в развитие и углубление представлений [4] сформулированы следующие правила определения направленности обменных реакций в расплавах взаимных систем через температуры плавления участвующих в процессе веществ:

1. Суммарная температура плавления продуктов термодинамически разрешенной

реакции должна быть больше суммарной температуры плавления исходных веществ, и чем больше разность между ними, тем глубже направленность процесса;

2. При выборе систем для синтетических целей в ионных расплавах, важно, чтобы температура плавления искомого соединения была максимальной, а второго продукта реакции – минимальной среди температур плавления всех участвующих в обменном процессе веществ, и чем выше эта разность, тем глубже сдвиг равновесия.

В связи с этим сделана попытка дать расчетно-статистическую оценку потенциала температуры как меры направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя, основанной на анализе данных по 53 объектам, полученные результаты по которым приводятся ниже в табл. 2, столбец 3, $\Delta t^{\circ}, C = \Sigma(t)_{\text{к}} - \Sigma(t)_{\text{н}}$ – разность сумм $t_{\text{пл}}$ конечных и начальных участников обменных реакций во взаимных системах; при $\Delta t_c > 0$, сформулированное правило соблюдается, а при $\Delta t_c < 0$ – нет [19,20]. Как можно заметить, наряду с этим в табл.2 представлены также данные по расчету энергий Гиббса реакций методом Темкина-Шварцмана во втором его приближении (столбец 4, ΔrG_T кДж/моль) и констант их равновесий по уравнению изотерм химических реакций Вант-Гоффа (столбец 5, $K_p(T)$) [7]. И, наконец, в ней приводится материал по качественной оценке направленности процессов в исследованных системах по правилу авторов, Густавсона и по морфологии поверхности кристаллизации фазовых диаграмм, причем верхний над чертами ряд символов «+» или «-» относится к правилу авторов, а нижний ряд – к правилу Густавсона (столбцы 6 и 7).

Таблица 2

**Сравнительные данные по оценке вероятности обменных реакций
в солевых расплавах взаимных систем по авторам и Густавсону**

№	Системы и реакций	$\Delta t, ^\circ\text{C}$ = $\Sigma(t)_k - \Sigma(t)_n$	ΔrG_T° кДж/моль при T K	Константа равновесия $K_p(T)$	Данные по	
					авторам	Фазовым диаграммам
					Густавсону	
1	2	3	4	5	6	7
1.	Na,K//Cl,I KCl+NaJ=KI+NaC I	+45	-12,86 (700)	9,11	+	+
					+	+
2.	Na,Ag//Cl,SO ₄ Ag ₂ SO ₄ +2NaCl= Na ₂ SO ₄ +2AgCl	+333	-97,76 (863)	2,41·10 ⁶	+	+
					-	-
3.	K,Tl//Cl,NO ₃ KCl+TlNO ₃ = TlCl+KNO ₃	-214	-18,90 (800)	17,13	-	-
					-	-
4.	K,Ag//Cl,I KI+AgCl=KCl+Ag I	+194	-47,00 (800)	1,17·10 ³	+	+
					+	-
5.	K,Tl//Br,NO ₃ KBr+TlNO ₃ = TlBr+KNO ₃	-143,5	-32,51 (800)	1,32·10 ²	-	-
					+	+
6.	Na,Tl//NO ₃ ,SO ₄ Tl ₂ SO ₄ +2NaNO ₃ = 2TlNO ₃ + Na ₂ SO ₄	+148,5	-9,45 (800)	4,14	+	-
					-	+
7.	Li,Na//Cl,SO ₄ Na ₂ SO ₄ +2LiCl= Li ₂ SO ₄ +2NaCl	+167	-45,16 (900)	4,18·10 ²	+	+
					-	-
8.	Ag,Cd//Cl,SO ₄ Ag ₂ SO ₄ +CdCl ₂ = CdSO ₄ +2AgCl	+362	-49,27 (800)	1,50·10 ⁵	+	+
					+	+
9.	K,Tl//Cl,I KI+TlCl=TlI+KCl	+105	-22,26 (800)	28,39	+	+

Продолжение таблицы 2

10.	Na,K//F,Br	+126	-38,26 (800)	$3,15 \cdot 10^2$	+	+
	NaBr+KF=NaF+K Br				+	+
11.	Na,K//F,Cl	+114	-28,11 (800)	68,41	+	+
	NaCl+KF=NaF+K Cl				+	+
12.	Na,K//F,I	+159	-32,43 (800)	$1,31 \cdot 10^2$	+	+
	NaI+KF=NaF+KI				+	+
13.	K,Tl//Cl,SO ₄	+920	-60,36 (800)	$8,72 \cdot 10^3$	+	+
	2KCl+Tl ₂ SO ₄ = K ₂ SO ₄ +2TlCl				+	+
14.	Ba,K//Cl,SO ₄	+178	-37,84 (800)	$2,65 \cdot 10^2$	+	+
	2BaCl ₂ +K ₂ SO ₄ =Ba SO ₄ +2KCl				+	+
15.	Ba,Na//Br,NO ₃	+178	-42,14 (800)	$5,64 \cdot 10^2$	+	+
	BaBr ₂ +2NaNO ₃ = Ba(NO ₃) ₂ + 2NaBr				+	+
16.	Ca,Li//Cl,NO ₃	+118	-42,14 (800)	$2,75 \cdot 10^2$	+	+
	CaCl ₂ +2LiNO ₃ = Ca(NO ₃) ₂ + 2LiCl				+	+
17.	Ca,Na//Cl,NO ₃	+262	-24,61 (800)	40,42	+	+
	CaCl ₂ +2NaNO ₃ = Ca(NO ₃) ₂ + 2NaCl				+	+
18.	Ca,Na//F,Cl	+450	-102,57 (800)	$4,97 \cdot 10^6$	+	+
	CaCl ₂ +2NaF= CaF ₂ +2NaCl				-	-
19.	Ca,Na//Cl,SO ₄	+604	-70,30 (800)	$3,89 \cdot 10^4$	+	+
	CaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ = 2NaCl +CaSO ₄				+	+
20.	Cd,Li//F,Cl	-288	-103,20 (800)	$5,46 \cdot 10^6$	-	-
	CdF ₂ +2LiCl= CdCl ₂ +2LiF				+	+

Продолжение таблицы 2

21.	Cd,Na//Br,F CdF ₂ +2NaBr= 2NaF+CdBr ₂	-255	-27,75 (800)	64,81	-	-
					+	+
22.	K,Sr//Cl,SO ₄ SrCl ₂ +K ₂ SO ₄ = 2KCl +SrSO ₄	+438	-47,31 (800)	1,23·10 ³	+	+
					+	+
23.	Na,Sr//Br,NO ₃ SrBr ₂ +2NaNO ₃ = Sr(NO ₃) ₂ + 2NaBr	+418	-52,12 (800)	2,53·10 ³	+	+
					-	-
24.	Li,Sr//Cl,NO ₃ SrCl ₂ +2LiNO ₃ = Sr(NO ₃) ₂ + 2LiCl	+123	-45,23 (800)	8,97·10 ²	+	+
					+	+
25.	Ca,Na//NO ₃ ,WO ₄ Ca(NO ₃) ₂ +Na ₂ WO 4= CaWO ₄ +2NaNO ₃	+627	-89,97 (800)	7,47·10 ⁵	+	+
					+	+
26.	Ca,Na//NO ₃ ,MoO ₄ Ca(NO ₃) ₂ +Na ₂ Mo O ₄ = CaMoO ₄ +2NaNO ₃	+508	-70,95 (800)	4,28·10 ⁴	+	+
					+	+
27.	Sr,Na//NO ₃ ,WO ₄ Sr(NO ₃) ₂ +Na ₂ WO ₄ = SrWO ₄ +2NaNO ₃	+507	-43,75 (800)	7,18·10 ²	+	+
					+	+
28.	Sr,Na//NO ₃ ,MoO ₄ Sr(NO ₃) ₂ +Na ₂ MoO 4= SrMoO ₄ +2NaNO ₃	+441	-32,75 (800)	1,27·10 ²	+	+
					+	+
29.	Ba,Na//NO ₃ ,WO ₄ Ba(NO ₃) ₂ +Na ₂ WO 4= BaWO ₄ +2NaNO ₃	+487	-86,17 (800)	4,22·10 ⁵	+	+
					+	+

Продолжение таблицы 2

30.	Ba,Na//NO ₃ ,MoO ₄	+482	-47,39 (800)	1,24·10 ³	+	+
	Ba(NO ₃) ₂ + Na ₂ MoO ₄ = BaMoO ₄ +2NaNO ₃				+	+
31.	Cu,Li//SO ₄ ,WO ₄	+388	-98,55 (600)	3,79·10 ⁵	+	+
	CuSO ₄ +Li ₂ WO ₄ = CuWO ₄ +Li ₂ SO ₄				+	+
32.	Cu,Na//SO ₄ ,WO ₄	+468	-97,84 (600)	3,28·10 ⁶	+	+
	CuSO ₄ +Na ₂ WO ₄ = CuWO ₄ +Na ₂ SO ₄				+	+
33.	K,Ni//SO ₄ ,WO ₄	+723	-122,97 (800)	1,07·10 ⁵	+	+
	NiSO ₄ +K ₂ WO ₄ = NiWO ₄ +K ₂ SO ₄				+	+
34.	Co,K//SO ₄ ,MoO ₄	+729	-119,76 (800)	6,58·10 ⁷	+	+
	CoSO ₄ +K ₂ MoO ₄ = CoMoO ₄ +K ₂ SO ₄				+	+
35.	Pb,Na//NO ₃ ,WO ₄	+532	-62,54 (473)	8,04·10 ⁶	+	+
	Pb(NO ₃) ₂ +Na ₂ WO ₄ = PbWO ₄ +2NaNO ₃				+	+
36.	Zn,K//SO ₄ ,MoO ₄	+564	-89,87 (800)	7,36·10 ⁵	+	+
	ZnSO ₄ +K ₂ MoO ₄ = ZnMoO ₄ +K ₂ SO ₄				+	+
37.	Zn,K//SO ₄ ,WO ₄	+779	-119,00 (800)	5,87·10 ⁷	+	+
	ZnSO ₄ +K ₂ WO ₄ = ZnWO ₄ +K ₂ SO ₄				+	+
38.	Ba,Na//Cl,MoO ₄	+611	-44,29 (800)	7,79·10 ²	+	+
	BaCl ₂ +Na ₂ MoO ₄ = BaMoO ₄ +2NaCl				+	+
39.	Ba,Na//Cl,WO ₄	+616	-111,62 (800)	1,94·10 ⁷	+	+
	BaCl ₂ +Na ₂ WO ₄ = BaWO ₄ +2NaCl				+	+

Продолжение таблицы 2

40.	Sr,Na//Cl,MoO ₄	+697	-80,91 (800)	1,92·10 ⁵	+	+
	SrCl ₂ +Na ₂ MoO ₄ = SrMoO ₄ +2NaCl				+	+
41.	Sr,Na//Cl,WO ₄	+766	-78,20 (800)	1,27·10 ⁵	+	+
	SrCl ₂ +Na ₂ WO ₄ = SrWO ₄ +2NaCl				+	+
42.	Ca,Na//Cl,MoO ₄	+786	-99,20 (800)	2,99·10 ⁶	+	+
	CaCl ₂ +Na ₂ MoO ₄ = CaMoO ₄ +2NaCl				+	+
43.	Ca,Na//Cl,WO ₄	+868	-108,82 (800)	1,27·10 ⁷	+	+
	CaCl ₂ +Na ₂ WO ₄ = CaWO ₄ +2NaCl				+	+
44.	Na,Tl//Cl,SO ₄	-117	-18,50 (800)	16,13	-	-
	NaCl+Tl ₂ SO ₄ = Na ₂ SO ₄ +2TlCl				-	-
45.	Sr,Na//Cl,Br	+164	-17,72 (800)	1,44·10 ⁶	+	+
	2NaCl+SrBr ₂ = SrCl ₂ + 2NaBr				-	+
46.	Ba,Na//Cl,Br	+50	-1,58 (800)	1,27	+	+
	2NaCl+BaBr ₂ = BaCl ₂ + 2NaBr				-	-
47.	K,Li//CO ₃ ,SO ₄	+34	-62,34 (800)	1,17·10 ⁴	+	+
	Li ₂ SO ₄ +K ₂ CO ₃ = K ₂ SO ₄ +Li ₂ CO ₃				+	+
48.	K,Li//Cl,SO ₄	+50	-73,42	6,21·10 ⁴	+	+
	2KCl+Li ₂ SO ₄ = K ₂ SO ₄ +2LiCl				+	+
49.	K,Li//Mo,WO ₄	+35	-0,37	1,06	+	+
	K ₂ WO ₄ +Li ₂ MoO ₄ = K ₂ MoO ₄ +Li ₂ WO ₄				-	-
50.	K,Li//NO ₃ ,WO ₄	+98	-97,19 (800)	2,21·10 ⁶	+	+
	2LiNO ₃ +K ₂ WO ₄ = Li ₂ WO ₄ +2KNO ₃				-	-

Продолжение таблицы 2

51.	K,Na//CO ₃ ,SO ₄ Na ₂ SO ₄ +K ₂ CO ₃ = K ₂ SO ₄ +Na ₂ CO ₃	+143	-37,57 (800)	2,84·10 ²	+	+
					+	+
52.	K,Na//CO ₃ ,WO ₄ Na ₂ WO ₄ +K ₂ CO ₃ = K ₂ WO ₄ +Na ₂ CO ₃	+196	-7,91 (800)	3,29	+	+
					+	+
53.	Ag,Pb//Cl,Br PbBr ₂ +AgCl= PbCl ₂ +AgBr	+94	-28,29 (673)	1,57·10 ²	+	+
					+	-

Таким образом табл. 2 содержит обширный материал, имеющий значение для оценки качества того или иного параметра как меры наилучшим образом определяющий направленность обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя. Как следует из приведенных ниже данных элементарных расчетов, из эмпирических параметров, наилучшие результаты показывает температура: вероятность ее реализации 90,57% из 100% (48 случаев из 53), тогда как правило Густавсона реализуется в 42 случаях из 53, т.е. 79,25% из 100%. Температура как мера прогнозирования направления обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя превосходит все другие параметры аналогичного назначения, сравнима с термическим анализом и только термодинамике уступает. Здесь имеет смысл отметить, что обсуждение основного вопроса настоящей работы о температуре как меры направленности обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя в паре и сопоставлении с правилом Густавсона – явление не случайное. Оба принципа базируются на важнейших физических величинах – температуре и массе – интенсивного и экстенсивного параметров состояния систем, выходящих практически на все свойства веществ,

участвующих в обменных процессах в отсутствие растворителя. В силу сказанного и в связи с доступностью численных значений параметров, используемых в них физических величин ($T_{пл}$ и молярные массы участвующих в обменных процессах веществ), обсуждаемые принципы являются не только самыми фундаментальными, но и универсальными среди эмпирических закономерностей используемых в настоящее время для прогнозирования направленности обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя; они надежные «помощники» современного основного метода расчета сдвига равновесия во взаимных системах в отсутствие растворителя – термодинамического.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа вызвана к жизни потребностью практики – необходимостью оптимизации методов расчета направленности обменных реакций в тройных и более сложных системах в отсутствие растворителя, данные по которой представляют заметный научный и практический интерес. В работе, в меру возможностей авторов, сделана попытка критического анализа состояния проблемы с момента ее возникновения практически до конца XX столетия. В результате авторы пришли к

выводу, что из предложенных в дотермодинамический период эмпирических закономерностей расчета обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя наибольшее внимание заслуживает во всех отношениях правило Густавсона. Из закономерностей более позднего времени (эпоха интенсивного развития и становления термодинамики) особый статус в решении проблемы направленности обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя заняла температура – представление проф. Палкин [4], правил авторов [18] и настоящей статьи. Важно подчеркнуть, что оба правила проверялись на 53 системах различных типов (табл. 2) результаты которой показали их высокий «коэффициент полезного действия», особенно правила авторов. Принципиальное значение имеет здесь экспериментальный ме-

тод решения проблемы направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя имеет физико-химический анализ (акад. Курнаков Диаграммы состав-свойства) и, наконец, отметим, что, несомненно, над перечисленными правилами и методами превалирует химическая термодинамика, позволяющая в точной количественной форме выразить направление сдвига равновесия во взаимных системах в отсутствие растворителя. К сожалению, дать единый и безупречный алгоритм определения направления сдвига во взаимных системах в отсутствие растворителя – проблема достаточно трудная и, мы по этой причине в заключении ограничились указанием наиболее надежных из известных в настоящее время в науке подходов для ее решения.

Литература

1. Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М.: Наука, 1975. 272 с.
2. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
3. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.
4. Палкин А.П. Взаимосвязь и развитие тройных взаимных систем в расплавленном состоянии. Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1960. 338 с.
5. Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И. Выдающиеся химики мира. М.: Высш. шк., 1991. 656 с.
6. Кислова А.И., Бергман А.Г. Взаимная система из хлоридов и вольфраматов лития и калия // Журн. неорган. химии. 1960. Т.5. №11. С. 2049 – 2052.
7. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т. 1. М.: Химия, 1970. 592 с.
8. Проценко П.И. Удельные заряды ионов и их применение в физико-химическом анализе. В кн.: Физико-химический анализ солевых систем: тез. докл. второй республиканской конференции. Ноябрь, 1968. Ростов-на-Дону. С. 162 – 164.
9. Соловьев Ю.И. Очерки по истории физической химии. М.: Наука, 1964. 339 с.
10. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. М.: Наука, 1940. 562 с.
11. Воскресенская Н.К. О тепловых эффектах реакций обмена между солями с одинаковой валентности одноименных ионов. ДАН СССР. Т. XXI. №4. С. 585 – 588.

12. Воскресенская Н.К. Современное состояние исследований термодинамических свойств солевых расплавов. Физическая химия расплавленных солей и шлаков. М.: Metallurgia, 1963. С. 42 – 53.
13. Воскресенская Н.К., Кривовязов Е.Л. Тепловые эффекты реакций обмена солей, содержащих одноименные ионы с разными зарядами // Журн. неорганической химии. 1962. Т. 7. №6. С. 2426 – 2433.
14. Воскресенская Н.К. Аналитическое исследование правила Каблукова // Журн. неорганической химии. 1966. Т.11. С. 2387 – 2390.
15. Беляев И.Н. Обменное разложение солей в расплавах и характер химической связи // Журн. неорганической химии. 1956. Т. 1. №7. С. 1501 – 1511.
16. Диогенов Г.Г. О сдвиге равновесия в тройных взаимных системах // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27. №7. С. 1778 – 1782.
17. Диогенов Г.Г. О значении тепловых реакций в тройных взаимных системах // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40. №3. С. 522 – 527.
18. Шурдумов Г.К. Температура как критерий направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя: Учебное пособие. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2013. 27 с.
19. Воскресенская Н.К. Справочник по плавкости солевых систем. Т. 2. М.: Наука, 1961. 585 с.
20. Посыпайко В.И. и др. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. М.: Химия, 1977. 391 с.

References

1. Miheeva V.I. Metod fiziko-himicheskogo analiza v neorganicheskom sinteze. M.: Nauka, 1975. 272 s.
2. Anosov V.YA., Ozerova M.I., Fialkov YU.YA. Osnovy fiziko-himicheskogo analiza. M.: Nauka, 1976. 504 s.
3. Himicheskij ehnciklopedicheskij slovar'. M.: Sov. ehnciklopediya, 1983. 792 s.
4. Palkin A.P. Vzaimosvyaz' i razvitie trojnyh vzaimnyh sistem v rasplavlennom sostoyanii. Har'kov: Izd-vo Har'kovskogo un-ta, 1960. 338 s.
5. Volkov V.A., Vonskij E.V., Kuznecova G.I. Vydayushchiesya himiki mira. M.: Vyssh. shk., 1991. 656 s.
6. Kislova A.I., Bergman A.G. Vzaimnaya sistema iz hloridov i vol'framatov litiya i kaliya // Zhurn. neorgan. himii. 1960. T.5. №11. S. 2049 – 2052.
7. Gerasimov YA.I. i dr. Kurs fizicheskoy himii. T. 1. M.: Himiya, 1970. 592 s.
8. Procenko P.I. Udel'nye zaryady ionov i ih primeneniye v fiziko-himicheskoy analize. V kn.: Fiziko-himicheskij analiz solevykh sistem: tez. dokl. vtoroj respublikanskoj konferencii. Noyabr', 1968. Rostov-na-Donu. S. 162 – 164.
9. Solov'ev YU.I. Ocherki po istorii fizicheskoy himii. M.: Nauka, 1964. 339 s.
10. Kurnakov N.S. Vvedeniye v fiziko-himicheskij analiz. M.: Nauka, 1940. 562 s.
11. Voskresenskaya N.K. O teplovykh ehffektah reakcij obmena mezhdru solyami s odinakovoj valentnosti odnoimennykh ionov. DAN SSSR. T. XXI. №4. S. 585 – 588.

12. Voskresenskaya N.K. Sovremennoe sostoyanie issledovaniy termodinamicheskikh svoystv solevykh rasplavov. Fizicheskaya himiya rasplavlennykh solej i shlakov. M.: Metallurgiya, 1963. S. 42 – 53.
13. Voskresenskaya N.K., Krivovoyazov E.L. Teplovye ehffekty reakcij obmena solej, sodержashchih odnoimennye iony s raznymi zaryadami // ZHurn. neorgan. himii. 1962. T. 7. №6. S. 2426 – 2433.
14. Voskresenskaya N.K. Analiticheskoe issledovanie pravila Kablukova // ZHurn. neorgan. himii. 1966. T.11. S. 2387 – 2390.
15. Belyaev I.N. Obmennoe razlozhenie solej v rasplavah i harakter himicheskoy svyazi // ZHurn. neorgan. himii. 1956. T. 1. №7. S. 1501 – 1511.
16. Diogenov G.G. O sdvige ravnovesiya v trojnykh vzaimnykh sistemah // ZHurn. neorgan. himii. 1982. T. 27. №7. S. 1778 – 1782.
17. Diogenov G.G. O znachenii teplovykh reakcij v trojnykh vzaimnykh sistemah // ZHurn. neorgan. himii. 1995. T. 40. №3. S. 522 – 527.
18. SHurdumov G.K. Temperatura kak kriterij napravlenosti obmennykh reakcij vo vzaimnykh sistemah v otсутstvie rastvoritelya: Uchebnoe posobie. Nal'chik: Kab.-Balk. un-t, 2013. 27 s.
19. Voskresenskaya N.K. Spravochnik po plavkosti solevykh sistem. T. 2. M.:Nauka, 1961. 585 s.
20. Posypajko V.I. i dr. Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Trojnye vzaimnye sistemy. M.: Himiya, 1977. 391 s.

О СВЯЗИ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СЫРЬЕ С ТЕМПЕРАТУРОЙ ДЕБАЯ

*Хентов В.Я., доктор химических наук, профессор,
Шачнева Е.Ю., кандидат химических наук,
Семченко В.В., кандидат химических наук, доцент,
Южно-Российский государственный политехнический университет*

Аннотация: рассмотрена связь содержания тяжелых металлов в растительном сырье с таким важным интегральным физическим параметром как температура Дебая металлического элемента. Это находит подтверждение в высоких значениях коэффициента корреляции. Данный параметр рассчитан для ионов кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, хрома и цинка.

Приведена графическая зависимость коэффициента накопления k тяжелых металлов из почвы представлена для дикорастущих травянистых растений Нижнего Дона. Рассмотрена амброзия полыннолистая (*Ambrosia artemisiifolia* L.), пижма обыкновенная (*Tanacetum vulgare* L.), полынь австрийская (*Artemisia austriaca* Pall. ex Willd.), пырей ползучий (*Elytrigia repens* (L.)). Пробы были взяты на расстоянии 1 км от Новочеркасской ГРЭС.

Описано значение фактора мобилизации (фактор техногенного обогащения) EF , как отношения техногенного потока химического элемента к природному, в переносе металлических элементов. Представлены зависимости фактора мобилизации (EF) от температуры Дебая металла.

Охарактеризована зависимость содержания тяжелых металлов в системе «почва-растительность-беспозвоночные животные» в степных биогеоценозах от температуры Дебая металла. Это позволит спрогнозировать возможный механизм переноса тяжелых металлов в природе.

Ключевые слова: температура Дебая, коэффициент накопления металлов, содержание тяжелых металлов в растениях, фактор накопления EF , коэффициент корреляции

ON THE RELATIONSHIP BETWEEN THE CONTENT OF CHEMICAL ELEMENTS IN RAW MATERIALS WITH DEBYE TEMPERATURE

*Khentov V.Ya., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Shachneva E.Yu., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.),
Semchenko V.V., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Southern Russian State Polytechnical University*

Abstract: *the relationship between the content of heavy metals in plant raw material with such an important integral physical parameter as the Debye temperature of a metallic element is considered. This is confirmed by the high values of the correlation coefficient. This parameter is calculated for cadmium, lead, copper, manganese, nickel, chromium and zinc ions.*

*The graphical dependence of the accumulation coefficient k of heavy metals from the soil is presented for the wild grassy plants of the Lower Don. Wetweed ambrosia (*Ambrosia artemisiifolia* L.), tansy (*Tanacetum vulgare* L.), Austrian wormwood (*Artemisia austriaca* Pall. ExWilld.), Cedar grass (*Elytrigia repens* (L.)) are considered. Samples were taken at a distance of 1 km from Novocherkasskaya SDPP.*

The value of the mobilization factor (the factor of technogenic enrichment) of EF is described as the ratio of the technogenic flow of a chemical element to a natural element, in the transfer of metallic elements. Dependences of the mobilization factor (EF) on the Debye temperature of the metal are presented.

The dependence of the heavy metals content in the soil-vegetation-invertebrate animals system in steppe biogeocoenoses on the Debye temperature of the metal is characterized. This will allow us to predict the possible mechanism for the transport of heavy metals in nature.

Keywords: *Debye's temperature, coefficient of accumulation of metals, content of heavy metals in plants, EF accumulation factor, correlation coefficient*

Введение

Накопление тяжелых металлов растениями является серьезной проблемой для экологии. Это один из возможных механизмов переноса тяжелых металлов в природе. Накопление элементов растением рассматривается в качестве многофакторного процесса, за это ответственны процессы сорбции стенками клеток. Не маловажную роль играет содержание элементов в почве. Накопление элементов в растениях может происходить из атмосферы через поверхность листьев и из почвы через корневую систему.

Для понимания механизма накопления металлов в растениях важно выделить физический параметр, несущий ответственность за накопление элементов. Таким интегральным параметром может служить температура Дебая металла [1-8].

Экспериментальная часть

Методы исследования

Образцы растений отбирались вместе с корневой частью, выкапываясь из земли в различных точках мониторинговых площадок (ГОСТ 27262-87). Из растений, принадлежащих к одному виду, формировалась объединенная проба. Объединен-

ная проба растений весом 1,5 кг состояла из 8-10 точечных проб. После отбора растения высушивались до воздушно-сухого состояния и измельчались. Корневая часть перед измельчением предварительно очищалась от частиц почвы, во избежание попадания их в образец [9].

Минерализацию проб растений проводили методом сухого озоления (ГОСТ 26657-85). Для определения тяжелых металлов брался 1 г измельченной воздушно-сухой навески растений, взвешенной на аналитических весах. Навеска предварительно озолялась на электроплитке в течение 10-15 минут вплоть до прекращения выделения дыма. Тигли с навесками накрывались часовым стеклом, чтобы предотвратить горение и сопряженную с ним потерю части соединений, учитываемых при анализе. Затем навески в течение 3 часов озолялись в муфельной печи при температуре 450°C, охлаждались в эксикаторе и взвешивались для определения зольности [10]. Кислотная экстракция тяжелых металлов из золы осуществлялась растворением в 20%-ном растворе соляной

кислоты с последующим определением на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Все вышеперечисленные анализы были выполнены на базе лабораторий кафедры почвоведения и оценки земельных ресурсов, лаборатории специальных анализов ФГУ ЦАС «Ростовский» и ОАО «Южгеология». Экспериментальный материал обработан методом дисперсионного, корреляционного и множественного регрессионного анализа с исключением незначимых членов уравнений регрессии [11]. Достоверность параметров уравнений множественной регрессии проверяли дисперсионным анализом и критерием Стьюдента.

Обсуждение результатов

В доказательство указанной в заглавии связи приведем зависимость коэффициента накопления k тяжелых металлов амброзией полыннолистной из почвы [8] в функции температуры Дебая металлов [12] (рис. 1). Как и описывалось ранее, пробы для исследования были взяты на расстоянии 1 км от Новочеркасской ГРЭС [7, 8].

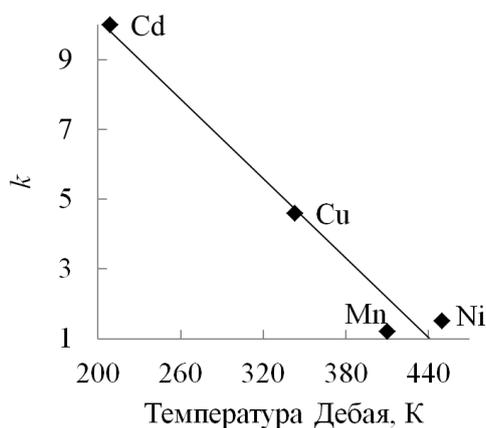


Рис. 1. Зависимость коэффициента накопления k тяжелых металлов из почвы амброзией полыннолистной в функции температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,983

На рис. 2 приведена зависимость коэффициента накопления тяжелых металлов k из почвы растениями пижмы обыкновенной [8] в функции температуры Дебая. Пробы были взяты на расстоянии 1 км от Новочеркасской ГРЭС.

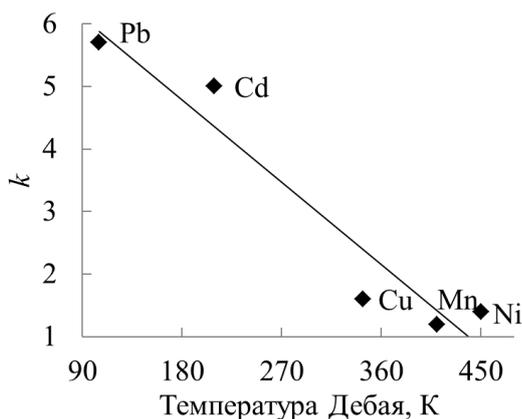


Рис. 2. Зависимость коэффициента накопления тяжелых металлов k растениями пижмы обыкновенной из почвы в функции температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,961

На рис. 3 приведена зависимость коэффициента накопления k тяжелых металлов растениями полыни австрийской из почвы [8] от температуры Дебая.

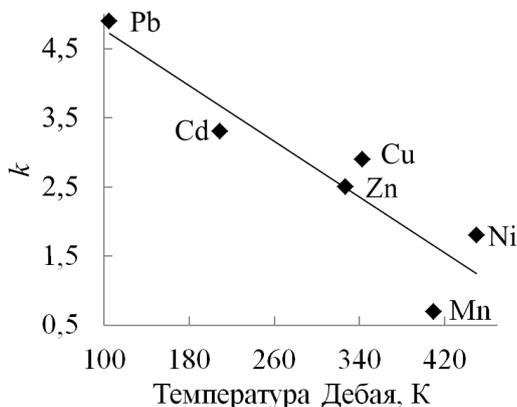


Рис. 3 Зависимость коэффициента накопления тяжелых металлов k от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,911

Надо отметить, что содержание тяжелых металлов в растениях пырея ползучего m [8] также связано с температурой Дебая (рис. 4).

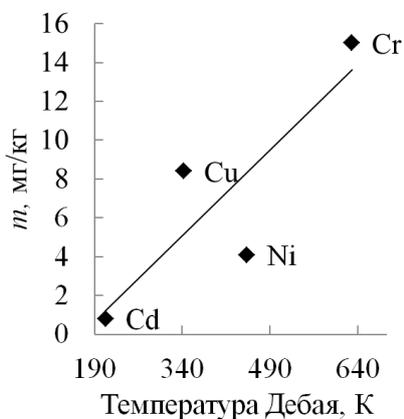


Рис. 4. Зависимость содержания тяжелых металлов в растениях пырея ползучего m от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,855

Важно отметить высокие значения коэффициентов корреляции, что указывает на надежность установленных зависимостей. Однако в каждом случае имеются металлы, не укладывающиеся на указанных зависимостей. Это может быть связано со специфическими особенностями накопления металлов в растениях и требуют специального рассмотрения.

В переносе металлических элементов важную роль играет фактор мобилизации (фактор техно-

генного обогащения) EF, под которым понимают отношение техногенного потока химического элемента к природному [13]. На рис. 5 и 6 приведены зависимости фактора мобилизации (EF) от температуры Дебая металла. Все приведенные элементы разбиваются на две зависимости. Это может быть связано с размерами частиц, участвующих в процессах переноса вещества. Частицы малых размеров, соизмеримые с размером молекул, могут находиться в растворенном состоянии.

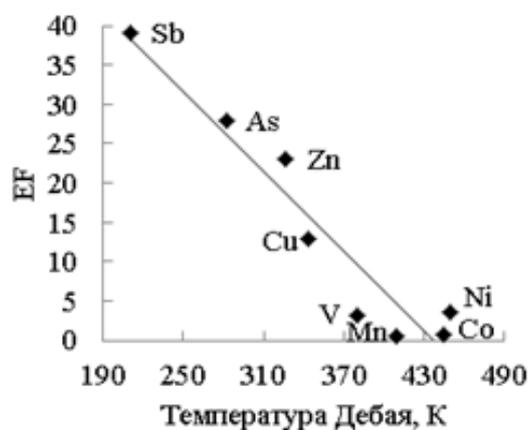


Рис. 5. Зависимость фактора накопления EF от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,957

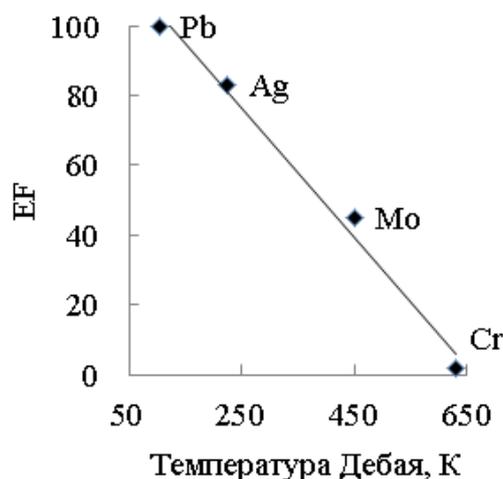


Рис. 6. Зависимость фактора накопления EF от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,994

Определенный интерес в связи с проблемой переноса тяжелых элементов в природе вызывает содержание тяжелых металлов в системе «почва – растительность – беспозвоночные животные» [14].

Рис. 7 демонстрирует зависимость содержания тяжелых металлов в системе «почва – растительность – беспозвоночные животные» в степных биогеоценозах от температуры Дебая металла.

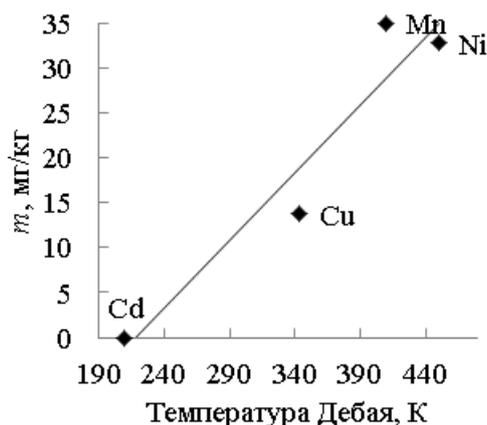


Рис. 7. Зависимость содержания тяжелых металлов m в системе «почва – растительность – беспозвоночные животные» от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,956

Обсуждение результатов

Таким образом, прослеживается связь содержания металлических элементов в растительном сырье с важным физическим параметром твердого тела – температурой Дебая химического элемента. Необходимо отметить, что различные виды дикорастущих травянистых растений различались по накоплению и распределению тяжелых металлов в надземной и корневой частях. Например, величины коэффициента накопления тяжелых металлов в естественной травянистой растительности в зави-

симости от температуры Дебая можно расположить в следующий ряд: $Cd > Cr > Pb > Zn > Cu > Ni > Mn$. Растениями, наиболее аккумулирующими в своем составе ионы кадмия и свинца, являются амброзия полыннолистная, полынь австрийская и пижма обыкновенная. Наименьшей величиной коэффициента накопления обладают ионы марганца и цинка. Такая высокая способность к фитомедиации говорит о том, что описываемые растения не требуют ухода, способны приспосабливаться к условиям окружающей среды.

Литература

1. Шачнева Е.Ю. Воздействие тяжелых токсичных металлов на окружающую среду // «Научный потенциал регионов на службу модернизации»: Межвузовский сборник научных статей. Астрахань. ГАОУ АО ВПО «АИСИ». 2012. №2 (3). С. 127 – 134.
2. Чаплыгин В.А., Бурачевская М.В., Чернигина Н.В., Бауэр Т.В., Минкина Т.М. Накопление меди, свинца и цинка естественной травянистой растительностью в условиях воздушного загрязнения: Сборник трудов VI Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы. Взгляд в будущее». СОЛ «Лиманчик». Ростов-на-Дону, 2010. С. 439 – 441.
3. Виноградова Ю.К., Майоров С.Р., Хорун Л.В. Чёрная книга флоры Средней России. Изд-во: ГЕОС, 2010. С. 118 – 126.
4. Лекарственные растения в быту. М.: Россельхозиздат, 1969. 220 с.
5. Атлас лекарственных растений СССР / Под ред. Цицин Н.В. М.: Государственное издательство медицинской литературы, 1962. 709 с.

6. Зозулин Г.М., Федяева В.В. / Ред. и сост. Флора Нижнего Дона. Ростов-на-Дону, 1985. Т. 2. 246 с.
7. Кизильштейн Л.Я., Соборникова И.Т. Влияние промышленного загрязнения на содержание тяжелых металлов в почвах окрестностей г. Новочеркаска. Р.: Изд-во Рост. ун-та, 1990. 11 с.
8. Чаплыгин В.А. Накопление и распределение тяжелых металлов в травянистой растительности техногенных ландшафтов нижнего Дона: дис. ... канд. биол. наук. Ростов-на-Дону, 2014. 193 с.
9. Ильин В.Б., Сысо А.И. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва – растение / РАН, Сибирское отделение, ин-т. Почвоведение и агрохимии. Н.: Изд-во СО РАН, 2012. 220 с.
10. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. М.: ЦИНАО, 1992. 61 с.
11. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. Москва: Изд-во «Агропромиздат», 1985. 350 с.
12. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела: пер. с 4-го американ. издания А.А. Гусева, А.В. Пахнева. Под общей ред. А.А. Гусева. М.: Наука, 1978. 791 с.
13. Королёв А.Н., Панин М.С. Формы соединений марганца темно-каштановой почве при моно- и полиэлементном загрязнении тяжелыми металлами. Монография. О.: ОмЭИ, 2010. 192 с.
14. Современные достижения и разработки в области естественных и математических наук // Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. №1. Оренбург, 2016. 27 с.

References

1. SHachneva E.YU. Vozdejstvie tyazhelyh toksichnyh metallov na okruzhayushchuyu sredu // «Nauchnyj potencial regionov na sluzhbu modernizacii»: Mezhvuzovskij sbornik nauchnyh statej. Astrahan'. GAOU AO VPO «AISI». 2012. №2 (3). S. 127 – 134.
2. SHaplygin V.A., Burachevskaya M.V., SHernigina N.V., Bauehr T.V., Minkina T.M. Nakoplenie medi, svinca i cinka estestvennoj travyanistoj rastitel'nost'yu v usloviyah vozdušnogo zagryazneniya: Sbornik trudov VI Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «EHkologicheskie problemy. Vzglyad v budushchee». SOL «Limanchik». Rostov-na-Donu, 2010. S. 439 – 441.
3. Vinogradova YU.K., Majorov S.R., Horun L.V. SHyornaya kniga flory Srednej Rossii. Izd-vo: GEOS, 2010. S. 118 – 126.
4. Lekarstvennyye rasteniya v bytu. M.: Rossel'hozizdat, 1969. 220 s.
5. Atlas lekarstvennyh rastenij SSSR / Pod red. Cicin N.V. M.: Gosudarstvennoe izdatel'stvo medicinskoj literatury, 1962. 709 s.
6. Zozulin G.M., Fedyaeva V.V. / Red. i sost. Flora Nizhnego Dona. Rostov-na-Donu, 1985. Т. 2. 246 с.
7. Kizil'shtejn L.YA., Sobornikova I.T. Vliyanie promyshlennogo zagryazneniya na sodержание tyazhelyh metallov v pochvah okrestnostej g. Novoчерkasska. R.: Izd-vo Rost. un-ta, 1990. 11 с.
8. SHaplygin V.A. Nakoplenie i raspredelenie tyazhelyh metallov v travyanistoj rastitel'nosti tekhnogennyh landshaftov nizhnego Dona: dis. ... kand. biol. nauk. Rostov-na-Donu, 2014. 193 с.
9. Il'in V.B., Syso A.I. Tyazhelye metally i nemetally v sisteme pochva – rastenie / РАН, Sibirskoe otdelenie, in-t. Pochvovedenie i agrohimii. N.: Izd-vo SO РАН, 2012. 220 с.

10. Metodicheskie ukazaniya po opredeleniyu tyazhelyh metallov v pochvah sel'hozogodij i produkcii rastenievodstva. M.: CINAО, 1992. 61 s.
11. Dospel'kov B.A. Metodika polevogo opyta. Moskva: Izd-vo «Agropromizdat», 1985. 350 s.
12. Kittel' CH. Vvedenie v fiziku tverdogo tela: per. s 4-go amerikan. izdaniya A.A. Guseva, A.V. Pahneva. Pod obshchej red. A.A. Guseva. M.: Nauka, 1978. 791 s.
13. Korolyov A.N., Panin M.S. Formy soedinenij marganca temno-kashtanovoj pochve pri mono- i poliehlementnom zagryaznenii tyazhelymi metallami. Monografiya. O.: OmEHI, 2010. 192 s.
14. Sovremennye dostizheniya i razrabotki v oblasti estestvennyh i matematicheskikh nauk // Sbornik nauchnyh trudov po itogam mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. №1. Orenburg, 2016. 27 s.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИ ДЕЙСТВУЮЩИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ И ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР НА ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ

*Ерофеева И.В., младший научный сотрудник,
Научно-исследовательский институт строительной физики
Российской академии архитектуры и строительных наук (НИИСФ РААСН),
Федорцов В.А., аспирант,
Афонин В.В., кандидат технических наук, доцент,
Емельянов Д.В., кандидат технических наук, доцент,
Национальный исследовательский университет
Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва,
Подживотов Н.Ю., кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский
научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП "ВИАМ"),
Моисеев В.В., аспирант,
Кремчеев А.Н., магистрант,
Национальный исследовательский университет
Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва*

Аннотация: в статье приводятся результаты исследования демпфирующих свойств цементных композитов с различным водоцементным отношением, с добавкой супер- и гиперпластификаторов, наполнителей – молотого кварца и микрокремнезема, кварцевых песков различной крупности при циклическом воздействии отрицательных и положительных температур. Демпфирующие свойства цементных композитов определяли резонансным методом. Выявлено, что исследуемые составы композитов показывают изменения демпфирующих свойств при циклическом воздействии отрицательных и положительных температур. Для всех составов в начале исследований характерно понижение демпфирующих свойств, а затем при увеличении циклического воздействия отрицательных и положительных температур происходит дальнейшее уменьшение или увеличение показателя. Установлено, что увеличение декремента колебаний с ростом продолжительности эксперимента обусловлено деструктивными процессами в структуре материала.

Ключевые слова: цементные композиты, наполнитель, бетоны нового поколения, термоциклические испытания, демпфирующие свойства, логарифмический декремент колебаний

RESEARCHES OF INFLUENCE OF CYCLICALLY OPERATING NEGATIVE AND POSITIVE TEMPERATURES ON THE DAMPING PROPERTIES OF CEMENT COMPOSITES

*Erofeeva I.V., Research Assistant,
Research Institute of Building Physics
of Russian Academy of Architecture and Construction Sciences (RIBPH RAACS),
Fedortsov V.A., Postgraduate,
Afonin V.V., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Emelyanov D.V., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Ogarev Mordovia State University,
Podzhivotov N.Yu., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Senior Research Officer,
All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (RSRIAM),
Moiseev V.V., Postgraduate,
Kremcheev A.N., Master Student,
Ogarev Mordovia State University*

Abstract: *results of a research of the damping properties of cement composites with various water cement relation, with additive super – and hyper softeners, fillers – ground quartz and microsilicon dioxide, quartz sands of various fineness at cyclic influence of negative and positive temperatures are given in the article. The damping properties of cement composites are determined by a resonant method. It is revealed that the studied structures of composites show changes of the damping properties at cyclic influence of negative and positive temperatures. Decrease in the damping properties is characteristic of all structures at the beginning of the researches, and then at increase in cyclic influence of negative and positive temperatures there is a further reduction or increase in an indicator. It is established that increase in decrement of fluctuations with growth of duration of an experiment is caused by destructive processes in structure of material.*

Keywords: *cement composites, filler, concretes of a new generation, thermo-cyclic testing, the damping capacity, logarithmic decrement of oscillations*

Строительные материалы и изделия многих зданий и сооружений во время эксплуатации подвергаются воздействию динамических нагрузок, приводящих, например, к преждевременному разрушению станин металлообрабатывающих станков, дорожных и аэродромных покрытий, полов промышленных зданий с тяжёлым режимом работы и т.д.

Одним из показателей, характеризующих способность материала сопротивляться динамическим нагрузкам, является демпфирующая способность – поглощение энергии циклического деформирования. Материалы с высокими демпфирующими свойствами способствуют уменьшению амплитуды колебания, смягчают удары и тем самым приводят к снижению напряжений в конструкциях. В этой связи использование данных свойств для ма-

териалов различного типа, в том числе с учетом их эксплуатационных условий представляет значительный интерес.

Для исследований были выбраны порошково-активированные бетоны на основе цементных связующих, различных пластификаторов и наполнителей. Данные бетоны обладают улучшенными физико-механическими и технологическими свойствами, экономической эффективностью [1-12]. Демпфирующая способность оценивалась логарифмическим декрементом колебаний (ЛДК), который определяли по ширине резонансного пика образцов размером $2 \times 2 \times 7$ см по известной методике [13].

Термоциклические испытания образцов («арктика») в климатической камере ФГУП «ВИАМ»

проведены в 2 этапа. На первом этапе партия образцов испытана пятнадцатью термоциклами, на следующем этапе вторая партия образцов испытана тридцатью термоциклами. Один термоцикл, представленный на рис. 1 (24 часа) включает четыре термосостояния:

1. Охлаждение образцов от комнатной температуры ($+23^\circ\text{C}$) до минус 50°C – около часа (50–55 мин).

2. Выдержка образцов при температуре минус 50°C – 9 часов.

3. При выключенной камере естественное нагревание образцов до комнатной температуры ($+23^\circ\text{C}$) – не менее 5 часов.

4. Выдержка образцов при комнатной температуре ($+23^\circ\text{C}$) – 9 часов.

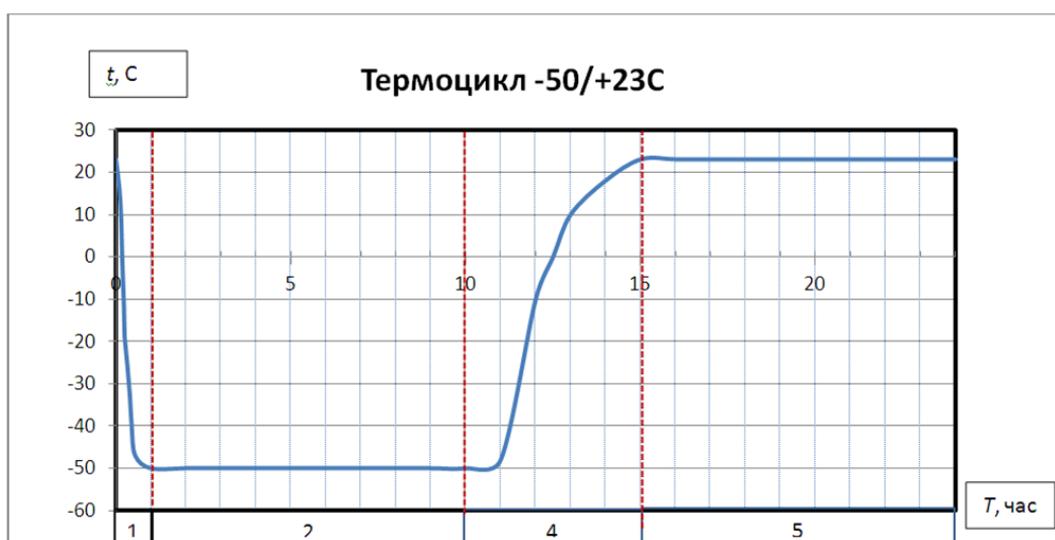


Рис. 1. Термоцикл при пониженных температурах ($-50^\circ\text{C} / +23^\circ\text{C}$)

Составы бетонов и результаты их испытания приведены в табл. 1 и 2. Изменение логарифмического декремента колебаний образцов после испытаний определяли по отношению к измеряемому показателю образцов до испытаний.

Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что исследуемые составы композитов показывают изменения демпфирующих свойств при циклическом воздействии отрицательных и поло-

жительных температур. Причем для всех составов в начале исследований характерно понижение демпфирующих свойств, а затем при увеличении циклического воздействия отрицательных и положительных температур происходит дальнейшее уменьшение или увеличение показателя. Увеличение декремента колебаний с ростом продолжительности эксперимента обусловлено деструктивными процессами в структуре материала.

Таблица 1

Составы исследуемых композитов

№ п/п	Компоненты	Содержание компонентов в массовых частях состава									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Цемент ульяновский ПЦ500Д0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	Вода	0,267	0,35	0,171	0,6	0,475	0,525	0,56	0,56	0,261	0,289
4	ГП «Melflux 1641 F»	–	–	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	–	–	–
5	СП «Фортрайс-Стронг»	–	–	–	–	–	–	–	–	0,015	–
6	ГП «Хидетал 9γ»	–	–	–	–	–	–	–	0,012	–	–
7	СП «Хидетал-П-5»	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,015
8	Микрокремнезем липецкий	–	–	–	–	0,1	–	–	–	–	–
9	Микрокварц	–	–	–	1,1	0,75	–	–	0,825	–	–
10	Кварцевый песок фракции 0-0,63 мм	–	–	–	2,753	1,775	2,065	2,51	2,065	–	–
11	Кварцевый песок фракции 0,63-2,5 мм	–	–	–	2,347	1,975	1,76	2,14	1,76	–	–

Таблица 2

Результаты испытаний

Свойства	Показатели свойств состава									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Логарифмический декремент колебаний δ образцов 20×20×70 мм	0,133	0,103	0,064	0,073	0,095	0,049	0,070	0,063	0,103	0,090
Изменение ЛДК образцов после 15 сут. испытаний δ , %	–52,1	–29,1	21,9	–19,1	–27,3	28,6	12,9	–8,0	–30,1	–25,6
Изменение ЛДК образцов после 45 сут. испытаний δ , %	5,3	–29,0	35,9	28,7	28,4	89,8	25,7	135,0	–3,9	132,2

По полученным результатам построены графические зависимости рис. 2-5 со сплайн интерполяцией.

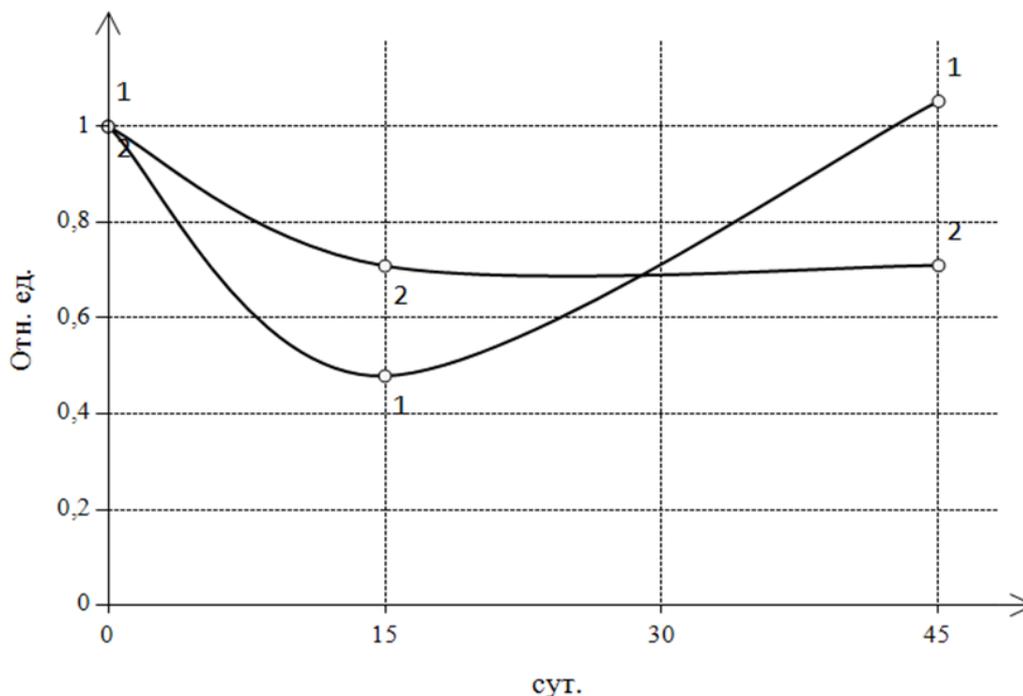


Рис. 2. Зависимость изменения логарифмического декремента колебаний цементного камня в зависимости от водосодержания при воздействии отрицательных и повышенных температур: 1 – цементный камень на основе теста нормальной плотности (В/Ц = 0,267); 2 – то же с В/Ц = 0,35

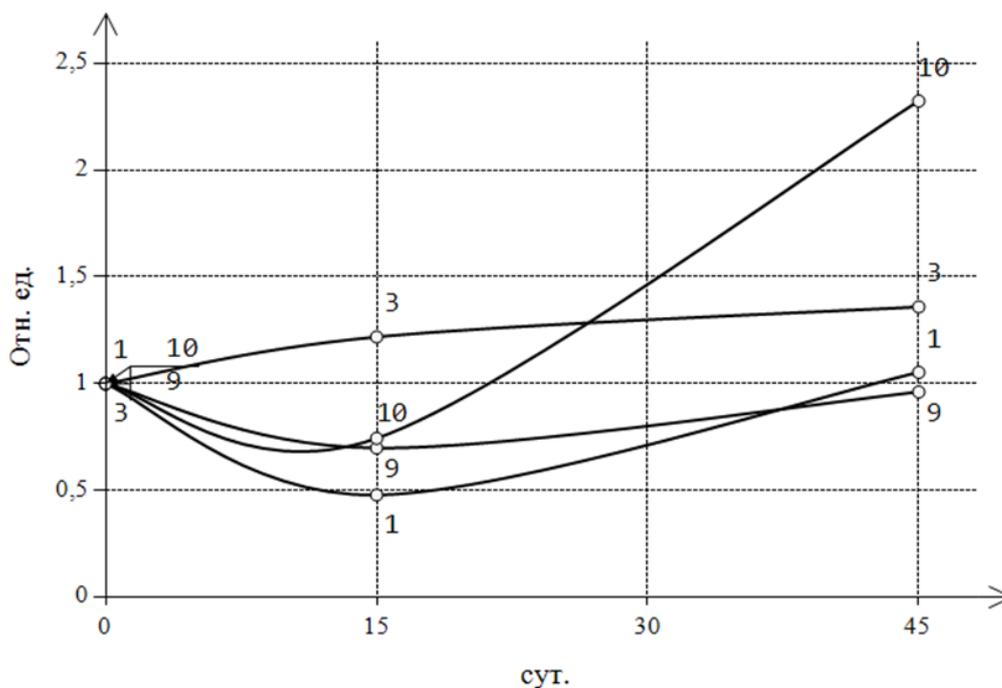


Рис. 3. Зависимость изменения логарифмического декремента колебаний цементного камня с пластифицирующими добавками и биоцидным препаратом при воздействии отрицательных и повышенных температур: 1 – цементный камень без пластификатора (В/Ц = 0,267); 3 – то же с ГП «Melflux 1641 F» (В/Ц = 0,171); 9 – то же с СП «Фортрайс-Стронг» (В/Ц = 0,261); 10 – то же с СП «Хидетал-П-5» (В/Ц = 0,289)

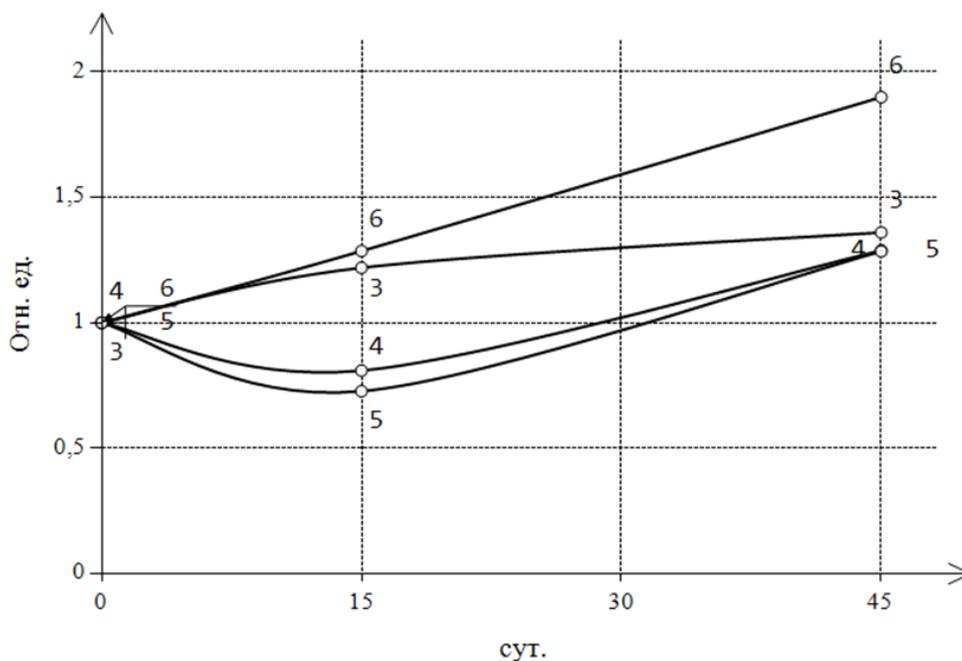


Рис. 4. Зависимость изменения логарифмического декремента колебаний цементного камня в зависимости от содержания наполнителя при воздействии отрицательных и повышенных температур: 3 – пластифицированный цементный камень; 6 – то же, наполненный 2-мя фракциями песка; 4 – то же, наполненный 2-мя фракциями песка и микрокварцем; 5 – то же, наполненный 2-мя фракциями песка, микрокварцем и микрокремнеземом

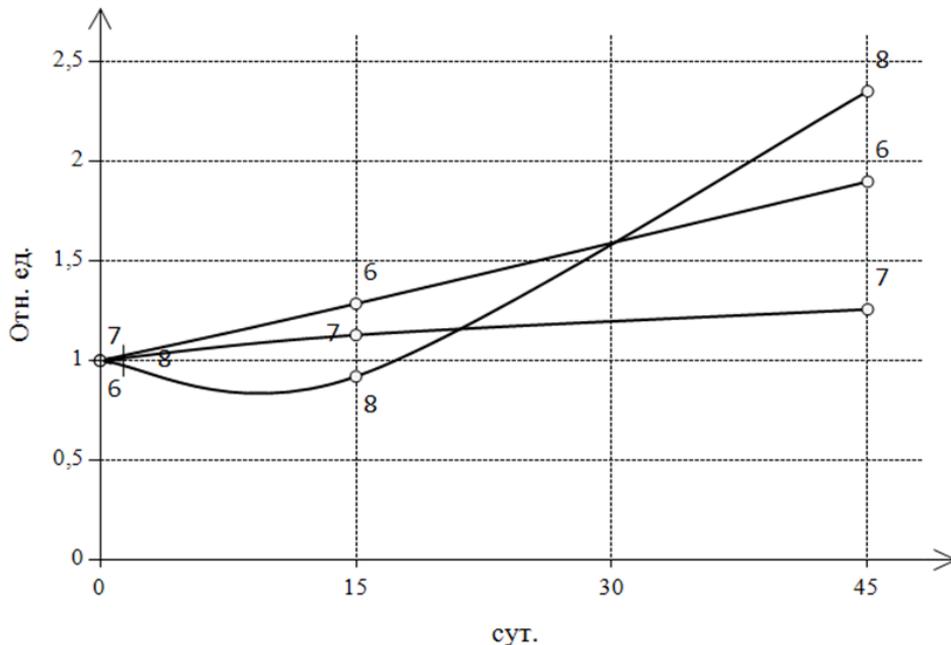


Рис. 5. Зависимость изменения логарифмического декремента колебаний цементного камня в зависимости от содержания пигментов, степени наполнения кварцевым наполнителем и вида пластификатора при воздействии отрицательных и повышенных температур: 6 – среднезаполненный композит с ГП «Melflux 1641 F»; 7 – высокозаполненный композит с ГП «Melflux 1641 F»; 8 – среднезаполненный композит с ГП «Хидетал 9γ»

Сравнение составов цементного камня, сформированных на основе теста с различным водосодержанием, показывает постепенное уменьшение логарифмического декремента колебаний на всем периоде испытаний. При этом в начале испытаний наибольшее понижение показателя характерно для состава с повышенным водосодержанием, но затем происходит стабилизация свойства.

Похожая кинетика, характерная для состава с повышенным водосодержанием, наблюдается для состава с пониженным В/Ц, достигаемом за счет введения гиперпластификатора «Melflux 1641 F». Отличие в этом случае состоит в том, что после 45 суток испытаний наблюдается увеличение логарифмического декремента колебаний по сравнению с показателем, установленным после 15 суток испытаний.

Сравнение показателей цементного камня, сформированных с применением различных суперпластификаторов, показывает идентичность характера кривых на начальном этапе испытаний и разное их отличие при увеличении сроков испытаний. Наибольшее увеличение декремента колебаний наблюдается в образцах, содержащих гиперпластификатор «Хидетал 9γ» или суперпластификатор «Хидетал-П-5». В этих материалах (составы 8 и 10) декремент колебаний увеличился на 132 и 135% соответственно. В меньшей степени воздействует на демпфирующие свойства образцов гиперпластификатор «Melflux 1641 F». В составах 3, 4, 5, 6, 7 декремент колебаний увеличился соответственно на 35,9; 28,7; 28,4; 89,8 и 25,7%. На деструктивные процессы в материале при выдер-

живании в условиях изменяющихся отрицательных и положительных температур не оказывает отрицательного влияния суперпластификатор «Фортрайс-Стронг» (состав 9). Как показывают проведенные исследования, декремент колебаний у состава 9 практически не меняется после 45 суток испытаний при этом режиме обработки образцов.

Также получены зависимости для наполненных цементных композитов. Кинетика изменения логарифмического декремента колебаний в начале испытаний является практически одинаковой. Изменение показателей для составов высокой плотности сохраняется и при дальнейшем испытании. Введение в составы только микрокварца, а также микрокварца с микрокремнеземом (составы 4 и 5) обуславливает меньшее увеличение декремента колебаний, что косвенно подтверждает положительное влияние этих добавок на свойства цементных композитов. Более пористые наполненные составы при более длительных сроках испытаний показали повышение исследуемого показателя. Увеличение содержания такого же наполнителя в смеси состава 7 способствовало приближению характера кривой к наиболее плотным составам 4 и 5. Замена в наполненных составах ГП «Melflux 1641 F» на СП «Хидетал П-5» способствовало увеличению демпфирующих свойств при длительных циклических воздействиях отрицательных и положительных температур.

Литература

1. Калашников В.И., Ерофеева И.В. Высокопрочные бетоны нового поколения // Materials of the XII International scientific and practical conference, «Science without borders». 2016. С. 82 – 84.
2. Калашников В.И., Ерофеев В.Т., Тараканов О.В. Техничко-экономическая эффективность внедрения архитектурно-декоративных порошково-активированных карбонатных песчаных бетонов // Известия вузов. Строительство. 2016. №6. С. 39 – 46.
3. Калашников В.И. Что такое порошково-активированный бетон нового поколения // Строительные материалы. 2012. №10. С. 70 – 72.
4. Калашников В.И., Ерофеев В.Т., Тараканов О.В. Суспензионно-наполненные бетонные смеси для порошково-активированных бетонов нового поколения // Изв. высш. учеб. заведений «Строительство». 2016. №4. С. 38 – 37.
5. Erofeeva I., Kalashnikov V., Petukhov A. Explore the possibility of replacing for eign the hyperplasticizing additives combining them with cheaper domestic the hyperplasticizing additives // Building and architecture. 2014. P. 57 – 62.
6. Мороз М.Н., Калашников В.И., Ерофеева И.В. Эффективные бетоны нового поколения с низким удельным расходом цемента на единицу прочности // Молодой ученый. 2015. №6. С. 189 – 191.
7. Высокоэффективные самоуплотняющиеся порошково-активированные песчаные бетоны и фибробетоны / В.И. Калашников, И.В. Ерофеева, В.М. Володин и др. // Современные проблемы науки и образования. 2015. №1-2.
8. Калашников В.И. Терминология науки о бетоне нового поколения // Строительные материалы. 2011. №3. С. 103 – 106.
9. Влияние реакционно-активных добавок на прочностные свойства пластифицированного цементного камня / Е.В. Гуляева, И.В. Ерофеева, В.И. Калашников и др. // Молодой ученый. 2014. С. 194 – 197.
10. Влияние содержания воды, вида суперпластификатора и гиперпластификатора на растекаемость суспензий и прочностные свойства цементного камня / Е.В. Гуляева, И.В. Ерофеева, В.И. Калашников и др. // Молодой ученый. 2014. №19. С. 191 – 194.
11. Супер- и гиперпластификаторы. Микрокремнеземы. Бетоны нового поколения с низким удельным расходом цемента на единицу прочности / В.И. Калашников, В.М. Володин, М.Н. Мороз, И.В. Ерофеева и др. // Молодой ученый. 2014. №19. С. 207 – 210.
12. Erofeeva I., Afonin V., Fedortsov V., Emelyanov D., Podzhivotov N. и Zotkina M. Исследование поведения цементных композитов в условиях повышенной влажности и переменных положительных температур // International Journal for Computational Civil and Structural Engineering. 13, 4 (дек. 2017), 66-81. DOI:<https://doi.org/10.22337/2587-9618-2017-13-4-66-81>.
13. Патент №2086943 РФ, МПК6 G01M 7/02, G01N 3/32. Способ определения логарифмического декремента колебаний / В.М. Чернышев, В.В. Чернышев. Опубл. 10.08.1997.

14. Mukeshkumar S.K.Singh, N.P.Singh, N.B.Singh Hydration of multicomponent composite cement // Construction and Building Materials. 2012. Vol. 36. November P. 681 – 686.
15. Dr. D.V., Prasada Rao, N.Lakshmi Narayana. Properties of multi component composite cement concrete // International Journal of Engineering Research and General Science. 2017. V. 5. Issue 1. P. 54 – 61.

References

1. Kalashnikov V.I., Erofeeva I.V. Vysokoprochnye betony novogo pokoleniya // Materials of the XII International scientific and practical conference, «Science without borders». 2016. S. 82 – 84.
2. Kalashnikov V.I., Erofeev V.T., Tarakanov O.V. Tekhniko-ehkonomicheskaya ehffektivnost' vnedreniya arhitekturno-dekorativnyh poroshkovo-aktivirovannyh karbonatnyh peschanyh betonov // Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo. 2016. №6. S. 39 – 46.
3. Kalashnikov V.I. CHto takoe poroshkovo-aktivirovannyj beton novogo pokoleniya // Stroitel'nye materialy. 2012. №10. S. 70 – 72.
4. Kalashnikov V.I., Erofeev V.T., Tarakanov O.V. Suspenzionno-napolnennye betonnye smesi dlya poroshkovo-aktivirovannyh betonov novogo pokoleniya // Izv. vyssh. ucheb. zavedenij «Stroitel'stvo». 2016. №4. S. 38 – 37.
5. Erofeeva I., Kalashnikov V., Petukhov A. Explore the possibility of replacing for eign the hyperplasticizing additives combining them with cheaper domestic the hyperplasticizing additives // Building and architecture. 2014. P. 57 – 62.
6. Moroz M.N., Kalashnikov V.I., Erofeeva I.V. EHffektivnye betony novogo pokoleniya s nizkim udel'nym raskhodom cementa na edinicu prochnosti // Molodoj uchenyj. 2015. №6. S. 189 – 191.
7. Vysokoehffektivnye samouplotnyayushchiesya poroshkovo-aktivirovannye peschanye betony i fibrobetony / V.I. Kalashnikov, I.V. Erofeeva, V.M. Volodin i dr. // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2015. №1-2.
8. Kalashnikov V.I. Terminologiya nauki o betone novogo pokoleniya // Stroitel'nye materialy. 2011. №3. S. 103 – 106.
9. Vliyanie reakcionno-aktivnyh dobavok na prochnostnye svojstva plastificirovannogo cementnogo kamnya / E.V. Gulyaeva, I.V. Erofeeva, V.I. Kalashnikov i dr. // Molodoj uchenyj. 2014. S. 194 – 197.
10. Vliyanie sodержaniya vody, vida superplastifikatora i giperplastifikatora na rastekaemost' suspenzij i prochnostnye svojstva cementnogo kamnya / E.V. Gulyaeva, I.V. Erofeeva, V.I. Kalashnikov i dr. // Molodoj uchenyj. 2014. №19. S. 191 – 194.
11. Super- i giperplastifikatory. Mikrokremnezemy. Betony novogo pokoleniya s nizkim udel'nym raskhodom cementa na edinicu prochnosti / V.I. Kalashnikov, V.M. Volodin, M.N. Moroz, I.V. Erofeeva i dr. // Molodoj uchenyj. 2014. №19. S. 207 – 210.
12. Erofeeva I., Afonin V., Fedortsov V., Emelyanov D., Podzhivotov N. и Zotkina M. Issledovanie povedeniya cementnyh kompozitov v usloviyah povyshennoj vlazhnosti i peremennyh polozhitel'nyh temperatur // International Journal for Computational Civil and Structural Engineering. 13, 4 (dek. 2017), 66-81. DOI:<https://doi.org/10.22337/2587-9618-2017-13-4-66-81>.

13. Patent №2086943 RF, MPK6 G01M 7/02, G01N 3/32. Sposob opredeleniya logarifmicheskogo dekrementa kolebanij / V.M. CHernyshev, V.V. CHernyshev. Opubl. 10.08.1997.
14. Mukeshkumar S.K.Singh, N.P.Singh, N.B.Singh Hydration of multicomponent composite cement // Construction and Building Materials. 2012. Vol. 36. November P. 681 – 686.
15. Dr. D.V., Prasada Rao, N.Lakshmi Narayana. Properties of multi component composite cement concrete // International Journal of Engineering Research and General Science. 2017. V. 5. Issue 1. P. 54 – 61.

ОРГАНИЗАЦИОННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВ С КОМПЛЕКСНЫМ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЫРЬЯ

*Мирзоева А.Р., кандидат экономических наук, доцент,
Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова*

Аннотация: в статье раскрываются технологические особенности переработки многокомпонентного сырья, на примере вольфрамо-молибденового месторождения, оказывающие влияние на построение системы учета затрат и калькулирование себестоимости продукции в комплексных производствах.

Выявлено, что минералогический состав и концентрация полезных компонентов руд цветных металлов, технические условия определяют переход непромышленных руд в состав промышленных. В статье рассмотрены минералогические особенности вольфрам-молибденовой руды, оказывающие влияние на технологические схемы ее переработки. Большое внимание уделено вопросам обогащения вольфрам-молибденовой руды, позволяющей повысить качество добываемых руд по содержанию в них металлов и вредных примесей.

Рассматривая качественную схему обогащения, показывающую направление продуктов и последовательность операций, применяемых в процессе обогащения, а также качественные изменения продуктов, можно обозначить объекты учета затрат на производство и объекты калькуляции.

Исследование показало, что структура производственного процесса при комплексном использовании сырья определяет организацию учета затрат на производство и калькулирование себестоимости получаемых продуктов переработки, последние в свою очередь, оказывают влияние на объективность оценки экономической эффективности комплексного использования сырья.

Анализ организации и технологии переработки вольфрам-молибденовых руд на горно-обогатительных комбинатах позволил выявить характерные особенности производств с комплексным использованием сырья, которые должны быть учтены при информационно-аналитическом обеспечении менеджмента предприятий с комплексным производством.

Ключевые слова: комплексное использование сырья, многокомпонентное сырье, технология, химическая переработка

ORGANIZATIONAL AND TECHNOLOGICAL FEATURES OF PRODUCTIONS WITH COMPLEX USE OF RAW MATERIALS

Mirzoeva A.R., Candidate of Economic Sciences (Ph.D.), Associate Professor, Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V. M. Kokov

Abstract: *the article reveals the technological features of the processing of multicomponent raw materials, using the example of a tungsten-molybdenum deposit, which influence the construction of a cost accounting system and the calculation of the cost of production in complex productions.*

It was revealed that the mineralogical composition and concentration of useful components of non-ferrous metal ores, technical conditions predetermine the transition of non-industrial ores to industrial ones. The article discusses the mineralogical features of tungsten-molybdenum ore, affecting the technological schemes of its processing. Much attention is paid to the issues of enrichment of tungsten-molybdenum ore, which allows to improve the quality of the mined ores by the content of metals and harmful impurities in them.

Considering the qualitative scheme of enrichment, showing the direction of products and the sequence of operations used in the enrichment process, as well as qualitative changes in products, you can identify the objects of cost accounting for production and costing objects.

The study showed that the structure of the production process with the integrated use of raw materials determines the organization of cost accounting for the production and calculation of the cost of the processed products, the latter, in turn, affect the objectivity of the assessment of the economic efficiency of complex use of raw materials.

Analysis of the organization and technology of processing of tungsten-molybdenum ores at mining and processing plants allowed us to identify the characteristic features of production with the complex use of raw materials, which should be taken into account when providing information and analytical support to the management of enterprises with integrated production.

Keywords: *complex use of raw materials, multicomponent raw materials, technology, chemical processing*

Применение комплексного использования сырья характерно для таких производств как пиролиз керосина, электролиз поваренной соли, гидролиз древесины, переработка химических и полиметаллических руд, нефти и многих других в промышленности и сельском хозяйстве.

Объектом нашего исследования является комплексная переработка руды на примере ОАО “Тырныаузский горно-обогатительный комбинат” (далее ОАО “ТГОК”) Кабардино-Балкарской Рес-

публики, созданного на базе Тырныаузского вольфрамо-молибденового месторождения, расположенного в районе Передового хребта Северного Кавказа.

Горно-обогатительный комбинат организован на основе последовательной и комплексной переработки сырья в готовый продукт (добыча, обогащение) и представляет собой единый организационно-технологический комплекс.

Анализ организации и технологии переработки комплексного сырья на этом комбинате позволит выявить характерные особенности производств с комплексным использованием сырья, оказывающие влияние на построение учета затрат и калькулирование себестоимости продукции в таких производствах.

Тырныаузское вольфрамо-молибденовое месторождение расположено в пределах 2015-2615 м над уровнем моря. Для доступа к рудным телам месторождения оно вскрыто горными выработками.

Важной характеристикой руд цветных металлов является их минералогический состав. Химические элементы содержатся в природе обычно в связанном состоянии в виде минералов или минеральных соединений, число которых определяется в несколько десятков тысяч наименований. Не все минералы, содержащие одни и те же химические элементы, одинаково пригодны для промышленного использования. В современных технических условиях не все руды могут эффективно использоваться промышленностью.

Промышленная руда – это горная порода, содержащая один или несколько полезных компонентов в таких количествах, соединениях и концентрациях, при котором ее промышленное использование технически возможно и экономически целесообразно [2]. Понятие промышленной руды меняется во времени. Непрерывным прогрессом техники и технологии руды, считавшиеся ранее непромышленными, переходят в разряд промышленных. Руда в цветной металлургии должна удовлетворять и другим требованиям. Так, имеет значение минералогический состав руды: металлы в одних минералах хорошо поддаются обогащению, в других хуже или совсем не обога-

щаются. Важны кусковатость руды, крупность кристаллизации, наличие или отсутствие взаимного прорастания минералов и др. Все вышеперечисленные особенности минерального сырья цветной металлургии оказывают влияние на технологические схемы переработки сырья с получением до нескольких десятков видов продукции.

В Тырныаузском вольфрамо-молибденовом месторождении выделено для промышленной отработки три типа руд: скарновые вольфрамо-молибденовые; скарнированные мраморы с вольфрамо-молибденовым орудинением; биотитовые роговики с молибденовым орудинением.

В связи с различными горногеологическими и горнотехническими условиями этих типов полезного ископаемого применялись и различные системы их разработки. Для любой системы разработки рудные тела условно делятся на выемочные единицы-блоки. Система разработки таких блоков заключается в проведении в них выработок для вскрытия, подготовки, нарезки, а после выполнения этих операций – бурения массива блока скважинами с их последующим заряданием взрывчатыми веществами и отбойкой запасов блока. Технология добычи руды заключается в выпуске из блоков отбитых запасов с помощью самоходных погрузо-доставочных машин (ПДМ) или доставочных самоходных автосамосвалов типа МОаЗ. Погруженная в эти виды оборудования отбитая руда доставляется к рудоспускам. К рудоспускам (вертикальные или наклонные горные выработки, пройденные через все горизонты) на каждом горизонте (высотной отметке) есть подходы для разгрузки отбитой руды в них самоходными машинами. Разгруженная в рудоспуски отбитая рудная масса выпускается на транспортном горизонте 2015 м в железнодорожные вагоны, составы кото-

рых доставляются электровозами на поверхность - на промплощадку рудника "Молибден", где вагоны разгружаются в бункера. Из бункеров рудная масса поступает в дробильные агрегаты и подвергается дроблению, посредством чего достигается отделение ценных компонентов минералов от пустой породы и друг от друга. Дробленая рудная масса поступает по конвейеру на корпус самоизмельчения, где она измельчается в шаровых мельницах до требуемых размеров частиц (до крупности 62-65% класса 0, 074 мм). Переизмельчение руды сверх необходимой крупности нежелательно, так как измельчение является дорогой операцией, а очень мелко измельченный материал труднее подвергается обогащению. Далее из корпуса самоизмельчения измельченная рудная масса направляется по трубам гидропроката на обогатительную фабрику.

Металлургическая промышленность в настоящее время предъявляет очень высокие требования к рудам в отношении содержания в них основных металлов и примесей. Вместе с тем руды, которые могли бы удовлетворять этим требованиям, встречаются редко, и количество их не может обеспечить современные потребности в металлах. Поэтому возникает необходимость повысить качество добываемых руд по содержанию в них металлов и вредных примесей, что и достигается в процессе обогащения. При этом состав минералов, слагающих руду, не меняется. Меняется только соотношение этих минералов в продуктах, получаемых в результате обработки.

Производство на обогатительной фабрике отличается от процессов в других цехах горнообогатительного комбината. По степени оснащенности труда и роли человека в обработке комплексного сырья обогащение относится к машин-

но-аппаратурному автоматизированному процессу. Это непрерывный процесс, для которого свойственна поточная технология производства, отличающаяся полным совмещением рабочих процессов и операций во времени и непрерывной выдачей продукции в течение рабочего времени, предусмотренного суточным режимом работы. По своей структуре обогащение относится к сложному производственному процессу, по содержанию оно подразделяется на несколько организационно и технологически взаимосвязанных комплексов рабочих процессов: подготовка руды, дробление, грохочение, измельчение, классификация, собственно обогащение, сгущение, сушка и погрузка концентратов.

На каждом из названных комплексов рабочих процессов осуществляются в определенной последовательности целесообразно направленные действия над полезным ископаемым. Можно выделить конкретные рабочие процессы и операции. Например, для стадии измельчения характерны следующие рабочие процессы: подготовка руды к измельчению, загрузка ее в мельницу, собственно измельчение, загрузка шаров (стержней), подача воды, выгрузка руды в классификатор. Для загрузки руды в мельницу выполняются такие операции, как подача руды на конвейер и транспортирование ее в мельницу, взвешивание, опробование и загрузка в мельницу.

Структура производственного процесса зависит от состава, качества и принятой технологии переработки сырья и материалов. Она может различаться при одинаковых по назначению производственных процессах даже при изготовлении одной и той же продукции в условиях переработки разного по составу и качеству сырья.

В свою очередь, структура производственного процесса определяет организацию учета затрат на производство на предприятии. С изменением структуры производственного процесса может изменяться и организация учета затрат на производство.

Процесс обогащения каждой руды имеет свои особенности в зависимости от ее минералогического состава, характера и крупности вкрапленно-

сти и требований к полученным концентратам. Так, в настоящее время известно около 15 минералов вольфрама, из которых промышленное значение имеют только четыре: вольфрамит, шеелит, глюбнерит и фебенит (табл. 1).

Молибден входит в состав примерно 20 минералов. Важнейшим минералом является молибденит, на долю которого приходится около 90 % добычи молибдена.

Таблица 1

Главнейшие минералы вольфрама

Минералы	Химический состав	Содержание, %		Удельный вес, %	Твердость
		WO ₃	W		
Ферберит	FeWO ₃	76,3	60,5	7,5	5
Вольфрамит	(Fe,Mn)WO ₄	76,5	60,6	7,1-7,5	5-5,5
Глюбнерит	MnWO ₄	76,6	60,7	7,1	5
Шеелит	CaWO ₄	80,6	63,9	5,8-6,2	4-5

Вульфенит, повеллит и ферромolibдит (табл. 2) имеют второстепенное значение, остальные же относятся к редким молибденсодержащим минералам.

Таблица 2

Важнейшие минералы молибдена

Минералы	Химический состав	Содержание, %	Твердость	Удельный вес, %
Модибденит	MoS	Mo 59,96	1	4,7-5,0
Вульфенит	PbMoO ₄	MoO ₃ 38,6	3	6,3-7,0
Повеллит	CaMoO ₄	MoO ₃ 72,0	3,5	4,25-4,52
Ферромolibдит	Fe ₂ O ₃ 3MoO ₃ 7,5H ₂ O	MoO ₃ 59,5	2	4,5

На Тырнаузской обогатительной фабрике обогащению подвергаются молибденит, вольфрамит и шеелитовые руды. Обогащение осуществляется методом селективной флотации.

Флотацией называется процесс обогащения полезных ископаемых, основанный на избирательном прилипанию минеральных частиц к пузырькам воздуха в водной суспензии [1]. Воздух специаль-

но вводится в флотационный аппарат и в виде пузырьков проходит сквозь слой пульпы. Всплывшие с частичками минерала пузырьки воздуха образуют пену, удаляемую с поверхности пульпы, наполняющей флотационную машину. Не прилипшие к пузырькам воздуха минералы остаются в машине. Прилипание к пузырьку воздуха одних минералов и не прилипание других объясняется

различием физико-химических свойств минералов.

Эти различия могут быть усилены специальными реагентами и менять флотуемость отдельных минералов в требуемом направлении.

В зависимости от роли, выполняемой в процессе флотации, разделяют реагенты на [3]:

- собиратели, назначение которых заключается в повышении флотуемости минерала (олеиновая кислота, керосин и т.п.);

- депрессоры, их назначение – препятствовать коллектору повышать флотуемость минералов нежелательных в концентратах (щелочи, цинковый купорос, жидкое стекло и т.п.);

- активаторы, способствующие взаимодействию собирателя с минералом, который требуется флотировать, а также если надо нейтрализовать действие депрессора (медный купорос, серная кислота, сернистый натр);

- регуляторы, способствующие действию других реагентов и предохраняющие их от разрушения (кальцинированная сода, известь, едкий натр или серная кислота);

- вспениватели, регулирующие степень дисперсии воздуха в пульпе и прочность пены. Наиболее распространение в качестве пенообразователя получило сосновое масло.

Флотация состоит из следующих стадий:

1. Изменение поверхности минеральных частиц воздействием флотационных реагентов, что создает условия для прикрепления частиц определенных минералов к пузырькам воздуха и, наоборот, предотвращает прикрепление других минеральных частиц;

2. Образование в пульпе пузырьков воздуха в результате механического дробления воздуха и выделения его из раствора;

3. Прикрепление минеральных частиц к пузырькам воздуха с образованием минерализованных пузырьков;

4. Всплывание этих пузырьков и образование на поверхности пульпы слоя минерализованной пены;

5. Отделение минерализованной пены (пенного продукта) от пульпы (непенного продукта).

В пену обычно переходят полезные минералы, образуя концентрат. Минералы пустой породы, как правило, остаются в пульпе (хвосты).

В результате обогащения получают два или несколько окончательных продуктов:

а) концентраты – продукты обогащения одним из минералов и по своему качеству пригодные для дальнейшего использования;

б) хвосты – продукт, обедненный ценными минералами, дальнейшая обработка которого не оправдывается ни экономическими, ни техническими показателями;

в) промежуточные (оборотные) продукты – продукты, требующие дальнейшей обработки.

Применяемые в практике схемы флотации отличаются большим разнообразием. Выбор схемы флотации зависит от вещественного состава обогащаемых руд, установленных кондиций на концентраты и экономических факторов.

При обогащении руд, содержащих два и более полезных минерала, возможны разные варианты. Можно вначале получить так называемый коллективный концентрат, а непенный продукт представляет собой хвосты. Впоследствии этот концентрат на основе использования физико-химических свойств минералов подвергается доизмельчению и разделению на мономинеральные концентраты. Возможна и непосредственная селективная флотация, то есть последовательное

выделение в концентрат отдельно каждого компонента. Тогда только после выделения всех полезных компонентов непенный продукт будет отвальным. Последний вариант обогащения и применяется на ОАО “ТГОК”.

Вначале руду измельчают, примерно до 60 % – 74 мм и флотируют молибденит (схема 3). В измельчение подают трансформаторное масло или керосин (70-100 г/т) и кальцинированную соду (700-800 г/т); во флотацию – терпинеол (50-60 г/т); в третью и четвертую перечистную флотации подают жидкое стекло (200-300 г/т руды), сернистый натрий (100 г/т) и цианистый натрий (50 г/т); в пятую и шестую перечистки молибденового концентрата – 20-50 г/т сернистого натрия и 100-150 г/т жидкого стекла.

Пропарка молибденового концентрата перед четвертой перечисткой при 60 С пульпы осуществляется с реагентами для депрессии халькопирита, загрязняющего молибденовый концентрат, причем четвертая перечистная флотация проводится при температуре пульпы 30 - 40 С.

Хвосты четвертой контрольной молибденовой флотации поступают на основную флотацию коллективного медно-молибденового концентрата, куда подается собиратель – ксантогенат (50 г/т). Коллективный концентрат третьей перечистой медно-молибденовой флотации подвергается пропарке с 3 кг/т сернистого натрия для десорбции ксантогената с поверхности халькопирита и цианистым натрием для его депрессии, после чего осуществляется селективная флотация молибденита. В первую и вторую контрольные флотации добавляют сернистый натрий; хвосты представляют собой медный продукт, содержащий 12-14% меди. Хвосты основной молибденовой флотации по-

сле трехкратной очистки поступают на шеелитовую флотацию. В основную шеелитовую флотацию подается 400-500 г/т жидкого стекла и 40-50 г/т олеиновой кислоты; в перечистные операции добавляют около 200 г/т жидкого стекла для депрессии кварца, кальцита и других минералов, в контрольные флотации 40-50 г/т олеиновой кислоты. Для более полного удаления из шеелитовых концентратов кварца, кальцита и других минералов породы их подвергают доводке по методу Петрова: сгущенный продукт, содержащий около 60% твердого, подают в два последовательно установленных чана, куда направляют горячий пар, подогревающий пульпу до 80-85 С, и жидкое стекло, концентрацию которого в чане доводят до 4-5%. Перемешивание пульпы в течение 30 минут обеспечивает десорбцию собирателя (олеиновой кислоты) с поверхности минералов породы и их депрессию.

Шеелитовые концентраты содержат фосфор, а иногда и кальций в повышенном количестве за счет содержания апатита и других веществ. Чтобы получить кондиционные концентраты, их выщелачивают раствором соляной кислоты. После выщелачивания кондиционные шеелитовые концентраты промывают, фильтруют, сушат и отправляют потребителю.

Таким образом, схема флотации на ОАО “ТГОК” предусматривает извлечение в сульфидном цикле минералов молибденита в черновой концентрат, содержащий 5-7% молибдена, с последующей доводкой его до 35-45% путем перечистных операций. При этом получают концентрат молибденовый флотационный марки КМФ-8, КМФ-7. Содержание металлов в %: Мо (молибден) – 35-45%, As (мышьяк) – 0,05, MgO (оксид магния) – 0,4, P (фосфор) – 0,02, Cu (медь) – 0,01,

SiO₂ (диоксид кремния) – 3,5, WO₃ (триоксид вольфрама) – 0,8-1,0, MnO₂ (диоксид марганца) – 0,01, S (серы) – 30, R₂O₃ – 5,3, Вi (висмут) – 0,15, СаО (оксид кальция) – 5, TiO₂ (диоксид титана) – 0,03, СаСО₃ (известь) – 7, Н₂О (вода) – 8, Рb (свинец) – 0,14.

Сульфидный молибденовый концентрат марки КМФ отправляется на электрометаллургический комбинат для производства ферромolibдена. Из хвостов молибденовой доводки могут извлекаться сульфиды меди, висмута и благородные металлы. Поэтому он предлагается покупателям как медно-висмутовый продукт для извлечения меди, висмута, золота и серебра. Получаемый продукт имеет следующие металлы, % : Мо (молибден) – 0,3, Cu (медь) – 4-7, P₂O₅ (оксид фосфора) – 0,15, S (серы) – 23, SiO₂ (диоксид кремния) – 9, MnO (оксид марганца) – 0,2, Вi (висмут) – 0,4-0,9, Fe (железо) – 32, СаО (оксид кальция) – 23, As (мышьяк) – 2, Al₂O₃ (оксид алюминия) – 2,5, MgO (оксид магния) – 3, TiO₂ (диоксид титана) – 0,04, Рb (свинец) – 0,6, Zn (цинк) – 2,5, Au (золото) – 15-30 г/т, Ag (серебро) – 60-140 г/т.

Хвосты сульфидной флотации основного рудного цикла поступают на шеелитовую флотацию для извлечения вольфрама и окисленных форм молибдена. Черновой вольфрамовый концентрат с содержанием 3% триоксида вольфрама подвергается сгущению по методу Петрова до 32% – концентрат молибдено-шеелитовый промежуточный марки КМШП-3. Состав концентрата в % : WO₃ (триоксид вольфрама) – 32, Мообщ (молибден в общем) – 3,2, Моокис. – 2,9, Cu (медь) – 0,03, P (фосфор) – 0,25, SiO₂ (диоксид кремния) – 1,5, TiO₂ (диоксид титана) – 0, 004, Вi (висмут) – 0,004, Sn (стронций) – 0,015, As (мышьяк) – 0,004, Н₂О (вода) – 14, P₂O₅ (оксид фосфора) – 3,7, СаСО₃ (известь) – 47. В последующем его отправляют на гидрометаллургический завод для получения вольфрамового ангидрида и концентрата молибденового гидрометаллургического марки КМГ.

Отходы обогащения (табл. 3) после цикла шеелитовой флотации складываются в хвостохранилище, которое находится на расстоянии 12 км от фабрики, в районе п. Былым.

Таблица 3

Хвосты (отходы) обогатительной фабрики ОАО “ТГОК”

Наименование	Химический состав, %						
	Мо	WO ₃	Мо окис.	Cu	P ₂ O ₅	SiO ₂	S
Старые хвосты	0,0007	0,0035	0,0005	0,0003	0,009	58,66	0,0084
	Вi	As	Sn	R ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
	0,0002	0,0004	0,0012	19,00	3,03	20,10	1,55
	Ti O ₂	H ₂ O	Au г/т	Ag г/т	MnO		
	0,0295	4,71	0,19	0,4	0,498		
Новые хвосты	Мо	WO ₃	Мо окис.	Cu	P ₂ O ₅	SiO ₂	S
	0,0011	0,0055	0,0005	0,0003	0,0076	46,85	0,0185
	Вi	As	Sn	R ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
	0,0003	0,0005	0,0014	16,90	2,83	25,78	1,70
	Ti O ₂	H ₂ O	Au г/т	Ag г/т	MnO		
	0,240	5,38	н/о	0,35	0,570		

Транспортировка отходов происходит самотеком по магистральным трубопроводам. В настоящее время имеются два хвостохранилища – №1 и №2. Хвостохранилище №1 законсервировано, объем отходов составляет 25 млн. т. Хвостохранилище №2 действующее и в настоящее время, в нем находится отходов около 110 млн. т.

Рассматривая качественную схему обогащения, показывающую направление продуктов и последовательность операций, применяемых в процессе обогащения, а также качественные изменения продуктов, можно обозначить объекты учета затрат на производство и объекты калькуляции.

Изучение организации и технологии переработки вольфрамо-молибденовых руд на ОАО “ТГОК” позволяет выявить характерные особенности производств с комплексным использованием сырья, которые оказывают значительное влияние на построение и организацию учета затрат на производство и калькулирование себестоимости продукции в них:

- большая изменчивость и разнообразие поступающего на переработку сырья. Например, в зависимости от месторождения изменения в характере руды могут быть очень частыми или, наоборот, руда может отличаться постоянством состава. Изменения в составе руды могут быть случайными или могут носить закономерный характер. В зависимости от этого схемы переработки могут слегка корректироваться или претерпевать коренные изменения;

- многообразие технологических процессов, которое связано в основном с большой разнородностью минералогического и химического состава руд цветных металлов;

- многоступенчатость технологических процессов, состоящих из ряда взаимосвязанных переделов сырья и промежуточных продуктов, полуфабрикатов и отходов основного производства. Она обусловлена комплексностью сырья, низким содержанием в нем полезных компонентов и высокими требованиями, предъявляемыми к чистоте цветных металлов;

- непрерывность протекания технологических процессов во времени, что связано с массовым характером производства основных видов продукции, со специализацией технологических процессов для производства строго определенного круга выпускаемой продукции, часто с передачей продуктов из основного агрегата в другой в горячем или подогретом состоянии, что позволяет экономить труд, топливо, энергию;

- использование для получения продуктов закрытых аппаратов, сложных систем и агрегатов;

- одновременное выполнение ряда операций и работ, совмещение во времени различных технологических процессов, то есть в процессе переработки сырья происходит разветвление и одновременное протекание технологического процесса и то, что часто является отходами производства одного компонента, становится ценным сырьем для получения другого;

- получение большого числа промежуточных продуктов, накапливаемых и циркулирующих в технологической схеме;

- строгая последовательность и регламентация технологических процессов;

- одновременное получение в одном технологическом процессе из единого состава сырья несколько разнородных по химическому и физическому составу продуктов, обладающих разными потребительскими свойствами;

- наличие разного уровня готовности выходящих из процесса продуктов и т.д.

Вышеуказанные особенности должны быть положены в основу организации и построения системы учета затрат и калькулирования

себестоимости продукции на производствах с комплексным использованием сырья.

Литература

1. Кропачев А., Кулифеев В., Тарсов В. Комплексное использование сырья и отходов. Переработка техногенных отходов. М., 2009.
2. Ларичкин Ф.Д. Методические вопросы изыскания резервов комплексного использования сырья. М.: КНЦ РАН, 2005.
3. Лексин В.Н., Токарева А.Г. Экономика комплексного использования сырья в цветной металлургии. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1976.

References

1. Kropachev A., Kulifeev V., Tarsov V. Kompleksnoe ispol'zovanie syr'ya i othodov. Pererabotka tekhnogen-nyh othodov. M., 2009.
2. Larichkin F.D. Metodicheskie voprosy izyskaniya rezervov kompleksnogo ispol'zovaniya syr'ya. M.: KNC RAN, 2005.
3. Laksin V.N., Tokareva A.G. Ekonomika kompleksnogo ispol'zovaniya syr'ya v cvetnoj metallurgii. 2-e izd., pererab. i dop. M.: Metallurgiya, 1976.

**ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПОВЫШЕННОЙ ВЛАЖНОСТИ
И ПЕРЕМЕННЫХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР НА ДЕМПФИРУЮЩИЕ
СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ**

*Ерофеева И.В., младший научный сотрудник,
Научно-исследовательский институт строительной физики
Российской академии архитектуры и строительных наук (НИИСФ РААСН),
Федорцов В.А., аспирант,
Афонин В.В., кандидат технических наук, доцент,
Емельянов Д.В., кандидат технических наук, доцент,
Национальный исследовательский университет
Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва,
Подживотов Н.Ю., кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский
научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП "ВИАМ"),
Моисеев В.В., аспирант,
Кремчеев А.Н., магистрант,
Национальный исследовательский университет
Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва*

Аннотация: в статье приводятся результаты исследования демпфирующих свойств цементных композитов с различным водоцементным отношением, с добавкой супер- и гиперпластификаторов, наполнителей – молотого кварца и микрокремнезема, кварцевых песков различной крупности при циклическом воздействии повышенной влажности и переменных повышенных температур. Демпфирующие свойства цементных композитов определяли резонансным методом. Выдерживание образцов в условиях повышенных температуры и влажности существенно воздействует на декремент колебаний практически всех составов. Установлено, что демпфирующие свойства цементных композитов определяются демпфирующими свойствами цементного камня; введение в состав цементного теста супер- и гиперпластификаторов приводит к снижению этого показателя; добавление в состав цементного теста порошков микрокварца и микрокремнезема обуславливает существенное увеличение демпфирующих свойств цементного камня с супер- и гиперпластификатором.

Ключевые слова: цементные композиты, наполнитель, бетоны нового поколения, термоциклические испытания, демпфирующие свойства, логарифмический декремент колебаний

**RESEARCHES OF INFLUENCE OF THE INCREASED HUMIDITY AND THE VARIABLE
INCREASED TEMPERATURES ON THE DAMPING PROPERTIES OF CEMENT AGGREGATES**

*Erofeeva I.V., Research Assistant,
Research Institute of Building Physics
of Russian Academy of Architecture and Construction Sciences (RIBPH RAACS),
Fedortsov V.A., Postgraduate,
Afonin V.V., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Emelyanov D.V., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Ogarev Mordovia State University,
Podzhivotov N.Yu., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Senior Research Officer,
All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (RSRIAM),
Moiseev V.V., Postgraduate,
Kremcheev A.N., Master Student,
Ogarev Mordovia State University*

Abstract: results of a research of the damping properties of cement aggregates with different water cement relation, with the component super – and hyper plasticisers, fillers – ground quartz and microsilicon dioxide, quartz sands of different fineness in case of cyclic influence of the increased humidity and the variable increased temperatures are given in the article. The damping properties of cement aggregates are determined by a resonant method. Keeping of samples in the conditions of raised temperatures and humidity significantly influences the decrement of oscillations practically of all compositions. It is set that the damping properties of cement aggregates are defined by the damping properties of a cement stone; introduction to composition of the cement test super - and hyper plasticisers leads to lowering of this index; adding in composition of the cement test of powders of microquartz and microsilicon dioxide causes essential increase the damping properties of a cement stone with super - and hyper plasticiser.

Keywords: the cement aggregates, filler, concrete of new generation, thermocyclic tests, damping properties, the logarithmic decrement of oscillations

Развитие техники, связанное с увеличением скоростей и мощности машин и механизмов, приводит к значительному возрастанию шумов и вибраций, понижающих надежность работы механизмов, ухудшающих условия труда. Одним из основных способов эффективного их гашения является применение в конструкциях, подверженных воздействию динамических нагрузок, материалов

с высокими вибропоглощающими свойствами. Важнейшим показателем, характеризующим возможность материалов сопротивляться нагрузкам, является демпфирующая способность [1].

Многие виды строительных материалов, такие как бетон, железобетон и дерево, являются высокодемпфирующими. Известно, что на демпфирующие свойства строительных материалов влия-

ют различные факторы, в первую очередь их структура [2]. В большей степени эта зависимость проявляется у бетона, имеющего сложную внутреннюю структуру, которому присущи различные механизмы поглощения энергии: жидкостное трение, механический гистерезис, поглощение энергии вследствие релаксации напряжений и деформаций различных спектров, а также рассеяние энергии из-за трения по поверхностям микропор и микротрещин [1].

Из всех структурных параметров наибольшее влияние на демпфирующие свойства бетона оказывают водоцементное отношение и концентрация (количество) цементного камня [1]. Их улучшению способствует введение в бетон тонкомолотых добавок. Важную роль играет характер поровой структуры: с ростом пористости цементного камня демпфирующие свойства повышаются, а с уменьшением – снижаются. Частичное или полное заполнение пор водой или другими материалами меняет демпфирующие свойства бетона. Повышение его влажности приводит к улучшению данной характеристики. Бетоны с различными наполнителями – цементные композиты – находят в настоящее время широкое применение, рассматриваются различные показатели его свойств [3-6].

Настоящее исследование посвящено оценке изменения демпфирующих свойств цементных композитов с различным В/Ц (содержанием воды), с добавкой супер- и гиперпластификаторов, наполнителей – молотого кварца и микрокремнезе-

ма, кварцевых песков различной крупности при циклическом воздействии повышенной влажности и переменных повышенных температур. Были сформированы для испытаний различные композиты, в том числе многокомпонентные материалы нового поколения [7-15].

Термоциклические испытания образцов («тропики») в климатической камере ФГУП «ВИАМ» проведены в 2 этапа. На первом этапе партия образцов испытана пятнадцатью термоциклами, на следующем этапе вторая партия образцов испытана тридцатью термоциклами. Один термоцикл, представленный на рис. 1 (24 часа), включает четыре термосостояния:

1. Нагрев образцов от комнатной температуры (+23°C) до +60°C при влажности 98% – около 5 мин.
2. Выдержка образцов при температуре +60°C и влажности 98% – 9 часов.
3. При выключенной камере естественное остывание образцов до комнатной температуры (+23°C) при влажности 98% – не менее 5 часов.
4. Выдержка образцов при комнатной температуре (+23°C) при влажности 98% – 9 часов.

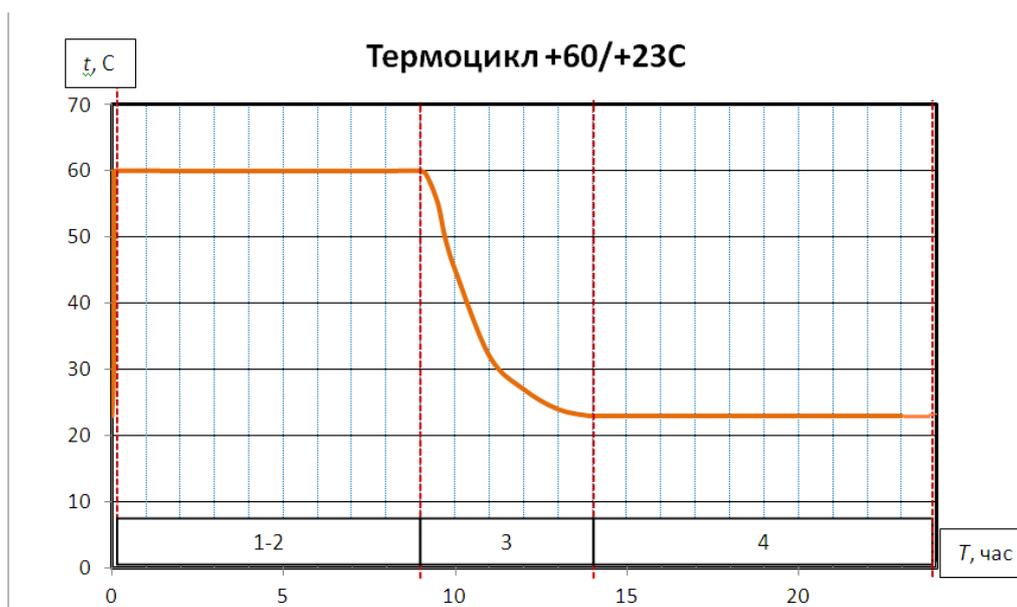


Рис. 1. Термоцикл при повышенной температуре и влажности (+60°C / +23°C, влажность 98%)

Демпфирующие свойства цементных композитов определяли резонансным методом [5]. Испытания проводили на консольно закрепленных образцах размером 20×20×70 мм. Вылет консоли составлял 50 мм. Колебания испытываемого образца возбуждались от электромагнитной катушки, для чего к боковой поверхности образца приклеивалась небольшая стальная пластинка. Для записи колебаний использовали пьезоэлектрический датчик ДН-3 с коэффициентом преобразования 10,1 мВ·с²/м. Сигнал от вибропреобразователя подается на виброизмерительный прибор ПИ-19. Контур возбуждения состоит из генератора синусоидальных колебаний звуковой частоты ГЗ-117, усилителя и катушки. Показатели демпфирования (декремент колебаний) определяли при резонансных колебаниях исследуемого объекта при постоянной амплитуде вынуждающей силы. Сначала регистрировали резонансную частоту f_p и амплитуду A_p резонансных колебаний, затем расстраивали резонанс

путем изменения частоты вынуждающей силы и регистрировали амплитуду A и соответствующую ей частоту f_a колебаний. По параметрам резонансного пика рассчитывали логарифмический декремент δ колебаний (ЛДК) по формуле

$$\delta = \frac{\lambda \cdot \pi \cdot |1 - Z^2|}{\sqrt{|1 - Z^2 \lambda^2|}},$$

где λ – степень спада амплитуды колебаний, равная A/A_p ;

Z – коэффициент расстройки резонанса, равный f_a/f_p .

Исследуемые составы и результаты исследования контрольных образцов и подверженных воздействию термоциклических испытаний приведены в табл. 1 и 2. Изменение логарифмического декремента колебаний образцов после испытаний определяли по отношению к измеряемому показателю образцов до испытаний, т.е. по отношению к контрольному образцу.

Таблица 1

Составы исследуемых композитов

№ п/п	Компоненты	Содержание компонентов в массовых частях состава									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Цемент ульяновский ПЦ500Д0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	Вода	0,267	0,35	0,171	0,6	0,475	0,525	0,56	0,56	0,261	0,289
4	ГП «Melflux 1641 F»	–	–	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	–	–	–
5	СП «Фортрайс-Стронг»	–	–	–	–	–	–	–	–	0,015	–
6	ГП «Хидетал 9γ»	–	–	–	–	–	–	–	0,012	–	–
7	СП «Хидетал-П-5»	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,015
8	Микрокремнезем липецкий	–	–	–	–	0,1	–	–	–	–	–
9	Микрокварц	–	–	–	1,1	0,75	–	–	0,825	–	–
10	Кварцевый песок фракции 0–0,63 мм	–	–	–	2,753	1,775	2,065	2,51	2,065	–	–
11	Кварцевый песок фракции 0,63–2,5 мм	–	–	–	2,347	1,975	1,76	2,14	1,76	–	–

Таблица 2

Результаты испытаний

Свойства	Показатели свойств состава									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Логарифмический декремент колебаний δ образцов 40×40×160 мм	0,181	0,178	0,072	0,119	0,172	0,082	0,082	0,082	0,070	0,070
Изменение ЛДК образцов после 15 сут. испытаний δ , %	–15,8	–23,3	20,3	17,8	–34,7	153,1	91,4	84,1	–10,7	11,1
Изменение ЛДК образцов после 45 сут. испытаний δ , %	140,6	–23,3	270,0	261,6	–37,9	26,5	442,9	293,7	40,8	30,0

По результатам испытаний построены графики со сплайн интерполяцией данных, показывающие влияние на стойкость цементных композитов при экспозиции в условиях повышенной влажности и

переменных положительных температур водоцементного отношения, типа пластифицирующей добавки и наполнителей, степени наполнения (рис. 2–5).

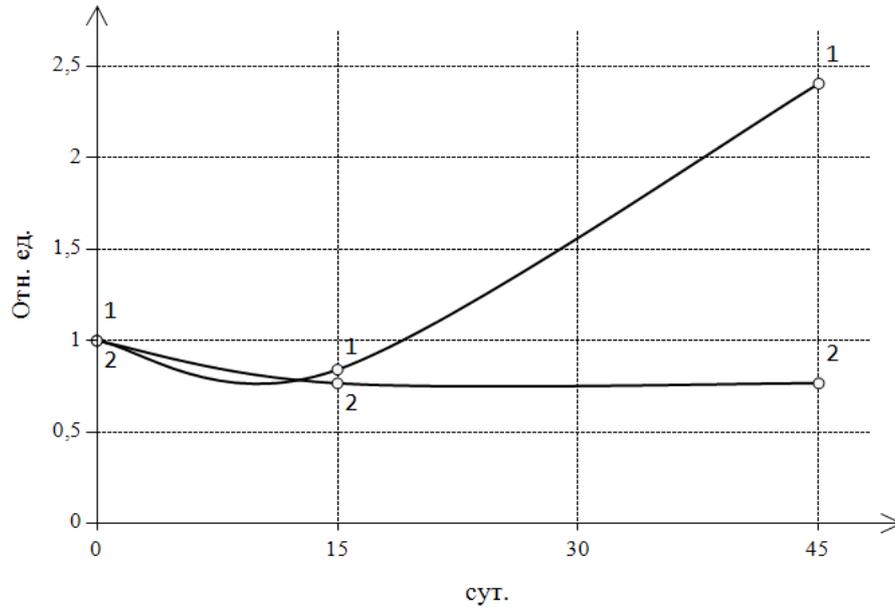


Рис. 2. Зависимость изменения логарифмического декремента колебаний цементного камня в зависимости от водосодержания при воздействии повышенной влажности и переменных температур: 1 – цементный камень на основе теста нормальной густоты (В/Ц = 0,267); 2 – то же с В/Ц= 0,35

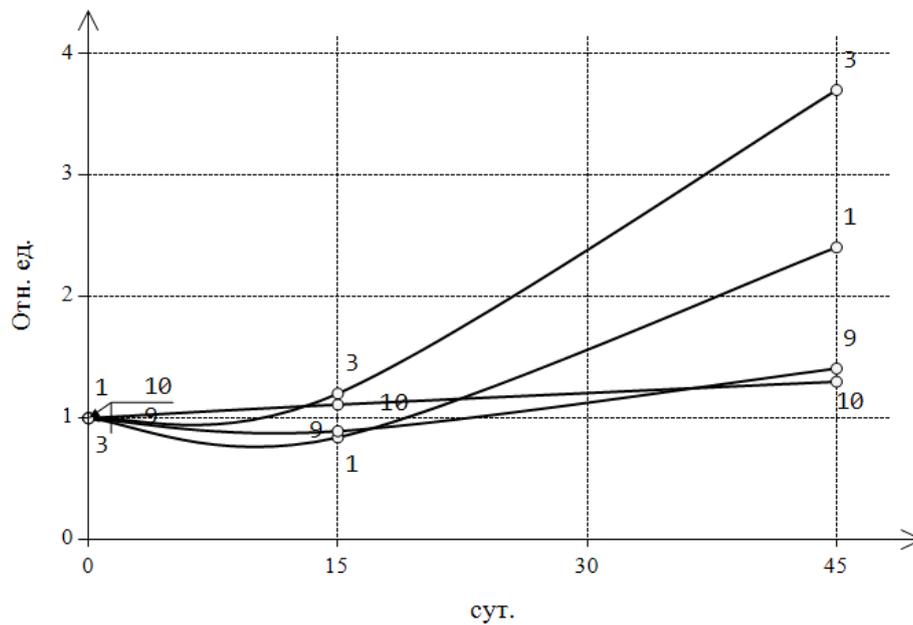


Рис. 3. Зависимость изменения логарифмического декремента колебаний цементного камня с пластифицирующими добавками и биоцидным препаратом при воздействии повышенной влажности и переменных температур: 1 – цементный камень без пластификатора (В/Ц=0,267); 3 – то же с ГП «Melflux 1641 F» (В/Ц= 0,171); 9 – то же с СП «Фортрайс-Стронг» (В/Ц=0,261); 10 – то же с СП «Хидетал-П-5» (В/Ц=0,289)

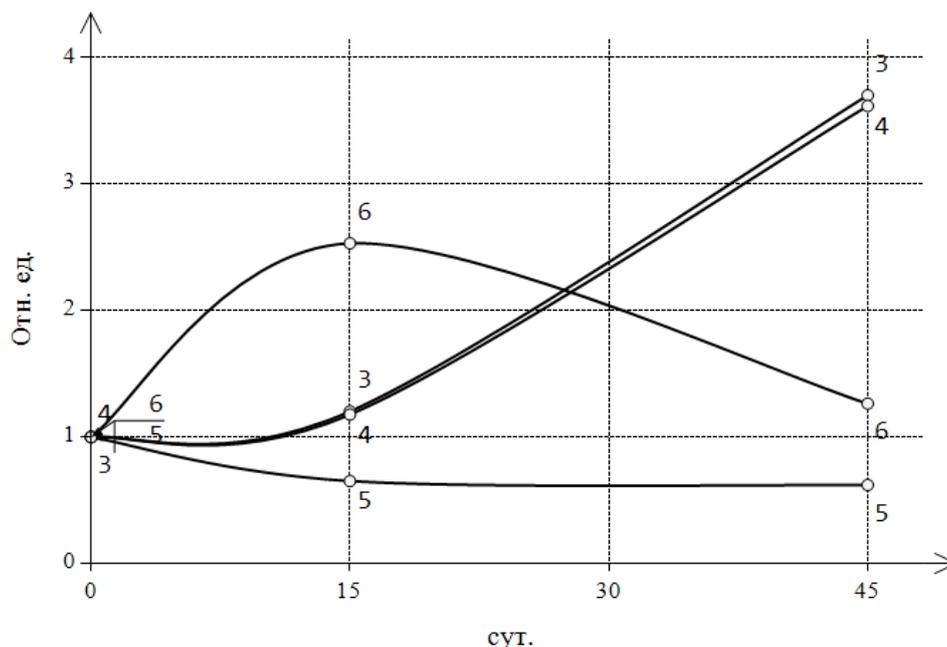


Рис. 4. Зависимость изменения логарифмического декремента колебаний цементного камня в зависимости от содержания наполнителя при воздействии повышенной влажности и переменных температур: 3 – пластифицированный цементный камень; 6 – то же наполненный 2-мя фракциями песка; 4 – то же наполненный 2-мя фракциями песка и микрокварцем; 5 – то же наполненный 2-мя фракциями песка, микрокварцем и микрокремнеземом

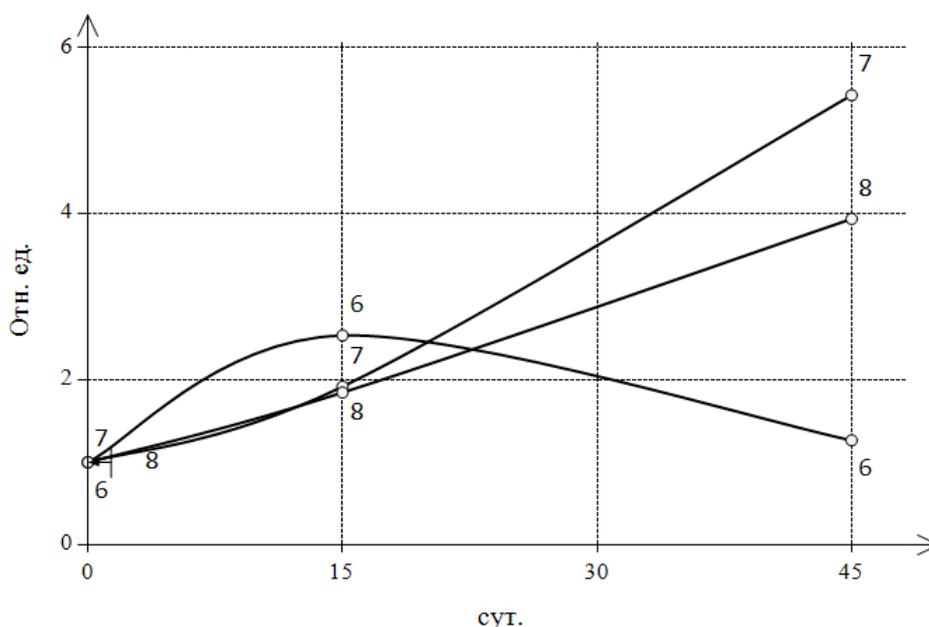


Рис. 5. Зависимость изменения логарифмического декремента колебаний цементного камня в зависимости от содержания пигментов, степени наполнения кварцевым наполнителем и вида пластификатора при воздействии повышенной влажности и переменных температур: 6 – средненаполненный композит с ГП «Melflux 1641 F»; 7 – высоконаполненный композит с ГП «Melflux 1641 F»; 8 – средненаполненный композит с ГП «Хидетал 9γ»

Выдерживание образцов в условиях повышенных температуры и влажности существенно воздействует на декремент колебаний практически всех составов. Это обусловлено тем, что образцы насыщаются влагой, а повышение влажности приводит к значительному повышению данного показателя.

Сравнение графических зависимостей по исследуемым показателям образцов на составах отличающихся водосодержанием свидетельствует об идентичном их изменении на начальном и различном характере на последующих этапах испытаний. При этом у образцов состава на основе теста нормальной густоты происходит рост показателя логарифмического декремента колебаний, а у состава с повышенным водосодержанием после начального снижения показателя наблюдается его стабилизация.

Сравнительные исследования образцов цементного камня составов 3, 8 и 9, отличающихся видом использованного гиперпластификатора показывает различные механизмы поведения при экспозиции в условиях повышенной влажности и переменных температур. Если у цементного камня на гиперпластификаторе «Melflux 1641 F» демпфирующие свойства возрастают в больших пределах, то у образцов с СП «Фортрайс-Стронг» и «Хидетал-П-5» они увеличиваются в меньшей степени после начального их уменьшения.

Наибольший рост декремента колебаний выявлен в случае применения гиперпластификатора «Melflux 1641 F» – в составах 3, 4, 7 он увеличился соответственно на 270, 262 и 443%. Меньшее влияние на этот показатель оказывает гиперпластификатор «Хидетал 9γ». У образцов состава 8 он увеличился на 294%. Из всех четырех пластификаторов при данном режиме испытаний наиболее

слабое влияние на декремент колебаний оказывают суперпластификаторы «Фортрайс-Стронг» и «Хидетал-П-5» – составы 9 и 10. Декремент колебаний у этих составов увеличился соответственно на 41 и 30%.

Изменение свойств наполненных составов также протекает по-разному. У менее плотного состава, наполненного песчаным наполнителем 2-х фракций, демпфирующие свойства композитов в начальное время экспозиции повышаются, а затем снижаются. Добавление в смесь каменной муки и каменной муки с микрокремнеземом привело к снижению логарифмического декремента колебаний на начальном этапе экспозиции. Введение в состав микрокварца с микрокремнеземом (состав 5) привело к снижению декремента колебаний на 38 %. Это свидетельствует о том, что в условиях повышенной влажности и переменных температур использование микрокварца с микрокремнеземом способствует упрочнению структуры цементных композитов. При дальнейшем выдерживании у состава с добавлением каменной муки и микрокремнезема происходит стабилизация показателя, а у состава с добавкой каменной муки происходит увеличение показателя.

Подобно составу 4 ведут себя составы 7 и 8, которые изготовлены из высоконаполненных композиций с применением двух пластификаторов «Melflux 1641 F» и «Хидетал П-5». При этом большее увеличение демпфирующих свойств характерно для составов с гиперпластификатором «Melflux 1641 F».

Литература

1. Соломатов В.И., Черкасов В.Д., Фомин Н.Е. Вибропоглощающие композиционные материалы. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2001. 96 с.
2. Яковлев А.П. Диссипативные свойства неоднородных материалов и систем. Киев: Наук. думка, 1985. 248 с.
3. Dr. D.V., Prasada Rao, N.Lakshmi Narayana. Properties of multi component composite cement concrete // International Journal of Engineering Research and General Science. 2017. V. 5. Issue 1. P. 54 – 61.
4. Vijaya Gowri T., Sravana P., Srinivasa Rao P. Studies on strength behavior of high volumes of slag concrete // IJRET. 2014. V. 03. I. 04. P. 1 – 12.
5. Amoo K., Adefisan O.O., A.O. Olorunnisola, Development and Evaluation of Cement-Bonded Composite Tiles Reinforced with Cissus Populnea Fibres // International Journal of Composite Materials. 2016. V. 6. N4. P. 133 – 139. doi: 10.5923/j.comaterials.20160604.06.
6. Erofeeva I., Afonin V., Fedortsov V., Emelyanov D., Podzhivotov N. и Zotkina M. Исследование поведения цементных композитов в условиях повышенной влажности и переменных положительных температур // International Journal for Computational Civil and Structural Engineering. 13, 4 (дек. 2017), 66-81. DOI:<https://doi.org/10.22337/2587-9618-2017-13-4-66-81>.
7. Влияние реакционно-активных добавок на прочностные свойства пластифицированного цементного камня / Е.В. Гуляева, И.В. Ерофеева, В.И. Калашников и др. // Молодой ученый. 2014. С. 194 – 197.
8. Калашников В.И., Ерофеева И.В. Высокопрочные бетоны нового поколения // Materials of the XII International scientific and practical conference, «Science without borders». 2016. С. 82 – 84.
9. Калашников В.И., Ерофеев В.Т., Тараканов О.В. Суспензионно-наполненные бетонные смеси для порошково-активированных бетонов нового поколения // Изв. высш. учеб. заведений «Строительство». 2016. №4. С. 38 – 37.
10. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов / В.И. Калашников, В.Т. Ерофеев, М.Н. Мороз и др. // Строит. материалы. 2014. №5. С. 89 – 91.
11. Чернышев В.М. Патент №2086943 РФ, МПК6 G01M 7/02, G01N 3/32. Способ определения логарифмического декремента колебаний. Оpubл. 10.08.1997.
12. Erofeeva I., Kalashnikov V., Petukhov A. Explore the possibility of replacing for eign the hyperplasticizing additives combining them with cheaper domestic the hyperplasticizing additives // Building and architecture. 2014. P. 57 – 62.
13. Мороз М.Н., Калашников В.И., Ерофеева И.В. Эффективные бетоны нового поколения с низким удельным расходом цемента на единицу прочности // Молодой ученый. 2015. №6. С. 189 – 191.
14. Высокоэффективные самоуплотняющиеся порошково-активированные песчаные бетоны и фибробетоны / В.И. Калашников, И.В. Ерофеева, В.М. Володин и др. // Современные проблемы науки и образования. 2015. №1-2.
15. Калашников В.И. Терминология науки о бетоне нового поколения // Строительные материалы. 2011. №3. С. 103 – 106.

References

1. Solomatov V.I., Cherkasov V.D., Fomin N.E. Vibropogloshchayushchie kompozicionnye materialy. Saransk: Izd-vo Mordov. un-ta, 2001. 96 s.
2. Yakovlev A.P. Dissipativnye svojstva neodnorodnykh materialov i sistem. Kiev: Nauk. dumka, 1985. 248 s.
3. Dr. D.V., Prasada Rao, N.Lakshmi Narayana. Properties of multi component composite cement concrete // International Journal of Engineering Research and General Science. 2017. V. 5. Issue 1. P. 54 – 61.
4. Vijaya Gowri T., Sravana P., Srinivasa Rao P. Studies on strength behavior of high volumes of slag concrete // IJRET. 2014. V. 03. I. 04. P. 1 – 12.
5. Amoo K., Adefisan O.O., A.O. Olorunnisola, Development and Evaluation of Cement-Bonded Composite Tiles Reinforced with Cissus Populnea Fibres // International Journal of Composite Materials. 2016. V. 6. N4. P. 133 – 139. doi: 10.5923/j.comaterials.20160604.06.
6. Erofeeva I., Afonin V., Fedortsov V., Emelyanov D., Podzhivotov N. и Zotkina M. Исследование поведения цементных композитов в условиях повышенной влажности и переменных положительных температур // International Journal for Computational Civil and Structural Engineering. 13, 4 (дек. 2017), 66-81. DOI:<https://doi.org/10.22337/2587-9618-2017-13-4-66-81>.
7. Vliyanie reakcionno-aktivnykh dobavok na prochnostnye svojstva plastificirovannogo cementnogo kamnya / E.V. Gulyaeva, I.V. Erofeeva, V.I. Kalashnikov i dr. // Molodoj uchenyj. 2014. S. 194 – 197.
8. Kalashnikov V.I., Erofeeva I.V. Vysokoprochnye betony novogo pokoleniya // Materials of the XII International scientific and practical conference, «Science without borders». 2016. S. 82 – 84.
9. Kalashnikov V.I., Erofeev V.T., Tarakanov O.V. Suspenszionno-napolnennye betonnye smesi dlya poroshkovo-aktivirovannykh betonov novogo pokoleniya // Izv. vyssh. ucheb. zavedenij «Stroitel'stvo». 2016. №4. S. 38 – 37.
10. Nanogidrosilikatnye tekhnologii v proizvodstve betonov / V.I. Kalashnikov, V.T. Erofeev, M.N. Moroz i dr. // Stroitel'nye materialy. 2014. №5. S. 89 – 91.
11. Chernyshev V.M. Patent №2086943 RF, MPK6 G01M 7/02, G01N 3/32. Sposob opredeleniya logarifmicheskogo dekrementa kolebanij. Opubl. 10.08.1997.
12. Erofeeva I., Kalashnikov V., Petukhov A. Explore the possibility of replacing for eign the hyperplasticizing additives combining them with cheaper domestic the hyperplasticizing additives // Building and architecture. 2014. P. 57 – 62.
13. Moroz M.N., Kalashnikov V.I., Erofeeva I.V. EHffektivnye betony novogo pokoleniya s nizkim udel'nym raskhodom cementa na edinicu prochnosti // Molodoj uchenyj. 2015. №6. S. 189 – 191.
14. Vysokoeffektivnye samouplotnyayushchiesya poroshkovo-aktivirovannye peschanye betony i fibrobetony / V.I. Kalashnikov, I.V. Erofeeva, V.M. Volodin i dr. // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2015. №1-2.
15. Kalashnikov V.I. Terminologiya nauki o betone novogo pokoleniya // Stroitel'nye materialy. 2011. №3. S. 103 – 106.