Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный технический университет»
(ТвГТУ)

ВЕСТНИК ТВЕРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии»

Научный рецензируемый журнал

№ 2 (2), 2019

Тверь 2019

Вестник Тверского государственного технического университета: научный журнал. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». Тверь: Тверской государственный технический университет, 2019. № 2 (2). 96 с.

Включает научные статьи, подготовленные на основе результатов исследований, экспериментальных разработок в области строительства, электротехники и химических наук, выполненных учеными и специалистами-практиками ведущих вузов и научно-исследовательских учреждений нашей страны и зарубежья. Представлены работы, соответствующие профилю издания по следующим научным отраслям: 05.23.00 Строительство и архитектура; 05.09.00 Электротехника; 05.17.00 Химическая технология.

© Тверской государственный
технический университет, 2019

Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии»
Учредитель и издатель
ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Адрес редакции
Россия, 170026, Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22
Тел. +7 (4822) 78-89-00
E-mail: common@tstu.tver.ru
Цена свободная
Подписано в печать 26.07.2019
Формат 60x84 1/8
ISSN 2686-794X
Главный редактор
Гультяев В.И. – д.т.н., доц.
Заместители главного редактора:
Белов В.В. – д.т.н., проф.;
Луцик В.И. – д.х.н., проф.;
Макаров А.Н. – д.т.н., проф.
Ответственный секретарь
Новиченкова Т.Б. – к.т.н., доц.
Редакционная коллегия:
Качанов А.Н. – д.т.н., проф.;
Коротких Д.Н. – д.т.н., проф.;
Косивцов Ю.Ю. – д.т.н., проф.;
Лепешкин А.Р. – д.т.н.;
Матар П.Ю. – к.т.н., доц.;
Недосеко И.В. – д.т.н., проф.;
Никольский В.М. – д.х.н., проф.;
Строкова В.В. – проф. РАН., д.т.н., проф.;
Трещев А.А. – д.т.н., проф.;
Фишер Х.-Б. – д-инженер;
Ясинская Н.Н. – к.т.н., доц.

Vestnik of Tver state technical university. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology»

Founder and Publisher
Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Tver State Technical University»
Address
22, embankment of Afanasiy Nikitin, 170026, Tver, Russia
Tel. +7 (4822) 78-89-00
E-mail: common@tstu.tver.ru
Open price
Passed for printing 26.07.2019
Format 60x84 1/8
ISSN 2686-794X
Editor-in-Chief
Gul'tyaev V.I. – d.t.s., assoc. prof
Vice Editor-in-Chief:
Belov V.V. – d.t.s., prof.;
Lucik V.I. – d.c.s., prof.;
Makarov A.N. – d.t.s., prof.
Executive Secretary
Novichenkova T.B. – k.t.s., assoc. prof.
Editorial team:
Kachanov A.N. – d.t.s., prof.;
Korotkih D.N. – d.t.s., prof.;
Kosivcov YU.YU. – d.t.s., prof.;
Lepeshkin A.R. – d.t.s.;
Matar P.YU. – k.t.s., assoc. prof.;
Nedoseko I.V. – d.t.s., prof.;
Nikol'skij V.M. – d.c.s., prof.;
Strokova V.V. – prof. RAS., d.t.s., prof.;
Treshchev A.A. – d.t.s., prof.;
Fisher H.-B. – d-ingineer;
YAsinskaya N.N. – k.t.s., assoc. prof.

СОДЕРЖАНИЕ

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

Баркая Т.Р., Цыбина Р.З., Бровкин А.В., Скудалов П.О.
Влияние поверхностно-активных веществ
на свойства свежеуложенного
и затвердевшего бетона…….. 7
Белов В.В., Смирнов М.А.
Влияние химической добавки ЦМИД-4
на водоредуцирование и кинетику твердения
цементных систем…… 13
Крутских А.В., Баркая Т.Р., Гавриленко А.В., Цыбина Р.З.
Сопоставление отечественных и зарубежных
методик расчета железобетонных
конструкций по коэффициенту запаса
и материалоемкости решений…… 18
Потехин И.А. Анализ деформаций
в случайно-неоднородном цилиндре……..…… 25
Славчева Г.С., Ибряева А.И.
Влияние концентрации и гранулометрии
наполнителей на реологические свойства
цементных систем…….. 29
Соколов С.А., Качаун А.Н., Скудалов П.О., Черемных С.В.
Анализ работы узлов стропильной фермы типа
«молодечно» с учетом физической
и геометрической нелинейности…… 36
Фадеев В.В., Зюзин Б.Ф.
Принципы построения теории прочности
мерзлого торфяного грунта
на основе октаэдрической модели…… 43

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

Корнеев К.Б., Окунева В.В., Павлова Ю.М.
Открытость и защищенность протоколов
передачи критической информации
на объектах энергетики..... 50

Макаров А.Н., Павлова Ю.М., Окунева В.В.
Расчет и сравнение технико-экономических
и энергетических показателей
дуговых сталеплавильных печей ……. 57
Русин А.Ю., Барышев Я.В.
Обработка информации
в адаптивной системе технического обслуживания
и ремонта оборудования…… 65

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Виноградова М.Г.
Энтальпия образования кетонов…….. 75
Пичугина А.И., Критова И.Г.
Аналитическое определение никеля
при исследовании кинетики
окислительного растворения хизлевудита…….. 83
Раткевич Е.А., Манаенков О.В., Кислица О.В.
Магнитноотделяемые нанокомпозиты
на основе сверхсшитого полистирола…….. 90

CONTENTS

CONSTRUCTION AND ARCHITECTURE

Barkaya T.R., Tsybina R.Z., Brovkin A.V., Skudalov P.O. Effect of surface-active substances on properties of freshly conditioned and surfaced concrete…….. 7
Belov V.V., Smirnov M.A. Influence of chemical TSMID-4 additive on water reduction and kinetics of concreting of cement systems…… 13
Krutskih A.V., Barkaya T.R., Gavrilenko A.V., Tsybina R.Z. Comparison of safety factors and material consumption in domestic and foreign methods of reinforced concrete structures calculations… 18
Potekhin I.A. Analysis of deformations in a randomly inhomogeneous cylinder…….. 25
Slavcheva G.S., Ibryaeva A.I. Effect of concentration and filler's granulometry for rheological properties cement paste…… 29
Sokolov S.A., Kachaun A.N., Skudalov P.O., Cheremnykh S.V. Analysis of the «molodechno» type truss beam nodes, taking into account the physical and geometric nonlinearity……. 36
Fadeev V.V., Zyuzin B.F. The principles of the theory of strength of frozen peat soil on the basis of octahedral model……... 43

ELECTRICAL ENGINEERING

Korneev K.B., Okuneva V.V., Pavlova Yu.M. Openness and security of critical information transmission protocols at energy objects…….. 50
Makarov A.N., Pavlova Yu.M., Okuneva V.V. Calculation and comparison of technical and economic and energy indicators of arc steel-melting furnaces…….**.....** 57
Rusin A.Yu., Baryshev Ya.V. Processing of information in adaptive maintenance and repair equipment system……**....** 65

CHEMICAL TECHNOLOGY

Vinogradova M.G. Enthalpy of formation of ketones……**.....** 75
Pichugina A.I., Kritova I.G. Analytical definition of nickel at the research of kinetics of oxidizing dissolution heazlewoodite…… 83
Ratkevich E.A., Manaenkov O.V., Kislitsa O.V. Magnetically separable nanocomposities based on hypercrosslynked polystyrene… 90

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

УДК 666.97

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СВОЙСТВА СВЕЖЕУЛОЖЕННОГО И ЗАТВЕРДЕВШЕГО БЕТОНА

Т.Р. Баркая, Р.З. Цыбина, А.В. Бровкин, П.О. Скудалов
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

Аннотация. Многочисленными исследованиями установлено, что морозостойкость, водонепроницаемость и другие свойства бетона зависят от величины и характера его пористости. Однако существующие методы определения пористости бетона позволяют судить о структуре пор только в затвердевшем бетоне. Добавки в комплексе уменьшают расстояние между порами в свежеуложенном бетоне при снижении количества воздухововлекающих добавок по сравнению с бетонами, содержащими одну воздухововлекающую добавку.

Ключевые слова: пористость, воздухововлекающие добавки, свежеуложенный бетон, пропаренный бетон.

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленными исследованиями установлено, что морозостойкость, водонепроницаемость и другие свойства бетона зависят от величины и характера его пористости. Однако существующие методы определения пористости бетона позволяют судить о структуре пор только в затвердевшем бетоне. В свежеуложенном бетоне возможно подсчитать лишь общее содержание воздуха.

Нами сделана попытка оценить влияние различного вида поверхностно-активных веществ на содержание воздушных пор в свежеуложенном бетоне и провести сравнительную оценку разных методов определения пористости свежеуложенного и затвердевшего бетона.

Пористость бетона изменяли путем введения поверхностно-активных добавок: пластифицирующих (СДБ, ВРП-I), воздухововлекающих (СПД, СНВ) и комплексных (СДБ + СПД, СДБ + СНВ). Добавки вводили в бетонную смесь вместе с водой затворения [2].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В свежеуложенном бетоне определяли объемную массу, подвижность, содержание воздуха, распределение его по группам пор, принятых радиусов и расстояние между центрами размером $(50–500) \cdot 10^{-4}$ см.

Объем воздуха и распределение его по группам пор вычисляли по методике из [1].

Характеристики исследуемых бетонов позволяют определить, что введение в бетон пластифицирующих добавок ВРП-I и СДБ при неизменных В/Ц и осадке конуса позволяет уменьшить расход цемента на 30–50 кг/м^3.

Добавка ВРП-I позволяет получить более плотные бетоны с меньшим содержанием воздуха в свежеуложенном бетоне на 0,42 % по сравнению с бетоном

без добавок. Объем пор в третьей и четвертой группах размером (50–500) · 10^{-4} см уменьшается на 0,58 %, вследствие чего увеличивается расчетное расстояние между порами.

Добавка СДБ в количестве 0,2 % от массы цемента дополнительно обогащает воздухом свежеуложенный бетон на 0,15 % (по сравнению с бетоном без добавок). Хотя по содержанию воздуха бетон без добавок и с добавкой СДБ отличается незначительно, объем воздуха в порах третьей и четвертой групп увеличивается на 0,62 %.

Добавка СПД в количестве 0,015, 0,03, 0,05 % от массы цемента увеличивает содержание воздуха бетона с В/Ц = 0,4 на 0,93, 1,17, 3,0 % соответственно (по сравнению с бетоном без добавок). С увеличением добавки возрастает объем пор третьей и четвертой групп размером (50–500) · 10^{-4} см, оказывающих основное влияние на пористость бетона. С возрастанием объема пор уменьшаются расчетные расстояния между ними, т. е. толщина цементного камня между соседними воздушными порами.

Добавки в комплексе уменьшают расстояние между порами в свежеуложенном бетоне при снижении количества воздухововлекающих добавок по сравнению с бетонами, содержащими одну воздухововлекающую добавку. Анализ показывает, что при неизменном составе бетона содержание воздуха с воздухововлекающими добавками зависит от величины поверхностного натяжения жидкой фазы бетонной смеси. Снижение поверхностного натяжения вызывает увеличение объема воздуха. Так, содержанию воздуха в свежеуложенном бетоне с В/Ц = 0,5, составляющему 0,75, 4,34, 1,25, 3,28 %, соответствует поверхностное натяжение 7,3, 5,35, 5,2, 4,55 · 10^{-6} Дж/см^2 (для бетона без добавок и с 0,015, 0,05 и 0,1 % с СПД соответственно).

Сравнительный анализ расчетного расстояния между порами в свежеуложенном бетоне с фактическими расстояниями, подсчитанными по затвердевшему бетону, проводили на составах бетона, отличающихся содержанием воздуха. Главный объем воздуха в бетоне был получен путем введения воздухововлекающей добавки СПД в количестве 0,02 % от массы цемента и регулирования времени перемешивания и вибрирования бетонной смеси и амплитуды колебаний виброплощадки.

Из табл. 1 видно, что с увеличением количества вовлеченного воздуха объем пор радиусом от 50 до 500 · 10^{-4}см резко возрастает и, следовательно, уменьшается расчетное расстояние между ними. Так, свежеуложенные бетоны, содержащие 1,09, 2,64, 4,97 % воздуха, имеют расстояние между порами третьей и четвертой групп 0,1142, 0,0787, 0,0622 см соответственно.

Из бетонной смеси каждого состава (табл. 1) изготовляли два образца – куба с ребром размером в 10 см. Образцы пропаривали по режиму 2 + 3 + 6 + 2 ч при температуре 80 ^{o}С и хранили два месяца в воздушно-сухих условиях. Затем из них вырезали пластины (10х10х2 см), из которых готовили аншлифы. Срезы шлифовались и полировались в водной среде.

При определении содержания воздуха в затвердевшем бетоне оптическим методом воздушные полости размером более 1 мм в результаты расчетов не включались.

Таблица 1. Характеристика пропаренного и свежеуложенного бетона на портландцементе

Составы	Состав бетона по массе; расход цемента, кг	Добавка, % от массы цемента	Содержание воздуха*, $см^3/д$	Объем воздуха в литре бетона, $см^3$, в порах радиусом (см) · 10^{-4}				Расчетное расстояние между центрами пор, см	Прочность бетона через 28 суток после пропаривания
				0,1–1	1–50	50–200	200–500		
1	I:I. 62:3,24:0,55 Ц = 370	б/д	7,9	3,22	0,47	1,4	2,79	0,133	31,8
2	I:I. 97:4,03:0,58 Ц = 320	СПД 0,02 %	10,9**	4,41	0,66	1,95	3,88	0,1142	27,8
3	I:I. 97:4,03:0,58 Ц = 320	СПД 0,02 %	26,4**	6,49	2,01	5,96	11,92	0,0787	22,3
4	I:I. 97:4,03:0,58 Ц = 320	СПД 0,02 %	49,7**	9,41	4,07	12,10	24,12	0,0622	22,9

* Содержание воздуха определялось компрессионным методом.

** Содержание воздуха в бетоне с добавкой 0,02 % СПД менялось за счет изменения длительности перемешивания бетонной смеси и параметров ее уплотнения.

Для бетона каждого состава определяли общее содержание воздуха, удельную поверхность воздушных пузырьков и расстояние между воздушными порами. Затем подсчитывалось общее количество воздушных пор размером от $50x10^{-4}$ см и выше, их удельная поверхность, расстояние между ними и усредненный диаметр этих пор (табл. 2).

Таблица 2. Пористость затвердевшего бетона, определенная оптическим методом

№ составов*	Содержание воздуха V, %	Удельная поверхность пор a, $мм^{-1}$	Расстояние между порами $l_ф$	Содержание воздуха в порах размером $50 \cdot 10^{-4}$ см и выше V', %	Удельная поверхность пор размером $50 \cdot 10^{-4}$ см и выше a', $мм^{-1}$	Расстояние между порами размером $50 \cdot 10^{-4}$ см и выше $l_ф'$, мм	Усредненный диаметр пор $50 \cdot 10^{-4}$ и выше, мм
1	0,96	35,08	0,241	0,45	13,27	0,875	0,301
2	1,33	38,97	0,152	0,9	20,38	0,427	0,198
3	3,25	35,99	0,131	2,03	22,03	0,277	0,182
4	4,99	30,91	0,125	3,12	19,87	0,253	0,201

* Состав бетона приведен в табл. 1.

Сравнительные данные определения расчетного и фактического расстояния представлены в табл. 3.

Таблица 3. Расчетные и фактические расстояния между порами в свежеуложенном и пропаренном бетоне

Содержание воздуха в свежеуложенном бетоне, $см^3$/д *	**Расчетное расстояние между порами размером $50 \cdot 10^{-4}$ см в свежеуложенном бетоне, мм**	**Фактическое расстояние между порами размером $50 \cdot 10^{-4}$ см и выше в пропаренном бетоне, мм**	**Фактическое расстояние между порами размером $50 \cdot 10^{-4}$ см и выше с учетом усредненного диаметра в пропаренном бетоне, мм**
7,9	1,33	0,875	1,176
10,9	1,142	0,427	0,625
26,4	0,787	0,277	0,459
49,7	0,622	0,253	0,454

* Состав бетона приведен в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Анализ данных табл. 3 позволяет сделать вывод, что с увеличением объема вовлеченного воздуха фактические расстояния между порами уменьшаются, так как возрастает удельная поверхность пор.

Толщина цементного камня между соседними порами, которая определялась на затвердевшем бетоне, меньше рассчитанного расстояния между центрами пор радиусом от 50 до $500 \cdot 10^{-4}$ см в свежеуложенном бетоне на величину диаметра поры. Рассчитывая усредненный диаметр пор с радиусом $50 \cdot 10^{-4}$ см и выше и определяя расстояние между порами с учетом усредненного диаметра, видим, что разница между фактически определенным и расчетным расстоянием между порами уменьшается, но толщина цементного камня между порами остается меньше расчетной. Для рассмотренных составов бетонов фактическое расстояние между порами в пропаренном бетоне отличается от расчетного в свежеуложенном от 12 до 47 %, причем с увеличением объема вовлеченного воздуха наблюдается тенденция к увеличению разницы между расчетным и фактическим расстоянием между воздушными порами. Объяснить это можно, по-видимому, тем, что в результате гидратации цемента часть капилляров освобождается от воды затворения и появляется дополнительное количество воздушных пор, которые впоследствии частично заполняются продуктами гидратации. Поэтому объем воздушных пор в затвердевшем бетоне несколько выше, чем в свежеуложенном (за счет увеличения мелких пор, которых нет в свежеуложенном бетоне и которые в расчете не учитываются).

Параметры структурной пористости пропаренного бетона определяли также по кинетике его водонасыщения, которая дает возможность оценить пористость бетона по трем основным показателям:

интегральной пористости W_o;

среднего размера пор $\bar{\lambda}$;

однородности пор по размерам α.

Исследование проводили на кубах размером 7х7х7 см на составах бетона, приведенных в табл. 1. Дополнительно к оценке структурной пористости бетона проводили насыщение этих же образцов под вакуумом.

Характеристика исследованных бетонов по пористости была приведена выше (см. табл. 3). Результаты обработки кривой водонасыщения содержатся в табл. 4.

Таблица 4. Расчетные и фактические расстояния между порами в свежеуложенном и пропаренном бетоне

№ составов*	Водонасыщение, %		Параметры пористости			
	при атмосферном давлении	под вакуумом	$П_п$	W_o	$\bar{\lambda}_г$,	α
1	5,13	5,60	17	11,75	1,23	0,6
2	5,50	6,13	16	12,65	1,45	0,22
3	5,68	6,67	21	12,33	1,33	0,4
4	5,95	7,67	21	12,97	1,0	1,0

* Составы бетонов приведены в табл. 1.

Из табл. 4 видно, что объемное водонасыщение (или кажущаяся интегральная пористость) у бетона без добавок составляет 11,75 % от объема образца, а в бетоне с добавкой СПД изменяется от 12,33 до 12,97 % (в зависимости от объема воздуха в бетоне). Абсолютный объем наиболее крупных пор (1 градиент (градиент пористости – отрезок ординаты, предоставляющей группу пор определенного диапазона сечений)) составляет 4,81 % у бетона без добавок, а в бетонах с добавкой СПД, содержащих разное количество вовлеченного воздуха, абсолютный объем крупных пор изменяется от 4,27 до 5,27 % (в зависимости от количества замкнутых пор, не насыщающихся водой при атмосферном давлении).

Объем наиболее мелких пор (9 градиент) изменяется от 0,92 до 1,71 % от объема образца и составляет от 7,28 до 13,87 % от кажущейся пористости, возрастая с увеличением объема вовлеченного воздуха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пористая структура свежеуложенного и пропаренного бетонов зависит от вида и количества вводимых поверхностно-активных веществ. Наибольшее воздухововлечение достигается при введении в бетонную смесь воздухововлекающих и комплексных добавок.

С увеличением объема вовлеченного воздуха в свежеуложенном бетоне возрастает объем пор размером $(50–500) \cdot 10^{-4}$ см и уменьшаются расстояния между ними.

Наблюдается определенная взаимосвязь фактических расстояний между порами, замеренными в пропаренном бетоне, с расчетными, вычисленными в свежеуложенном бетоне, что дает возможность приблизительно оценивать структуру бетона на стадии подбора состава и формирования конструкций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добавки в бетон / под ред. В.С. Рамачандрана. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.
2. Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Гамалий Е.А. Модификаторы цементных бетонов и растворов (Технические характеристики и механизм действия). Челябинск, 2012. 211 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БАРКАЯ Темур Рауфович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: btrs@list.ru

ЦЫБИНА Раиса Захаровна – доцент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: zubina-rz@mail.ru

СКУДАЛОВ Павел Олегович – старший преподаватель кафедры конструкции и сооружения, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: p.s@live.ru

БРОВКИН Андрей Викторович – доцент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: kalinin_kb@inbox.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Баркая Т.Р., Цыбина Р.З., Бровкин А.В., Скудалов П.О. Влияние поверхностно-активных веществ на свойства свежеуложенного и затвердевшего бетона // Вестник Тверского государственного технического университета. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии. 2019. № 2 (2). С. 7–13.

EFFECT OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES ON PROPERTIES OF FRESHLY CONDITIONED AND SURFACED CONCRETE

T.R. Barkaya, R.Z. Tsybina, A.V. Brovkin, P.O. Skudalov
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. Numerous studies have established that frost resistance, water resistance and other properties of concrete depend on the size and nature of its porosity. However, existing methods for determining the porosity of concrete make it possible to judge the structure of pores only in hardened concrete. The additives in the complex reduce the distance between the pores in freshly laid concrete while reducing the amount of air-entraining additives in comparison with concretes containing one air-entraining additive.

Keywords: porosity, air entraining additives, fresh concrete, steamed concrete.

REFERENCES

1. Dobavki v beton [Additives in concrete: reference manual] / Ed. V.S. Ramachandran. M.: Stroiizdat, 1988. 575 p.

2. Kramar L.Ya., Trofimov B.Ya., Gamaliy E.A. Modifikatory cementnyh betonov i rastvorov (Tekhnicheskie harakteristiki i mekhanizm dejstviya) [Modifiers of cement concretes and mortars (Technical characteristics and mechanism of action)]. Tutorial. Chelyabinsk, 2012. 211 p.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

BARKAYA Temur Raufovich – PhD of engineering sciences, head of the department of structures and facilities, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, Russia, 170026. E-mail: btrs@list.ru

TSYBINA Raisa Zakharovna – associate professor of the department of structures and facilities, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, Russia, 170026. E-mail: zubina-rz@mail.ru
BROVKIN Andrey Viktorovich – associate professor of the department of structures and facilities, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, Russia, 170026. E-mail: kalinin_kb@inbox.ru
SKUDALOV Pavel Olegovich – senior lecturer of the Department of Structures and facilities, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, Russia, 170026. E-mail: p.s@live.ru

CITATION FOR AN ARTICLE
Barkaya T.R., Tsybina R.Z., Brovkin A.V., Skudalov P.O. Effect of surface-active substance on properties of freshly conditionen and surfaced concrete / // Vestnik of Tver state technical university. Ser.: Building. Electrical engineering and chemical technology. 2019. No. 2 (2). pp. 7–13.

УДК 666.97

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ ЦМИД-4 НА ВОДОРЕДУЦИРОВАНИЕ И КИНЕТИКУ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

В.В. Белов, М.А. Смирнов
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

Аннотация. В работе рассматриваются некоторые аспекты влияния добавки ЦМИД-4 на водоредуцирование и кинетику схватывания и твердения цементных систем. Пластично-вязкие свойства цементного теста изучались с помощью пенетрационного реометра ПРБ-2, разработанного на кафедре производства строительных изделий и конструкций ТвГТУ. Остальные свойства теста мелкозернистого и тяжелого бетона определялись по стандартным методикам. Установлено, что добавка ЦМИД-4 оказывает сильный пластифицирующий эффект на цементные системы. Наибольший рост водоредуцирования наблюдается при дозировке добавки 2 % от массы цемента, затем рост водоредуцирования замедляется. Добавка ЦМИД-4 рекомендуется для получения высокомарочных бетонов из подвижных смесей и в зависимости от дозировки и В/Ц с ускорением или замедлением твердения бетона в ранние сроки. При этом следует учитывать повышенные требования к точности дозирования воды и добавки.

Ключевые слова: цементные системы, добавка ЦМИД-4, физико-механические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, эффективность пластифицирующих добавок определяется не только величиной их пластифицирующего или водоредуцирующего действия на бетонную смесь, но и влиянием этих добавок на прочность бетона в нормативные сроки, а также на кинетику твердения бетона (особенно в ранние сроки) [1]. В данной работе были исследованы водоредуцирующий эффект суперпластификатора ЦМИД-4 и влияние его дозировки на кинетику твердения цемента и мелкозернистых бетонов, а также подобраны составы тяжелого бетона разных марок с указанной добавкой в условиях ЗАО «ТЖБИ-4» (г. Тверь).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Использовались следующие сырьевые материалы: цемент марки ПЦ 500 Д0 производства ЗАО «Осколцемент» средней активностью в возрасте 3 суток 20,3 МПа, насыпной плотностью 1190 кг/м^3, истинной плотностью 3110 кг/м^3, удельной поверхностью 266 м^2/кг и нормальной густотой цементного теста (26,5 %); песок с модулем крупности 2,78 (песок крупный), насыпной плотностью 1515 кг/м^3; щебень с насыпной плотностью 1366 кг/м^3, наибольшей крупностью (20 мм) и наименьшей (5 мм).

На первом этапе изучалось влияние дозировки добавки ЦМИД-4 на водопотребность, реологические свойства и кинетику схватывания цементного теста. Водопотребность определялась по нормальной густоте цементного теста на приборе Вика по ГОСТ 310.2.

Реологические свойства и кинетика схватывания цементного теста устанавливали с помощью метода погружения конуса на приборе ПРБ-2, разработанном на кафедре производства строительных изделий и конструкций ТвГТУ [2]. По результатам измерений глубины погружения конуса h, мм, в тесто под действием нагрузки Р, Н, вычисляли напряжение сдвига τ, кПа, по формуле

$$\tau = \frac{K \cdot P \cdot 1000}{h^2}.$$

В каждой лунке на поверхности образца измеряли две глубины погружения конуса при двух последовательно возрастающих нагрузках. После этого путем интерполяции на одну и ту же глубину погружения (5,5 мм) определяли реологическую характеристику цементного теста Θ, кПа, которая характеризовала его консистенцию. Измерением характеристики Θ через каждые 10–15 мин после затворения цемента водой в течение 2 ч изучали кинетику схватывания цементного теста без добавок и с добавкой ЦМИД-4.

На втором этапе изучалось влияние дозировки ЦМИД-4 на водоредуцирующий эффект мелкозернистого бетона. Исследования проводились на цементно-песчаных смесях состава 1:2. Такая пропорция была выбрана в связи с тем, что в бетонах средних марок вяжущее и мелкий заполнитель содержатся приблизительно в указанном соотношении. Эксперименты были проведены на смесях с различной подвижностью, которая оценивалась по расплыву конуса из смеси на встряхивающем столике. Значения расплыва конуса варьировались от 110 до 200 мм. Водоредуцирующий эффект при введении в смеси добавок оценивался по показателю водоредуцирования ВР [1], который рассчитывался по формуле

$$ВР = ((В/Ц_н - В/Ц_п)/В/Ц_н) \cdot 100\ \%,$$

где $В/Ц_н$ и $В/Ц_п$ – водоцементное отношение непластифицированной и пластифицированной смесей соответственно при их одинаковой подвижности (ПК = 150 мм).

Из указанных смесей формовались образцы мелкозернистого бетона в виде кубов с ребром 7 см. Наблюдая за ними, изучали влияние дозировки ЦМИД-4 на кинетику набора прочности мелкозернистого бетона в возрасте 1, 2, 3, 7, 14 и 28 суток.

На последнем этапе был выполнен подбор составов тяжелого бетона различных марок в диапазоне прочности 20–40 МПа с добавкой ЦМИД-4 с измерением кинетики набора прочности в указанные выше сроки твердения.

Влияние добавки ЦМИД-4 на водопотребность цементного теста показано на рис. 1. Из графика видно, что добавка ЦМИД-4 значительно уменьшает водопотребность цемента. Изучение кинетики схватывания цементного теста без добавок и с добавками

ЦМИД-4 при нормальной густоте теста показалио, что в этом случае при всех концентрациях добавки в диапазоне 2–6 % от массы цемента эта добавка ускоряет схватывание цемента. В то же время совсем по-другому добавка ЦМИД-4 проявляет себя при больших значениях В/Ц. Изучение кинетики схватывания цементного теста с добавками производилось при значениях В/Ц в диапазоне от 0,223 до 0,257.

Для характеристики кинетики схватывания использовали тангенс угла наклона зависимостей характеристики Θ от времени к горизонтальной оси, который был назван коэффициентом схватывания $К_с$. Большее значение этой характеристики соответствовало более быстрому схватыванию цементного теста.

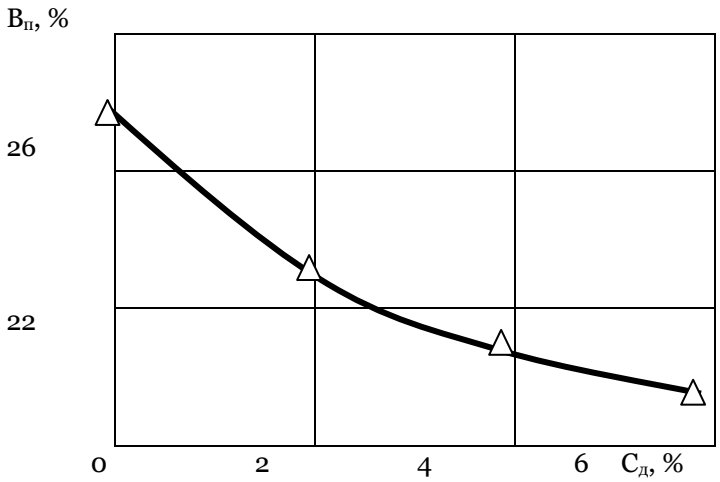


Рис. 1. Влияние концентрации добавки ЦМИД-4
на водопотребность цементного теста

На рис. 2 показано влияние концентрации добавки ЦМИД-4 на коэффициент схватывания цементного теста при разных значениях В/Ц. С увеличением концентрации добавки от 2 до 4 % схватывание теста замедляется, причем тем больше, чем больше В/Ц. При большей (чем 4 %) концентрации добавки схватывание вновь ускоряется.

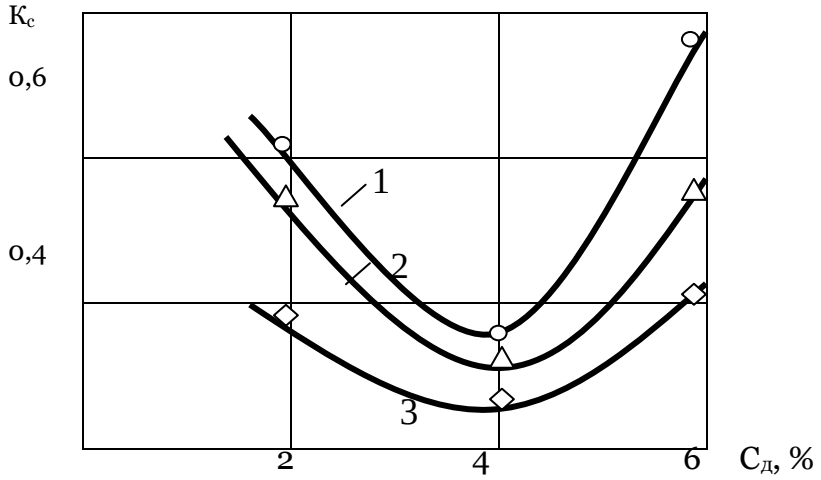


Рис. 2. Влияние добавки ЦМИД-4 на коэффициент схватывания цементного теста
при разных значениях В/Ц: 1 – 0,223; 2 – 0, 24; 3 – 0, 257

На рис. 3 приведены зависимости показателя водоредуцирования (ВР) мелкозернистой бетонной смеси от дозировки ЦМИД-4. Из графика видно, что добавка ЦМИД-4 также оказывает сильный пластифицирующий эффект на мелкозернистую бетонную смесь. Наибольший рост водоредуцирования наблюдается при дозировке добавки 2 % от массы цемента, затем рост водоредуцирования замедляется.

Исследование влияния дозировки ЦМИД-4 на кинетику набора прочности мелкозернистого бетона показывает, что введение добавки в целом повышает прочность бетона, однако не всегда обеспечивает ожидаемое повышение прочности во все сроки его испытаний.

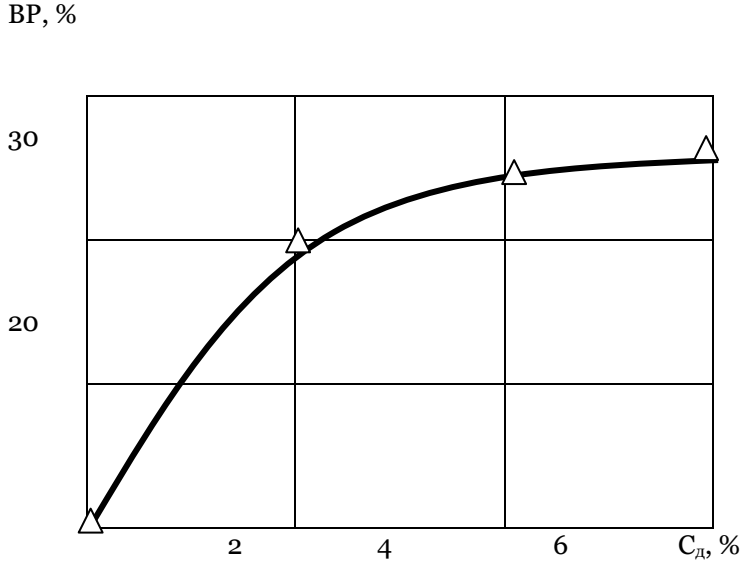


Рис. 3. Влияние добавки ЦМИД-4 на показатель водоредуцирования мелкозернистой бетонной смеси

Увеличение дозировки от 4 до 6 % приводит к замедлению схватывания цемента и уменьшению прочности бетона в ранние сроки. Наиболее заметно этот эффект проявляется с увеличением количества воды затворения (В/Ц). В поздние сроки твердения добавка ЦМИД-4 в количестве 2 % обеспечивает наибольшее повышение прочности бетона (особенно при больших В/Ц). Превышение дозировки 4 % не дает повышения прочности, а иногда даже ведет к ее уменьшению.

Отмеченный эффект действия добавки ЦМИД-4 на кинетику твердения цемента объясняется значительным блокированием при повышенных дозировках и значениях В/Ц процесса структурообразования цемента в ранние сроки.

Для расчетов составов тяжелого бетона был поставлен нелинейный трехфакторный планированный эксперимент типа $B–D_{13}$. Уровни варьирования факторов: В/Ц – от 0,37 до 0,57; расхода цемента Ц – от 251 до 377 кг; добавки ЦМИД-4 – от 2 до 6 %. По результатам планированного эксперимента были построены математические модели зависимостей прочности бетона в указанные сроки от перечисленных выше факторов, по которым были рассчитаны составы тяжелого бетона с марочной прочностью в диапазоне от 20 до 50 МПа и кинетика их твердения в ранние сроки. Подвижность соответствующих бетонных смесей при увеличении расхода воды и содержания добавки ЦМИД-4 увеличивается от марки П1 до П4. При этом было установлено, что бетонная смесь с добавкой ЦМИД-4 весьма чувствительна к балансу жидкости в системе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С учетом отмеченных эффектов действия добавка ЦМИД-4 рекомендуется для получения высокомарочных бетонов из подвижных смесей и в зависимости от дозировки и В/Ц с ускорением или замедлением твердения бетона в ранние сроки. При этом следует учитывать повышенные требования к точности дозирования воды и добавки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калашников В.И., Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Коровкин М.О., Кочерина Н.Г., Михеева В.Г. Влияние суперпластификатора на твердение цемента // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. 2001. № 12. С. 28–29.
2. Берней И.И., Белов В.В., Сафонов А.А. Пенетрационный реометр для исследования и контроля реологических свойств мелкозернистых дисперсных систем // *Ускорение научно-технического прогресса в промышленности строительных материалов и строительной индустрии*: тезисы докладов всесоюзной конференции. Белгород: БТИСМ, 1987. С. 23.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БЕЛОВ Владимир Владимирович – советник РААСН, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22. E-mail: vladim-bel@yandex.ru
СМИРНОВ Матвей Александрович – кандидат технических наук доцент кафедры производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22. E-mail: matiu.sm@yandex.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Белов В.В., Смирнов М.А. Влияние химической добавки ЦМИД-4 на водоредуцирование и кинетику твердения цементных систем // Вестник Тверского государственного технического университета. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии. 2019. № 2 (2). С. 13–18.

INFLUENCE OF CHEMICAL TSMID-4 ADDITIVE ON WATER REDUCTION AND KINETICS OF CONCRETING OF CEMENT SYSTEMS

V.V. Belov, M.A. Smirnov
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. In work some aspects of influence of TsMID-4 additive on water reduction and a kinetics of setting and concreting of cement systems are considered. Ductile and viscous properties of the cement test were studied by means of a penetration rheometer of PRB-2 developed at department of production of building products and structures of TvSTU. Other properties of the test, fine and heavy concrete were determined by standard techniques. It is established that TsMID-4 additive renders the strong plasticizing effect on cement systems. The largest growth of water reduction is observed at a dosage of additive of 2 % of the mass of cement, then body height of water reduction slows down. TsMID-4 additive is recommended for receiving high-branded concrete from the mobile mixes and depending on a dosage and V/Ts

with acceleration or delay of concreting of concrete in early terms. At the same time it is necessary to consider increased requirements to accuracy of dispensing of water and additive.

Keywords: cement systems, TsMID-4 additive, physicomechanical properties.

REFERENCES

1. Kalashnikov V.I., Bazhenov Yu.M., Demyanova V.S., Korovkin M.O., Kocherina N.G., Mikheeva V.G. The effect of superplasticizer on cement hardening // *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tekhnologii XXI veka*. N. 12. 2001. pp. 28–29.
2. Berney I.I., Belov V.V., Safonov A.A. Penetration rheometer for research and monitoring of the rheological properties of fine-grained dispersed systems // *Acceleration of scientific and technical progress in the building materials industry and the construction industry*. Belgorod: BTISM, 1987. pp. 23.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

BELOV Vladimir Vladimirovich – doctor of engineering, professor, adviser of the Russian academy of architecture and building sciences, head of chair of building products and structures manufacture, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: vladim-bel@yandex.ru
SMIRNOV Matvey Aleksandrovich – candidate of engineering, associate professor, department of production of building materials and structures, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: matiu.sm@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Belov V.V., Smirnov M.A. Influence of chemical additive CMID-4 on water reduction and kinetics of concreting of cement systems // Vestnik of Tver state technical university. Ser.: Building. Electrical engineering and chemical technology. 2019. No. 2 (2). pp. 13–18.

УДК 69.003.13

СОПОСТАВЛЕНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ МЕТОДИК РАСЧЕТА ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПО КОЭФФИЦИЕНТУ ЗАПАСА И МАТЕРИАЛОЕМКОСТИ РЕШЕНИЙ

А.В. Крутских[1], Т.Р. Баркая[2], А.В. Гавриленко[2], Р.З. Цыбина[2]
[1]АО СФ «ТВЕРЬАГРОСТРОЙ» (г. Тверь)
[2]Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

Аннотация. В статье приводится краткая информация о подходах к определению характеристик материалов для железобетонных конструкций, принятых в нормативных документах РФ, США и ЕС. Рассмотрены различия в коэффициентах надежности по материалам и по нагрузкам. Проведен расчет железобетонного каркаса в программном вычислительном комплексе Robot Structures с целью выявления фактических расходов бетона и арматуры на балки и колонны для дальнейшего сопоставления материалоемкости проектных решений.

Ключевые слова: коэффициент надежности, материалоемкость, нормативный документ, Robot Structural Analysis.

ВВЕДЕНИЕ

Сложившиеся в развитых странах – Российской Федерации (РФ), США, участниках Европейского союза (ЕС) – традиции и основы проектирования имеют ряд общих черт. В различные исторические периоды экспериментальные и теоретические результаты, полученные учеными данных стран, взаимно и плодотворно влияли на развитие нормативов по расчету железобетонных конструкций. В ряде случаев в нормативных документах указанных стран имеются различия, например, в заложенных коэффициентах надежности по материалам и нагрузкам. Существенны и различия при назначении нормативных характеристик материалов, используемых для железобетонных конструкций. При этом во всех развитых странах принятые и используемые нормативно-технические документы обеспечивают требуемый уровень надежности и долговечности, что подтверждается успешным многолетним опытом эксплуатации зданий.

В условиях глобального рынка проектирование и возведение зданий и сооружений зачастую выполняются силами крупных интернациональных компаний, при этом актуальными становятся вопросы соответствия проектных решений требованиям норм той страны, в которой здание будет возводиться и в дальнейшем эксплуатироваться. Возникает также проблема оценки экономичности принятого проектного решения, которая волнует заказчика, заинтересованного в сбережении материалов и средств. Особенно важное значение данные вопросы принимают в странах, где собственная нормативно-техническая база еще недостаточно развита или отсутствует.

Знание о закладываемых той или иной расчетной методикой коэффициентах запаса может рассматриваться как инструмент для определения резервов несущей способности и жесткости конструкций, выполненных по нормам одних стран, но эксплуатируемых в условиях действия других нормативных документов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Параметры материалов, подход к назначению величин нагрузок и воздействий и величин коэффициентов надежности рассмотрим на примере нормативных документов РФ (СНиП 52-101-2003), ЕС (Франции, нормы BAEL-91) и США (ACI 318-83).

В отечественных нормативах вводится понятие класса бетона по прочности на осевое сжатие В, который определяется при испытании образцов-кубов (см. ГОСТ 10180-2012). В расчетах железобетонных конструкций используется призменная прочность бетона R_{bn}, принимаемая $R_{bn} \approx 0{,}72–0{,}76B$.

Нормы США (см. ACI 318-83) фиксируют специфическую прочность бетона по результатам испытания цилиндрических образцов размером 150×300 мм, которая вводится в расчет как нормативная прочность на сжатие. Класс бетона не устанавливается [1].

В нормах Франции (см. BAEL-91) характеристическая прочность бетона определяется на основании испытания цилиндров размером 160×320 мм. Нормы BAEL не содержат понятия класса бетона и связывают прочность бетона с количеством и классом цемента [2].

Во всех нормах учитывается снижение прочности бетона на сжатие при длительном приложении нагрузок. Коэффициент, отражающий этот фактор, в РФ принимается в пределах 1–0,9, а в нормативах других стран оказывается равным 0,85.

Нормативное сопротивление арматурных сталей R_{sn} в нормах России или характеристическая их прочность в нормах других стран устанавливается с учетом статистической изменчивости прочности и принимается равным наименьшему

контролируемому значению физического или условного предела текучести. Доверительная вероятность нормативного сопротивления, согласно всем рассмотренным нормам, должна быть не ниже 0,95.

В рассматриваемых нормативных документах нагрузки и воздействия, как правило, подразделяются на три основные группы: постоянные, временные и особые. В нормах России временные нагрузки дополнительно делятся на кратковременные и длительные (см. СП 20.13330.2011). Нормативы США предлагают более детальную классификацию нагрузок: постоянные; переменные (полезные); нагрузки от действия ветра; сейсмические воздействия; давление грунта; давление жидкости; суммарные деформационные воздействия (изменение температуры, осадки опор, усадка и ползучесть бетона).

Коэффициенты надежности по материалам и нагрузкам, устанавливаемые нормативами различных стран, а также общие коэффициенты надежности сведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что в России коэффициенты надежности по материалам и по нагрузкам (а следовательно, и общий коэффициент надежности) оказываются ниже, чем по нормам других стран. Следует отметить и более гибкую систему назначения коэффициентов, что, с одной стороны, позволяет лучше учесть степень изменчивости тех или иных факторов и спроектировать конструкции с меньшим расходом материалов, а с другой – повышает требования к качеству изготовления конструкций и выполнения строительных работ.

Таблица 1. Коэффициенты надежности по нагрузкам и материалам

Коэффициент	**Значение по нормам в**		
	РФ	**США**	**Франции**
Для постоянных нагрузок, γ_g	1,1–1,3	1,4	1,35
временных нагрузок, γ_q	1,2–1,4	1,7	1,5
бетона, γ_b	1,3	1,0	1,5
арматуры, γ_S	1,05–1,2	1,0	1,15
Общий для бетона, $\gamma_b \times \gamma_g$	1,56	1,96–2,38	2,02
Общий для бетона, $\gamma_b \times \gamma_q$	1,69		2,25
Общий для арматуры, $\gamma_S \times \gamma_g$	1,32	1,54–1,87	1,55
Общий для арматуры, $\gamma_S \times \gamma_q$	1,43		1,72

С целью определения фактической материалоемкости проектных решений, получаемых при проектировании железобетонных конструкций по нормам тех или иных стран, был произведен расчет несущего железобетонного каркаса здания в программном комплексе Robot Structures [3].

Общий вид расчетной схемы каркаса, а также расположение рассматриваемого в анализе этажа приведены на рисунке.

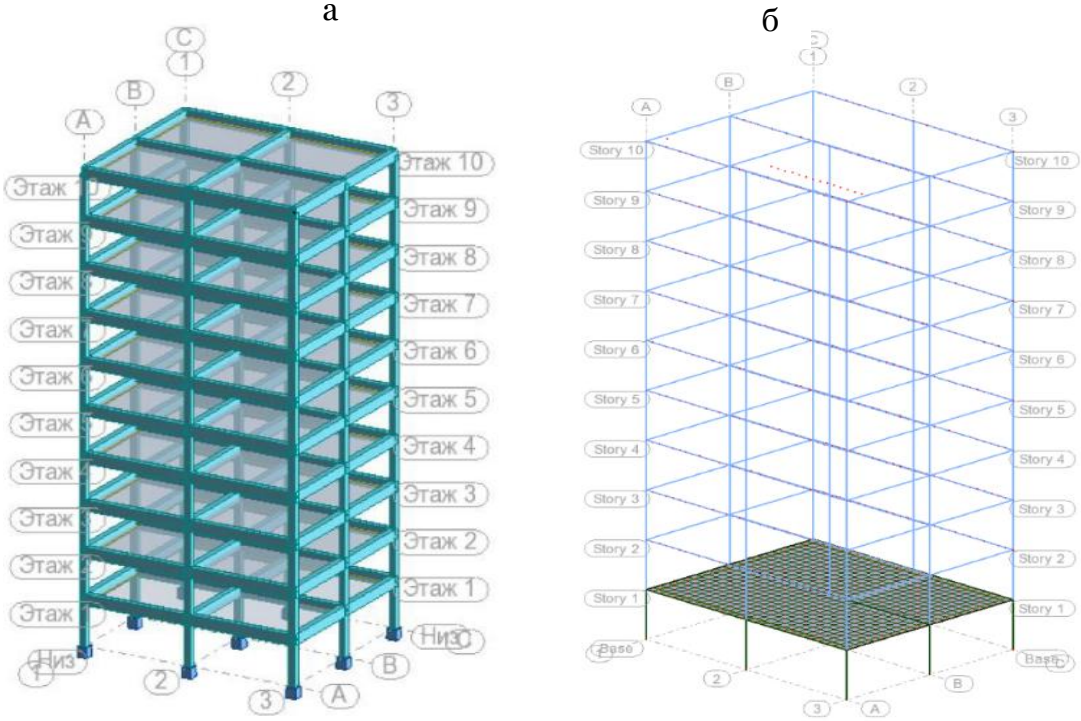
Геометрические параметры каркаса были приняты следующими: шаг колонн в поперечном направлении – 7,2 м; шаг колонн в продольном направлении – 6 м; высота этажа – 3 м; количество пролетов в продольном и поперечном направлении – 2; число этажей – 10.

Приложенные к схеме нагрузки и соответствующие коэффициенты надежности по нагрузкам сведены в табл. 2.

Таблица 2. Нагрузки и коэффициенты надежности

Наименование нагрузки, тип	**Единицы измерения**	**Нормативное значение**	**Коэффициент надежности по нормам**		
			РФ	**США**	**ЕС**
Конструкция пола, постоянная	кг/м^2	150	1,3	1,2	1,35
Конструкция стен, постоянная	кг/м	600	1,3	1,2	1,35
Эксплуатационная, временная длительная	кг/м^2	250	1,2	1,7	1,5
Снег, кратковременная		240	1,4	1,6	1,5
Ветер, кратковременная		23	1,4	1,6	1,5

а б



Расчетная схема железобетонного каркаса: а – общий вид; б – рассматриваемый этаж

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате расчета для ряда колонн и балок были подобраны требуемые размеры сечений и необходимое количество арматуры, при которых обеспечиваются прочность и жесткость соответствующих конструкций.

Результаты расчета балок и колонн сведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты расчета балок и колонн

Нормы	Сечение, см	Группа	Прочность бетона, кг/см^2	Продольная арматура, кг/см^2	Поперечная арматура, кг/см^2	Усилия FZ(T)	Вес продольной арматуры, кг	Вес поперечной арматуры, кг
Результаты расчета балок								
АСИ -83	40,70	крайняя	235,75	4218,28	2812,28	20,31	100,7	45,36
			200,08				100,8	
		средняя	235,75			30,05	108,7	
			200,08				108,8	
СНиП 52-101-2005		крайняя	224,34	3712,96	2855,21	17,05	42,49	35,6
			198,84				43,03	35,07
		средняя	224,34			26,79	54,08	36,34
			198,84					
ЕКБ	50,70	крайняя	235,75	4015,42	2900	19,58	64,68	28,28
			203,94				66,54	
		средняя	235,75			38,22	73,57	49,73
			203,94				82,08	
Результаты расчета колонн								
АСИ -83	40,40	крайняя	235,75	4218,28	2812,28	268,59	133,68	7,47
			200,08			268,59	160,43	9,78
	65,40	средняя	235,75			637,26	459,83	20,72
	40,40		200,08				536,47	
СНиП 52-101-2005	40,40	крайняя	224,34	3712,96	2855,21	192,86	17,84	11,45
			198,84				22,14	16,5
		средняя	224,34			503,89	194,65	22,62
	50,40		198,84				160,5	34,23
ЕКБ	40,40	крайняя	235,75	4015,42	2900	271,03	42,41	3,98
			203,94				74,23	8,06
	75,40	средняя	235,75			736,89	258,88	19,07
			203,94				296,73	20,8

Анализируя табл. 3, можно заключить, что результаты расчета по нормам РФ (см. СНиП 52-01-2003) оказываются наиболее экономичными по расходу материалов.

Расход продольной арматуры для балок при расчете по нормам США оказывается примерно в 2 раза больше, чем при расчете по нормам РФ. Расчет по нормам ЕКБ

потребовал увеличения сечения балок. Несмотря на это, требуемое количество продольной арматуры оказалось выше, чем необходимое при расчетах по нормам РФ.

Количество поперечной арматуры в балках, определенное при расчете по нормам США, больше примерно на 25 % по сравнению с количеством арматуры, установленным расчетом по нормам РФ. Количество поперечной арматуры по нормам ЕКБ получилось более значений, определенных по нормам и РФ, и США.

При расчете средних колонн по нормам ЕС также потребовалось существенное увеличение их поперечного сечения. При этом расход продольной арматуры все же получился приблизительно на 33 % выше, чем при расчете по нормам РФ. Стоит заметить существенное снижение количества поперечной арматуры при расчете крайней колонны по нормам ЕКБ (по сравнению с количеством арматуры по нормам РФ и США).

Интерес вызывает семикратное превышение количества необходимой продольной арматуры при расчете крайней колонны по нормам США относительно норм РФ. В то же время в данном случае нормы ЕС дают намного более близкий к нормам РФ результат, чем полученный при расчете балок.

В ряде случаев отличия по количеству поперечного армирования вполне можно объяснить выявленными ранее различиями в коэффициентах запаса, предписываемых той или иной расчетной методикой. Существенные же перерасходы арматуры могут быть вызваны более высокими в нормах тех или иных стран требованиями по минимальному армированию сечения и конструктивными предписаниями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отечественные нормы оказываются наиболее экономичными с точки зрения расхода материалов для обеспечения несущей способности и жесткости железобетонной конструкции. При этом кажущиеся малыми по сравнению с расчетными нормами других стран коэффициенты запаса и коэффициенты армирования, тем не менее, обеспечивают требуемый уровень надежности и долговечности, что подтверждается успешной многолетней эксплуатацией конструкций, запроектированных с применением норм РФ.

Однако ввиду все более широкого распространения в России монолитного домостроения, нашей стране, возможно, стоит пересмотреть в сторону увеличения некоторые коэффициенты надежности, поскольку при изготовлении конструкций непосредственно на строительной площадке гораздо труднее обеспечить и проверить качество выполнения арматурных и бетонных работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ACI Committee 340. Design handbook: in accordance with the strength design method of ACI 318-83, American Concrete Institute, 1984.
2. Regles B.A.E.L.-83. Regles techniques de conception et de calcul des ouvrages et constructions cn beton arme suivant la methode des etats-limites. Paris: Evrolles, 1985.
3. Аль Хусейн С.А. Сопоставительный анализ методик расчета железобетонных конструкций по российским и зарубежным нормам: дис. … маг. Тверь, 2016. 202 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КРУТСКИХ Андрей Викторович – начальник производственного отдела АО СФ «ТВЕРЬАГРОСТРОЙ», 170000, Россия, г. Тверь, пр. Чайковского, д. 19а. E-mail: mister.krutskih@mail.ru

БАРКАЯ Темур Рауфович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: btrs@list.ru
ГАВРИЛЕНКО Алексей Владимирович – ассистент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: gawaw@mail.ru
ЦЫБИНА Раиса Захаровна – доцент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: zubina-rz@mail.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА
Крутских А.В., Баркая Т.Р., Гавриленко А.В., Цыбина Р.З. Сопоставление отечественных и зарубежных методик расчета железобетонных конструкций по коэффициенту запаса и материалоемкости решений // Вестник Тверского государственного технического университета. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии. 2019. № 2 (2). С. 18–25.

COMPARISON OF SAFETY FACTORS AND MATERIAL CONSUMPTION IN DOMESTIC AND FOREIGN METHODS OF REINFORCED CONCRETE STRUCTURES CALCULATIONS

A.V. Krutskih[1], T.R. Barkaya[2], A.V. Gavrilenko[2], R.Z. Tsybina[2]
[1]Joint-stock company construction company «TVERAGROSTROY» (Tver)
[2]Tver State Technical University (Tver)

Abstract. There is short information about general principles of determination materials characteristics in concrete construction codes of Russia, USA and Europe in this paper. Difference between safety factors both materials and loads in these codes are given as well. Reinforced concrete frame was calculated in Robot Structural Analysis. Amounts of reinforcing steel and concrete were determined. Then comparison of material consumption was made with purpose to detect more economically efficient construction code.

Keywords: safety factor, material consumption, construction code, Robot Structural Analysis.

REFERENCES

1. ACI Committee 340. Design handbook: in accordance with the strength design method of ACI 318-83. American Concrete Institute. 1984.
2. Regles B.A.E.L.-83. Regles techniques de conception et de calcul des ouvrages et constructions cn beton arme suivant la methode des etats-limites. Paris, Evrolles. 1985. (In French).
3. Al Hussein S.A. Comparative analysis of reinforced concrete construction calculation methods in domestic and foreign construction codes. Diss. Tver. 2016. 202 p. (In Russian).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

KRUTSKIH Andrey Viktorovich – Joint-stock company construction company «TVERAGROSTROY», 19a, Tchaikovsky Avenue, Tver, 170000, Russia. E-mail: mister.krutskih@mail.ru

BARKAYA Temur Raufovich – PhD of engineering sciences, head of the department of structures and facilities, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: btrs@list.ru

GAVRILENKO Alexey Vladimirovich – assistant of the department of structures and facilities, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: gawaw@mail.ru

TSYBINA Raisa Zakharovna – associate professor of the department of structures and facilities, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: zubina-rz@mail.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Krutskih A.V., Barkaya T. R., Gavrilenko A.V., Tsybina R.Z. Comparison of safety factors and material consumption in domestic and foreign methods of reinforced concrete structures calculations // Vestnik of Tver state technical university. Ser.: Building. Electrical engineering and chemical technology. 2019. No. 2 (2). pp. 18–25.

УДК 69.04

АНАЛИЗ ДЕФОРМАЦИЙ В СЛУЧАЙНО-НЕОДНОРОДНОМ ЦИЛИНДРЕ

И.А. Потехин

Костромская государственная сельскохозяйственная академия
(пос. Караваево, Костромская область)

Аннотация. В статье представлена общая методика определения возможных отклонений напряженно-деформированного состояния от среднестатистических значений, полученных по изотропной модели конструкции. Данный подход апробирован на примере расчета толстостенного цилиндра, находящегося в условиях плоского деформированного состояния.

Ключевые слова: механика неоднородного тела, толстостенный цилиндр, случайность, анализ деформаций.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, используемые в строительстве материалы имеют разное строение, например древесина и материалы на ее основе; бетон, полученный на базе различных вяжущих веществ (цемента [1], полимерных смол [2] и др.). Все они имеют сложное и неоднородное строение, что приводит к неравномерному распределению деформационных и прочностных свойств в теле конструкции. Особенно ярко эта особенность проявляется в статически неопределимых системах, в которых опорные реакции напрямую зависят от распределения деформационных свойств материала и жесткости отдельных элементов системы. В данной статье предлагается вариант решения вопроса о том, каким образом можно сделать более определенным распределение деформаций в теле конструкции, имеющей случайное распределение деформационных характеристик, при помощи методов механики неоднородного тела.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Рассмотрим толстостенный цилиндр, находящийся в условиях плоского деформированного состояния. Осевые деформации равны нулю [3]:

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E}\left(\sigma_z - \nu\left(\sigma_r + \sigma_\theta\right)\right) = 0,$$

где E – модуль упругости материала; ν – коэффициент Пуассона; σ_r, σ_θ, σ_z – нормальные напряжения по направлениям r, θ и z соответственно.

Цилиндр нагружен внутренним p_a и внешним давлением p_b, имеет внутренний радиус, равный a, и наружный радиус b (рис. 1).

Для решения задачи о распределении напряжений в толстостенном цилиндре воспользуемся дифференциальным уравнением второго порядка, приведенным в [3]:

$$\sigma_r'' + \left(\frac{3}{r} - \frac{E'}{E}\right)\sigma_r' - \frac{k}{r}\cdot\frac{E'}{E}\sigma_r = 0,$$

где $k = (1 - 2\nu) / (1 - \nu)$; r – значение ординаты по оси r.

Чтобы определить распределение кольцевых нормальных напряжений σ_θ возьмем уравнение равновесия:

$$\sigma_r' + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} = 0.$$

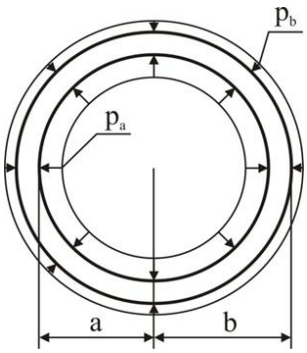


Рис. 1. Расчетная схема толстостенного цилиндра

Как уже было сказано выше, на деформационные характеристики некоторых материалов даже одного класса существенно влияет внутренняя структура материала, поэтому для моделирования таких отклонений значения модуля упругости воспользуемся выражением

$$E = E_0\left(1 + \Delta\left(1 - 2\cdot rand\right)\right),$$

где E_0 – среднестатистическое значение модуля упругости для конечной выборки образцов материала одного класса; Δ – максимальное значение относительного отклонения модуля упругости от среднестатистического значения; $rand$ – случайная величина, изменяющаяся в пределах от 0 до 1.

В рамках нашего исследования будем считать значение коэффициента Пуассона постоянным.

Для упрощения решения стенку цилиндра разбиваем на m равных частей. В каждой граничной точке, используя выражение, приведенное выше (для моделирования отклонений значений модуля упругости), определяем значение модуля упругости. В промежутке между границами слоев величина модуля упругости задается выражением вида

$$E^{(i)} = E_i \left(\frac{r}{r_i} \right)^{\gamma_i},$$

где E_i – значение модуля упругости в начале слоя; r_i – значение радиуса в начале слоя; γ_i – коэффициент, вычисляемый для каждого слоя по выражению

$$\gamma_i = \ln\left(\frac{E_{i+1}}{E_i} \right) \Big/ \ln\left(\frac{r_{i+1}}{r_i} \right),$$

где E_{i+1} – значение модуля упругости в конце слоя; r_{i+1} – значение радиуса в конце слоя.

Для соблюдения непрерывности напряженно-деформированного состояния на границах слоев используем условия:

$$\begin{cases} \sigma_r^i = \sigma_r^{i+1} ; \\ \varepsilon_\theta^i = \varepsilon_\theta^{i+1} , \end{cases}$$

где σ_r^i, σ_r^{i+1} – значение радиального напряжения в конце i-го слоя и начале $(i+1)$ соответственно; ε_θ^i, ε_θ^{i+1} – значение кольцевых деформаций в конце i-го слоя и начале $(i+1)$ соответственно.

Значение кольцевых деформаций определяем из выражения

$$\varepsilon_\theta = \frac{1-\nu^2}{E} \left(\sigma_\theta - \frac{\nu}{1-\nu} \sigma_r \right).$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ представленной выше модели был выполнен при следующих численных значениях: a = 1,0 м, b = 1,2 м, p_a = 2,0 МПа, p_b = 1,0 МПа, $E_0 = 2 \cdot 10^5$ МПа, ν = 0,2; число слоев по толщине стенки m = 20. Величина отклонения модуля упругости Δ задавалась для трех значений: 0,05 (5 %), 0,1 (10 %) и 0,15 (15 %). Для каждого из трех возможных отклонений было проведено 10 000 циклов расчета. Алгоритм расчета реализован на языке программирования Python. По результатам расчета получены распределения напряжений в теле цилиндра с учетом возможных отклонений (рис. 2).

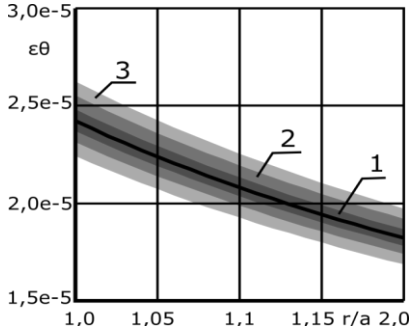


Рис. 2. Распределение кольцевых деформаций в цилиндре:
1 – при отклонении 5 %; 2 – 10 %; 3 – 15 %

Для кольцевых деформаций ε_θ также получены численные значения отклонений в долях от среднего значения (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализировав полученные распределения кольцевых деформаций, можно сделать вывод, что зависимость отклонения модуля упругости и кольцевой деформации прямая и примерно одинаковая по толщине стенки при каждом из рассмотренных значений.

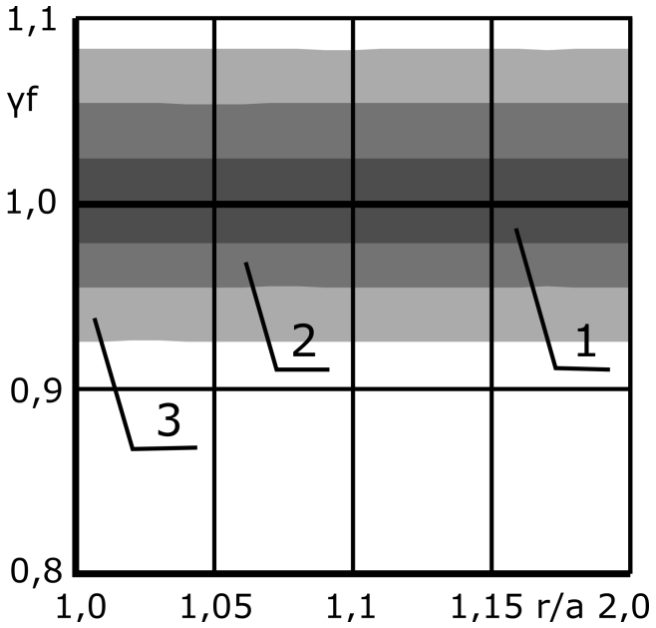


Рис. 3. Значения отклонений для напряжения ε_θ:
1 – для 5 %; 2 – 10 %; 3 – 15 %

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. М., 1998. 768 с.
2. Патуроев В.В. Полимербетоны. М., 1987. 268 с.
3. Андреев В.И., Потехин И.А. Оптимизация по прочности толстостенных оболочек. М., 2011. 86 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПОТЕХИН Иван Александрович – кандидат технических наук доцент кафедры строительных конструкций, ФГБОУ ВО «Костромская ГСХА», 156530, Костромская область, Костромской район, пос. Караваево, Караваевская с/а, Учебный городок, д. 34. E-mail: iv.potehin2011@yandex.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Потехин И.А. Анализ деформаций в случайно-неоднородном цилиндре // Вестник Тверского государственного технического университета. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии. 2019. № 2 (2). С. 25–29.

ANALYSIS OF DEFORMATIONS IN A RANDOMLY INHOMOGENEOUS CYLINDER

I.F. Potekhin
Kostroma State Agricultural Academy
(Karavajevo, Kostroma region)

Abstract. The article presents a general method for determining possible deviations of the stress-strain state from the average statistical values obtained using the isotropic model of the structure. This approach has been tested by the example of calculating a thick-walled cylinder that is in a plane deformed condition.

Keywords: inhomogeneous body mechanics, thick-walled cylinder, randomness, strain analysis.

REFERENCES

1. Batrakov V.G. Modifitsirovannyye betony. Teoriya i praktika. [Modified concretes. Theory and practice]. M., 1998. 768 p.
2. Paturoev V.V. Polimerbetony [Polymer concrete]. M., 1987. 268 p.
3. Andreev V.I., Potekhin I.A. Optimizatsiya po prochnosti tolstostennykh obolochek [Optimization of the strength of thick-walled shells]. M., 2011. 86 p.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

POTEKHIN Ivan Aleksandrovich – PhD of engineering sciences, the associate professor of department of Building construction. Federal state budgetary educational institution of higher education «Kostroma state agricultural academy», 34, Karavajevo, Kostroma region, 156530, Russia. E-mail: iv.potehin2011@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Potekhin I.F. Analysis of deformations in a randomly inhomogeneous cylinder // Vestnik of Tver state technical university. Ser.: Building. Electrical engineering and chemical technology. 2019. No. 2 (2). pp. 25–29.

УДК 666.9.03

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ГРАНУЛОМЕТРИИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

Г.С. Славчева, А.И. Ибряева
Воронежский государственный технический университет
(г. Воронеж)

Аннотация. Представлены результаты экспериментальных исследований реологического поведения модельных цементных систем как матриц смесей для 3D-печати. В экспериментах использованы два типа сдавливающих тестов, реализуемых с постоянной скоростью деформирования и нагружения. По результатам исследований установлено влияние гранулометрии и концентрации карбонатных наполнителей на критериальные значения реологических характеристик цементных систем, характеризующие их способность к экструзии и формоустойчивость при действии возрастающих сжимающих напряжений в процессе печати.

Ключевые слова: строительная 3D-печать, цементные смеси, реологические характеристики, экструдируемость, формоустойчивость.

ВВЕДЕНИЕ

В ряду задач, которые необходимо решить для реализации потенциальных возможностей строительной 3D-печати, одной из ключевых является создание номенклатуры смесей. Проблема состоит в необходимости создания смесей по характеристикам вязкости, пластичности, формоустойчивости при послойной укладке, скорости твердения и прочности, адаптированных к параметрам 3D-печати. Необходима также оптимизация составов смесей по критериальным свойствам в соответствии с функциональным назначением композитов на их основе.

Отметим, что по проблемам регулирования составов смесей накоплен большой массив экспериментальной информации [1–7]. В результате получена и апробирована достаточно большая номенклатура смесей. Полученные смеси характеризуются многокомпонентностью, в их составах одновременно используются суперпластификаторы, модификаторы вязкости, регуляторы структурообразования, наполнители и заполнители различного химико-минералогического состава и дисперсности. Однако однозначно не выявлено влияние свойств и концентрации используемых компонентов смесей на их реологическое поведение в условиях 3D-печати, что является препятствием для осознанного и направленного регулирования их составов.

В данной статье обсуждаются результаты исследований влияния гранулометрии и концентрации типичных наполнителей на реологическое поведение строительной смеси для 3D-печати.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В ходе исследования изучены цементные системы (табл. 1), в состав которых входят портландцемент (Ц), техническая вода (В), суперпластификатор на основе поликарбоксилатных эфиров (СП), два вида микронаполнителей (известняковая (ИМ) и доломитовая (ДМ) мука), сопоставимой дисперсности, но разной гранулометрии (табл. 2). Для изготовления образцов использовались смеси одинаковой консистенции, которая обеспечивалась путем регулирования В/Ц. Метод оценки реологических характеристик смесей базируется на результатах исследований N. Roussel и A. Perrot [8, 9]. В них установлено, что наиболее эффективным методом оценки вязкопластических свойств смесей являются испытания на сдавливание вязкопластичных образцов, которые позволяют моделировать поведение системы в процессе экструзии и послойной укладке при печати строительных объектов.

Таблица 1. Характеристика факторного пространства исследований

Обозначение системы	**Характеристика состава**		
	$\omega_{СП}$, % от массы цемента	**$\omega м_{Н}$, % от массы цемента**	**В/Ц**
Ц – В – СП (эталон)	0,2	–	0,24
Ц – В – СП – ИМ20	0,2	20	0,27
Ц – В – СП – ИМ40	0,4	40	0,29
Ц – В – СП – ДМ20	0,2	20	0,26
Ц – В – СП – ДМ40	0,4	40	0,28

Таблица 2. Характеристика сырьевых компонентов

Вид компонента	**Химический состав**	**Гранулометрический состав**	
		ω частиц, %	**d, нм**
CEM I 42.5 (ГОСТ 30515-2016)	Минералогический состав: C_3S – 62 %, C_2S – 13 %, C_3A– 7,5 %, C_4AF – 11,5 %	31,9	50000
		23	30000
		39	12000
		5,6	2000
СП – Sika®Visco Crete®20HE	Поликарбоксилатные эфиры	–	–
ИМ	$CaCO_3$ ~ 95 %	10	55000
		10	27000
		19,8	10000
		14,2	2000
		7,8	1000
ДМ	$MgCO_3$ ~ 75 %, $CaCO_3$ ~ 20 %	90	74600
		10	≤ 70000

В ранее проведенных исследованиях [10] нами уточнена методика проведения сдавливающих тестов и выявлены критериальные реологические характеристики смесей, определяющие их поведение в процессах 3D-печати. К ним отнесены следующие структурно-механические характеристики:

оценки пределов ползучести $K_i(I)$ и текучести $K_i(II)$, определяющие вязкопластическое поведение в процессе экструзии;

величина структурной прочности σ_0, характеризующей способность системы сопротивляться деформированию;

величины пластической прочности $\sigma_{пл}$ и пластических деформаций $\Delta_{пл}$, отражающих способность системы пластически деформироваться без разрушения, которые определяют формоустойчивость при послойной укладке.

При реализации эксперимента использовались свежеотформованные цилиндрические образцы цементного теста размером $R = h_0 = 25$ мм. Изготавливалось пять образцов, для которых сначала производилась визуальная оценка их способности сохранять форму при укладке друг на друга. Затем для проведения сдавливающих тестов каждый отдельный образец помещался между двумя гладкими пластинами, диаметр которых соответствовал размеру образца; испытания проводились с использованием системы INSTRON 5982.

Сдавливающие тесты производились для свежеотформованных образцов. Для оценки вязкопластических свойств тест проводился с постоянной скоростью деформирования 5 мм/с (согласно рекомендациям [8]). Полученные в процессе испытаний кривые «нагрузка P – перемещение Δ» интерпретировались в виде кривых зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R:

$$F_i^* = \frac{Ph_i}{\pi R^2}.$$

Для точек перегиба на данной кривой рассчитывалась величина K_i :

$$K_i(\frac{h}{R}) = \frac{\sqrt{3}}{2} F^* .$$

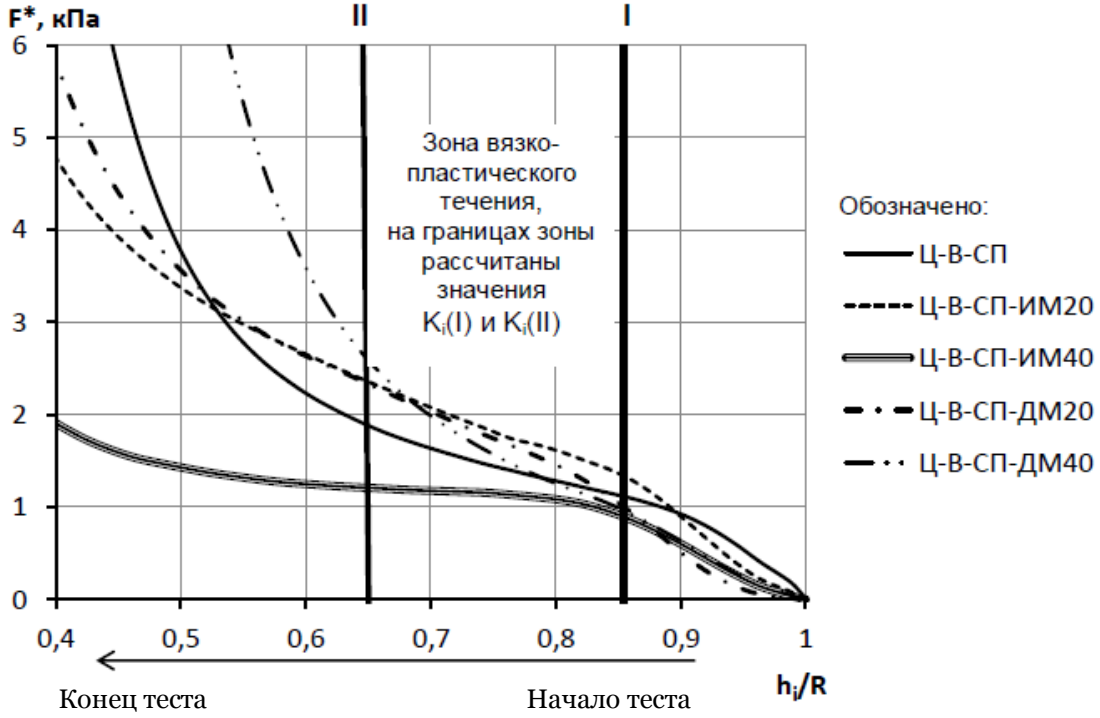
Для оценки формоустойчивости проводились испытания при постоянной скорости нагружения 0,5 Н/с, что соответствует средней скорости возрастания нагрузки при печати строительных объектов промышленно производимыми принтерами. Эксперимент проводился до разрушения образцов, в процессе испытания фиксировались кривые «нагрузка P – перемещение Δ» и «перемещение Δ – время t». Значение структурной прочности исследуемых систем рассчитывали в точках кривых, соответствующих началу деформирования σ_0, началу трещинообразования $\sigma_{пл}$ и разрушению $\sigma_{кр}$ по формуле

$$\sigma = \frac{P}{\pi R^2} .$$

Определялась нормированная величина пластических деформаций $\Delta_{пл}$ в момент начала трещинообразования как отношение величины перемещения Δ пластин в сдавливающем тесте к первоначальной высоте образца h_0.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате исследований установлено, что для всех цементных систем характерен сходный тип реологического поведения системы, характеризуемый наличием горизонтального участка на кривой $F^* = f(h_i/R)$ (рисунок).



Кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R: I – начало зоны вязкопластического течения с интенсивно разрушаемой структурой, II – начало зоны течения с полностью разрушенной структурой

При этом рациональные значения оценки предела ползучести, определяющего начало течения системы при приложении нагрузки, находятся в диапазоне $K_i(I)$ = 0,85–1,20 кПа (табл. 3). Это обеспечивает возможность экструдирования данных смесей при небольших усилиях сдавливания в исполнительном механизме экструдера. При этом наличие горизонтального участка на кривой F^* = f(h_i/R) свидетельствует о возможности их вязкопластического течения без разрушения структуры в процессе экструзии [10].

Таблица 3. Изменение структурно-механических характеристик цементных систем

Обозначение системы	**Характеристики пластичности**		**Характеристики формоустойчивости**		
	$K_i(I)$, кПа	***$K_i(II)$*, кПа**	***σ_0*, кПа**	***$\sigma_{пл}$*, кПа**	***$\Delta_{пл}$*, мм/мм**
Ц – В – СП	0,86	2,79	1,10	45,01	0,18
Ц – В – СП – ИМ20	1,21	2,74	2,41	31,18	0,05
Ц – В – СП – ИМ40	0,93	1,50	2,34	32,99	0,10
Ц – В – СП – ДМ20	0,95	3,92	0,015	43,48	0,11
Ц – В – СП – ДМ40	0,65	2,31	0,04	34,68	0,09

Для систем с ИМ значения предела ползучести $K_i(I)$, соответствующие преодолению порога устойчивости и началу течения, находятся в диапазоне 0,9–1,2 кПа, что больше, чем в эталонной системе без наполнителей, для систем с ДМ – $K_i(I)$ = 0,65–0,95 кПа.

Анализ результатов сдавливающего теста, проводимого с постоянной скоростью нагружения полученных кривых «Δ – τ» для образцов, показывает, что введение ИМ в цементную систему в диапазоне дозировок ИМ = 20–40 % от массы цемента позволяет повысить по сравнению с эталоном значения структурной прочности σ_0 в 2 раза, снизить пластические деформации на порядок. Наилучшими показателями обладает система Ц – В – СП – ИМ20. В ней обеспечиваются самые высокие значения σ_0 (2,41 кПа), минимальные $\Delta_{пл}$ (0,05 мм/мм).

При увеличении дозировки ИМ структурная прочность системы практически не изменяется, однако в 2 раза возрастает деформативность. При использовании ДМ не удается обеспечить рациональное соотношение характеристик пластичности и структурной устойчивости. При всех исследованных дозировках ДМ от массы цемента свежеотформованное цементное тесто не обладает структурной устойчивостью (σ_0 < 0,05 кПа).

Таким образом, цементные системы с ИМ и ДМ при одинаковой дозировке имеют существенную разницу в реологическом поведении. Данные наполнители обладают родственным кристаллохимическим составом, сопоставимой дисперсностью, но разной гранулометрией: распределение частиц ИМ по размерам является полифракционным (d = 1–55 мкм), а ДМ – монофракционным ($d \cong 70$ мкм). Имея сопоставимый с зернами цемента размер, их частицы размещаются между цементными зернами. При этом создание плотной пространственной упаковки частиц твердой фазы возможно только при использовании полифракционных наполнителей. В результате системы с полифракционным наполнителем обладают необходимой пластичностью и агрегативной устойчивостью, а также достаточной структурной прочностью и относительно небольшими пластическими деформациями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение реологического поведения цементных систем с разными видами наполнителей позволяет предположить, что гранулометрический состав и дозировка оказывают огромное влияние на пластические свойства и агрегативную устойчивость исследуемых систем при действии нагрузки. При обеспечении постоянной консистенции цементных систем путем изменения В/Ц и концентрации СП в системе введения полифракционных наполнителей в количестве 20–40 % от массы цемента можно обеспечить рациональный тип реологического поведения системы. Этот тип поведения характеризуется рациональным соотношением пластичности, агрегативной устойчивостью, структурной прочностью и деформативностью при действии нагрузки. Применение монофракционных наполнителей ухудшает данные характеристики цементных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paul S.C., Tay Y.W.D., Panda, B., Tan M.J. Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction // *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2018. No 18 (1). pp. 311–319.
2. Le T.T., Austin S. A., Lim S., Buswell, R.A., Gibb, A.G.F., Thorpe T. Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete // *Materials and Structures*. 2012. No 45 (8). pp. 1221–1232.
3. Le T.T., Austin S.A., Lim S., et al. Hardened properties of high-performance printing concrete // *Cement and Concrete Research.* 2012. V. 42. pp. 558–566.
4. Ma G., Li Z., Wanga L. Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D printing // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 162. pp. 613–627.
5. Hambach M., Volkmer D. Properties of 3D-printed fiber-reinforced Portland cement paste // *Cement and Concrete Composites*. 2017. V. 79. pp. 62–70.
6. Weng Y., Li M., Qian S., et al. Design 3D printing cementitious materials via Fuller Thompson theory and Marson-Percy model // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 163. pp. 600–610.
7. Tay Y.W., Panda B., Paul S. C., et al. Processing and Properties of Construction Materials for 3D Printing // *Materials Science Forum Submitted*. 2016. V. 861. pp. 177–181.
8. Toutou Z., Roussel N., Lanos, C. The squeezing test: A tool to identify firm cement-based material's rheological behaviour and evaluate their extrusion ability // *Cement and Concrete Research.* 2005. No 35 (10). pp. 1891–1899.
9. Perrot A., Rangeard D., Pierre A. Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques // *Materials and Structures*. 2016. No 49. P. 1213–1220.
10. Славчева Г.С., Шведова М.А., Бабенко Д.С. Анализ и критериальная оценка реологического поведения смесей для строительной 3D-печати // *Строительные материалы.* 2018. № 12. С. 34–40.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

СЛАВЧЕВА Галина Станиславовна – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84. E-mail: gslavcheva@yandex.ru

ИБРЯЕВА Анастасия Игоревна – магистрант, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84. E-mail: n.oduvanchik@mail.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Славчева Г.С., Ибряева А.И. Влияние концентрации и гранулометрии наполнителей на реологические свойства цементных систем // Вестник Тверского государственного технического университета. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии. 2019. № 2 (2). С. 29–36.

EFFECT OF CONCENTRATION AND FILLER'S GRANULOMETRY FOR RHEOLOGICAL PROPERTIES CEMENT PASTE

G.S. Slavcheva, A.I. Ibryaeva

Voronezh State Technical University (Voronezh)

Abstract. This paper presents the experimental results concerning the rheological behavior and mix design of a 3d printable cement paste as matrix for printing concrete. The squeezing test is used in this paper as a rheological behaviour identification tool of cement-based materials in order to evaluate the extrudability and buildability. It is shown that these properties are significantly influenced by the mix proportions such as sort and concentration of fillers as factors of changes in the concentration and properties of the dispersed phase.

Keywords: 3D-build printing, cement paste, rheological behavior, criteria of extrudability and buildability.

REFERENCES

1. Paul S.C., Tay Y.W.D., Panda, B., Tan M.J. Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction // *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2018. No 18 (1). pp. 311–319.
2. Le T.T., Austin S.A., Lim S., Buswell, R.A., Gibb, A.G.F., Thorpe T. Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete // *Materials and Structures*. 2012. No 45 (8). pp. 1221–1232.
3. Le T.T., Austin S.A., Lim S., et al. Hardened properties of high-performance printing concrete // *Cement and Concrete Research*. 2012. V. 42. pp. 558–566.
4. Ma G., Li Z., Wanga L. Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D printing // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 162. pp. 613–627.
5. Hambach M., Volkmer D. Properties of 3D-printed fiber-reinforced Portland cement paste // *Cement and Concrete Composites*. 2017. V. 79. pp. 62–70
6. Weng Y., Li M., Qian S., et al. Design 3D printing cementitious materials via Fuller Thompson theory and Marson-Percy model // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 163. pp. 600–610.
7. Tay Y. W., Panda B., Paul S. C., et al. Processing and Properties of Construction Materials for 3D Printing // *Materials Science Forum Submitted*. 2016. V. 861. pp. 177–181.
8. Toutou Z., Roussel N., Lanos, C. The squeezing test: A tool to identify firm cement-based material's rheological behaviour and evaluate their extrusion ability // *Cement and Concrete Research*. 2005. No 35 (10). pp. 1891–1899.

9. Perrot A., Rangeard D., Pierre A. Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques // *Materials and Structures*. 2016. No 49. pp. 1213–1220.
10. Slavcheva G.S., Shvedova M.A., Babenko D.S. Analysis and criteria assessment of rheological behavior of mixes for construction 3-D printing. Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]. 2018. No. 12. pp. 34–40. (In Russian).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

SLAVCHEVA Galina Stanislavovna – doctor of engineering, professor of department of technology of building materials, products and construction, Federal state educational institution of the higher education «Voronezh State Technical University», 84, street 20 years of October, h. Voronezh, 394006, Russia. E-mail: gslavcheva@yandex.ru
IBRYAEVA Anastasia Igorevna – master student, Federal state educational institution of the higher education «Voronezh State Technical University», 84, street 20 years of October, h. Voronezh, 394006, Russia. E-mail: n.oduvanchik@mail.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Slavcheva G.S., Ibryaeva A.I. Effect of concentration and filler's granulometry for rheological properties cement paste // Vestnik of Tver state technical university. Ser.: Building. Electrical engineering and chemical technology. 2019. No. 2 (2). pp. 29–36.

УДК 69.04

АНАЛИЗ РАБОТЫ УЗЛОВ СТРОПИЛЬНОЙ ФЕРМЫ ТИПА «МОЛОДЕЧНО» С УЧЕТОМ ФИЗИЧЕСКОЙ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ НЕЛИНЕЙНОСТИ

С.А. Соколов, А.Н. Качаун, П.О. Скудалов, С.В. Черемных
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

Аннотация. В статье рассматривается расчет фермы типа «Молодечно», смоделированной континуальными конечными элементами в современном программно-вычислительном комплексе Lira-SAPR. Расчет выполняется с учетом физической и геометрической нелинейности. Диаграмма материала получена экспериментально на экспериментальной машине FPZ-100. В результате расчета оценивается работа узлов указанной фермы с учетом развития пластических деформаций. За критерий перехода материала из упругого состояния в пластическое принят энергетический критерий Губера – Мизеса – Хенки.

Ключевые слова: стропильная ферма, «Молодечно», жесткость узлов, Lira-SAPR, физическая нелинейность, геометрическая нелинейность, пластические деформации, растяжение стали.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее распространенной конструкцией покрытия одно-этажных зданий различного назначения являются фермы типа «Молодечно». Данный вид ферм используется при пролетах от 18 до 36 м. Они просты в изготовлении, монтаже и требуют большого количества связей. Фермы типа «Молодечно», как правило, выполняются из гнутосварных профилей коробчатого (прямоугольного и квадратного) сечения. Для их изготовления не требуется сложного оборудования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Рассмотрим расчет стропильной фермы типа «Молодечно», выполненной из гнутосварных профилей квадратного и прямоугольного поперечных сечений. В зависимости от выбора конструктивной схемы фермы (вариантов сопряжения стержней фермы в узлах (шарнирного либо жесткого)) существенно меняется как несущая способность отдельных элементов ферм и узлов их сопряжения, так и самой фермы в целом. Стропильные фермы из трубчатых профилей в общем случае рекомендуется, согласно действующим на сегодняшний день нормам, рассчитывать с учетом жесткости узлов сопряжения их элементов (в то время как в классической теории сопряжение элементов в узлах ферм всегда принималось шарнирным). При этом каждый из указанных подходов приводит к различным результатам: если в первом случае за счет жесткости узлов происходит разгрузка поясов фермы и догружение ее опорных раскосов, то во втором все в точности наоборот – пояса догружаются, а раскосы разгружаются (особенно это обстоятельство заметно в беспрогонных покрытиях).

На основании изложенных выше фактов хотелось бы окончательно ответить на вопрос, какой из указанных выше подходов наиболее точно описывает реальную работу ферм. Поэтому предлагается выполнить расчет стропильной фермы типа «Молодечно» в программно-вычислительном комплексе (ПВК) Lira-SAPR с учетом физической и геометрической нелинейности. При этом элементы фермы моделируются совокупностью континуальных конечных элементов.

Работу элементов и узлов фермы типа «Молодечно», выполненной из замкнутых профилей квадратного и прямоугольного поперечных сечений, можно оценить, установив насколько развиты пластические деформации в той или иной точке конструкции. Переход заданной конкретной точки материала из упругой стадии в пластическую оценивается на основании различных критериев прочности (пластичности). В настоящее время существует большое количество критериев прочности:

наибольших нормальных напряжений;

наибольших линейных деформаций;

наибольших касательных напряжений (теория пластичности Треска – Сен-Венана);

удельной потенциальной энергии формоизменения (теория пластичности Губера – Мизеса – Хенки);

теория прочности Мора.

Детальный анализ современной литературы, а также действующих на сегодняшний день в РФ норм показывает, что наиболее точным критерием, отражающим момент перехода пластичного материала (в том числе стальных конструкций) является энергетический критерий Губера – Мизеса – Хенки [2].

Согласно данному критерию, образец из пластичного материала достигает предельного состояния, когда удельная потенциальная энергия формоизменения достигает некоторой предельной величины. При этом для разных материалов она различна. Математически данный критерий можно представить в виде

$$U_{\phi} = U + U_{v}, \quad (1)$$

где $U_ф$ – удельная потенциальная энергия формоизменения; $U = \frac{1}{2}\left(\sigma_1\varepsilon_1 + \sigma_2\varepsilon_2 + \sigma_3\varepsilon_3\right)$ – полная удельная потенциальная энергия; $U_v = \frac{1}{2}\left(3\sigma_{ср}\varepsilon_{ср}\right)$ – энергия изменения объема; σ_1, σ_2, σ_3 – главные напряжения в точке тела; $\sigma_{ср}$ – среднее значение напряжения в точке тела; ε_1, ε_2, ε_3 – относительное удлинение, соответствующее каждой из главных осей; $\varepsilon_{ср}$ – среднее относительное удлинение, соответствующее каждой из главных осей.

Формула энергии изменения объема получена осреднением значений напряжений и деформаций в формуле полной удельной потенциальной энергии.

Подставив в формулу (1) выражения для главных осевых деформаций, будем иметь:

$$U_ф = \frac{1+\mu}{6E}\left[\left(\sigma_1 - \sigma_2\right)^2 + \left(\sigma_2 - \sigma_3\right)^2 + \left(\sigma_3 - \sigma_1\right)^2\right],$$

где μ – коэффициент Пуассона для материала; E – модуль деформации материала.

Если есть одноостное растяжение, когда первое главное напряжение равняется напряжению текучести, а два остальных равны нулю, то текучесть проявится в материале при следующем значении энергии формоизменения. Данная величина является константой материала:

$$U_ф = \frac{1+\mu}{3E}\sigma_T^2, \qquad (2)$$

где σ_T – предел текучести материала.

Применяя равенство (2), получим выражение для эквивалентного напряжения через главные и неглавные напряжения, что впервые было сделано Мизесом:

$$\begin{aligned}\sigma_{экв} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\left(\sigma_1 - \sigma_2\right)^2 + \left(\sigma_2 - \sigma_3\right)^2 + \left(\sigma_3 - \sigma_1\right)^2} = \sigma_T;\\ \sigma_{экв} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\left(\sigma_x - \sigma_y\right)^2 + \left(\sigma_y - \sigma_z\right)^2 + \left(\sigma_z - \sigma_x\right)^2 + 6\left(\tau_{xy}^2 + \tau_{zx}^2 + \tau_{zy}^2\right)} = \sigma_T.\end{aligned} \qquad (3)$$

В случае плоского напряженного состояния в неглавных напряжениях $\sigma_z = \sigma$, $\tau_{zy} = \tau$, а остальные напряжения равняются нулю. Подставив указанные значения в формулу (3), получим:

$$\sigma_{экв} = \sqrt{\sigma^2 + 3\tau^2}.$$

Таким образом, условие пластичности по четвертой теории принимает вид

$$\sigma_{экв} = \sqrt{\sigma^2 + 3\tau^2} \le R.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поскольку задача решается в физически и геометрически нелинейной постановке, в качестве материала рассматриваемой фермы была принята сталь S355 по EN 10025-3. Для получения диаграммы деформирования были произведены пять испытаний образцов из

указанной стали на растяжение на экспериментальной машине FPZ-100 в лаборатории кафедры «Сопротивление материалов, теория упругости и пластичности» Тверского государственного технического университета. На основании проведенных экспериментов была получена диаграмма растяжения материала (рис. 1).

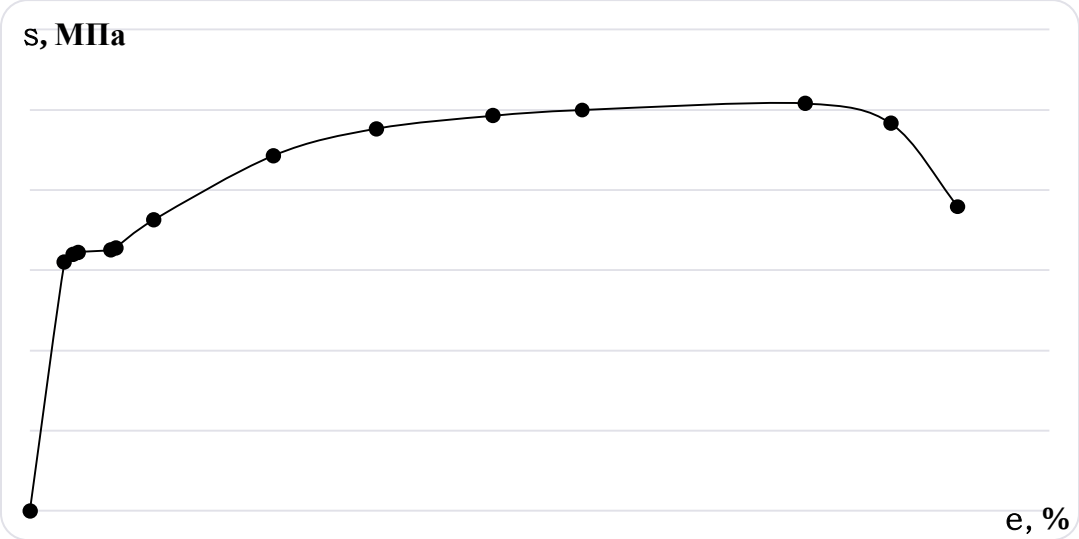


Рис. 1. Диаграмма растяжения материала

В результате расчета были получены изополя напряжений в узлах примыкания опорных раскосов к поясам стропильной фермы (рис. 2–4).

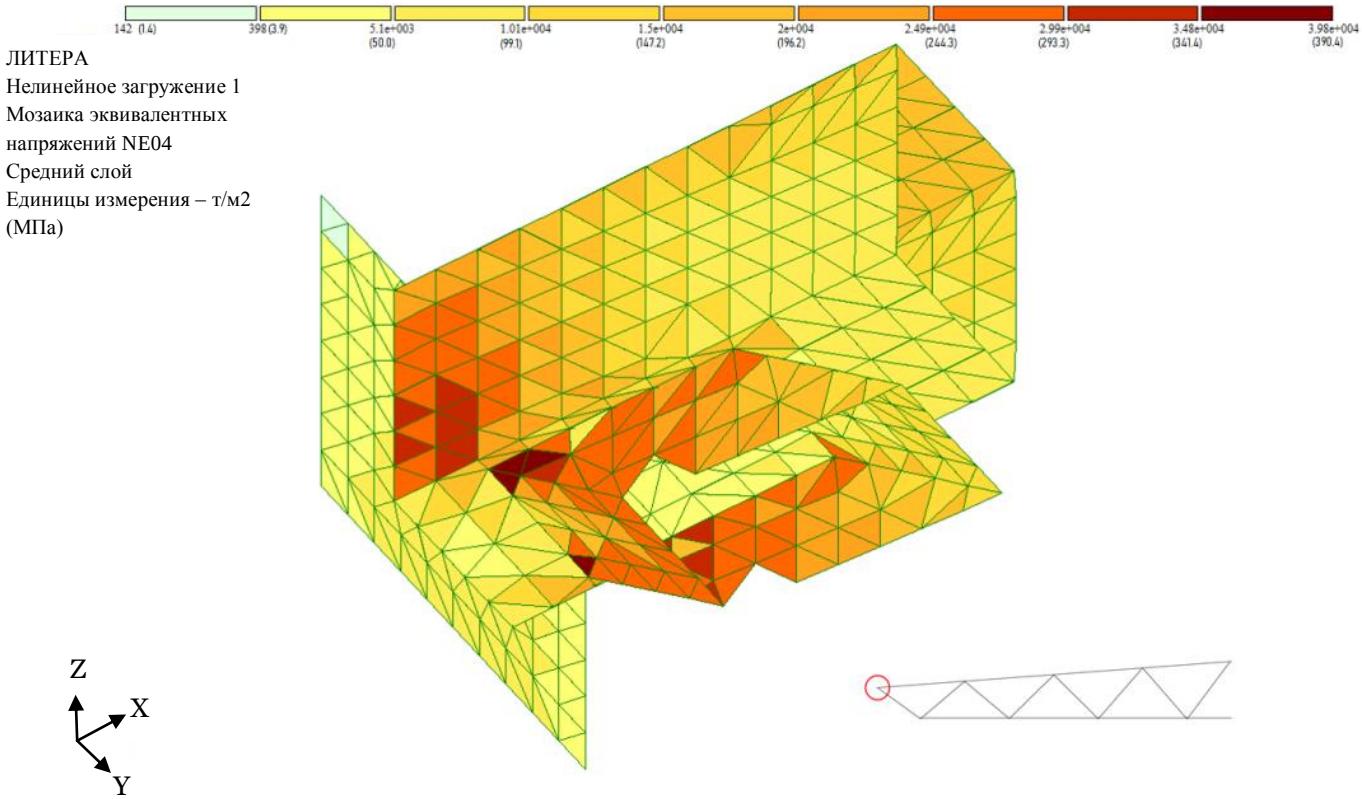


Рис. 2. Изополе эквивалентных напряжений в опорном узле фермы

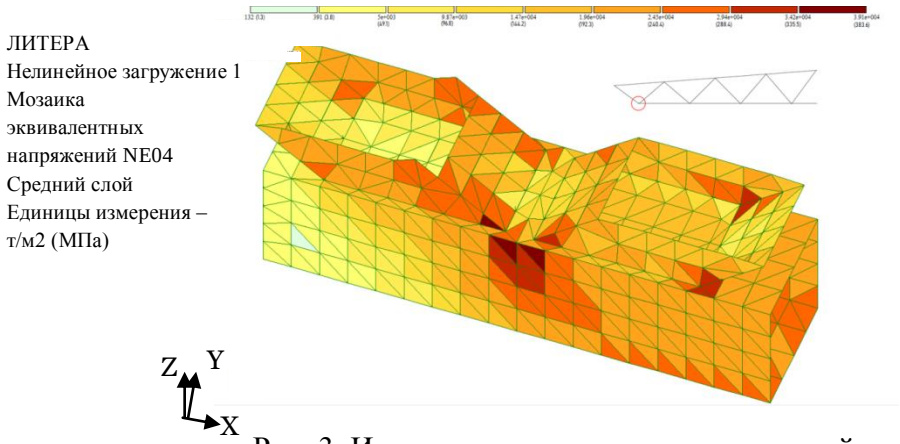


Рис. 3. Изополе эквивалентных напряжений
в узле стыка опорных раскосов с нижним поясом фермы

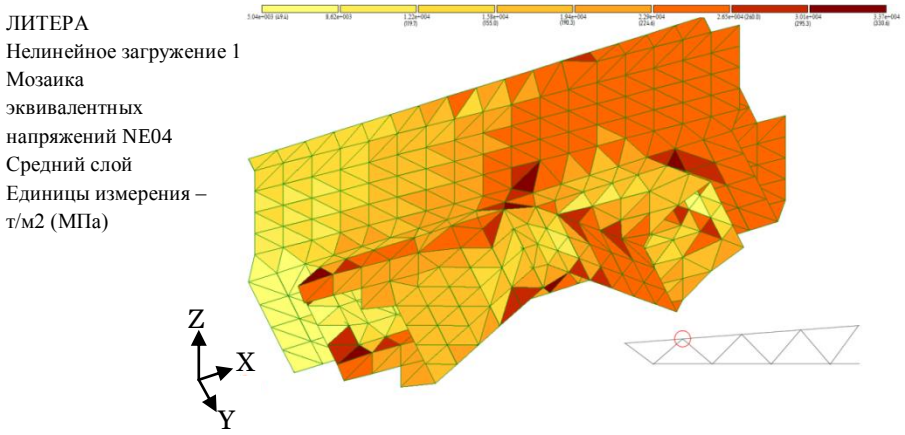


Рис. 4. Изополе эквивалентных напряжений в узле стыка сжатого опорного
и растянутого рядового раскосов с верхним поясом фермы

Для верификации полученных результатов расчета в ПВК Lira-SAPR дополнительно был выполнен расчет узла изополя напряжений в другом программно-вычислительном комплексе – Idea Statica. В результате были получены практические аналогичные результаты (рис. 5).

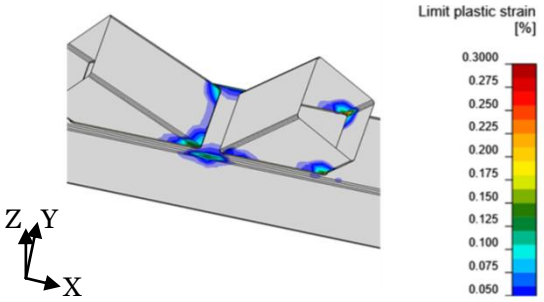


Рис. 5. Изополе пластических деформаций в узле стыка опорных раскосов
с нижним поясом фермы

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Необходимым аспектом проектирования в настоящее время является правильное моделирование работы конструкции в современных ПВК, так как это может существенно влиять на получаемые в итоге результаты расчета.

Моделирование стропильной фермы типа «Молодечно» континуальными конечными элементами в ПВК Lira-SAPR вместе с использованием рекомендуемого критерия пластичности позволяет отслеживать развитие зон пластических деформаций и принимать соответствующие решения о дальнейшем расчете элементов и узлов стропильной фермы.

Представленные изополя напряжений в узлах примыкания опорных раскосов к поясам фермы показывают, что при полной загрузке стропильной фермы в узлах фермы возникают зоны развитых пластических деформаций, свидетельствующие о переходе узла в пластическое состояние, что подтверждает выводы [1]. Следовательно, конструктивная схема фермы более близка к классическому варианту с шарнирным сопряжением элементов в узлах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беленя Е.И., Балдин В.А., Ведеников Г.С. Металлические конструкции. М.: Стройиздат, 1986. 560 с.
2. Рекомендации по расчету стальных конструкций на прочность по критериям ограниченных пластических деформаций. М.: ЦНИИПРОЕКТСТАЛЬКОНСТРУКЦИЯ им. Мельникова, 1985. 49 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

СОКОЛОВ Сергей Александрович – кандидат технических наук доцент кафедры конструкции и сооружения, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: gek.tver@mail.ru

КАЧАУН Александр Николаевич – магистр, кафедра конструкции и сооружения, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: cfif51316@gmail.com

СКУДАЛОВ Павел Олегович – старший преподаватель кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: p.s@live.ru

ЧЕРЕМНЫХ Степан Валерьевич – старший преподаватель кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: stepan_1986@bk.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Соколов С.А., Качаун А.Н., Скудалов П.О., Черемных С.В. Анализ работы узлов стропильной фермы типа «Молодечно» с учетом физической и геометрической нелинейности // Вестник Тверского государственного технического университета. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии. 2019. № 2 (2). С. 36–42.

ANALYSIS OF THE MOLODECHNO TYPE TRUSS BEAM NODES, TAKING INTO ACCOUNT THE PHYSICAL AND GEOMETRIC NONLINEARITY

S.A. Sokolov, A.N. Kachaun, P.O. Skudalov, S.V. Cheremnykh
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. The article discusses the calculation of the Molodechno type truss beam modeled with continual finite elements in the modern PCC Lira-SAPR. The calculation is performed taking into account the physical and geometric nonlinearity. The material diagram was obtained experimentally on experimental machine the FPZ-100. As a result of the calculation, the work of the nodes of the shown truss beam is estimated, taking into account the progress of plastic deformations. The Huber – Mises – Henck energy criterion is taken as the criterion for the cross-over of material from yielding to plastic form.

Keywords: truss beam, Molodechno, the stiffness of the nodes, PC Lira-SAPR, physical nonlinearity, geometrical nonlinearity, plastic deformation, tension of steel.

REFERENCES

1. Belenya E.I., Baldin V.A., Vedenikov G.S. Metallichseskie konstrukcii [Metal constructions]. M.: Strojizdat, 1986. 560 p.
2. Rekomendacii po raschetu stal'nyh konstrukcij na prochnost' po kriteriyam ogranichennyh plasticheskih deformacij [Recommendations for the design of steel structures for strength according to the criteria of limited plastic deformations.]. M., 1985. 49 p.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

SOKOLOV Sergey Aleksandrovich – PhD of engineering sciences, associate professor of the department of structures and facilities, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: gek.tver@mail.ru
KACHAUN Aleksandr Nikolaevich – master, department of Structures and facilities, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: cfif51316@gmail.com
SKUDALOV Pavel Olegovich – senior lecturer at the department of structures and facilities, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: p.s@live.ru
CHEREMNYKH Stepan Valerievich – senior lecturer at the department of structures and facilities, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: stepan_1986@bk.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Sokolov S.A., Kachaun A.N., Skudalov P.A., Cheremnykh S.V. Analysis of the MOLO-DECHNO type truss beam nodes, taking into account the physical and geometric // Vestnik of Tver state technical university. Ser.: Building. Electrical engineering and chemical technology. 2019. No. 2 (2). pp. 36–42.

УДК 539.3:624.131

ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ МЕРЗЛОГО ТОРФЯНОГО ГРУНТА НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

В.В. Фадеев, Б.Ф. Зюзин
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

Аннотация. В работе рассмотрен подход к описанию процесса деформирования мерзлого торфяного грунта на основе октаэдрической модели пространственного взаимодействия структурных элементов. На базе предложенной модели была показана справедливость гипотезы, что нарушение прочности материала определяется максимальным положительным упругим удлинением материала.

Ключевые слова: прочность, механика, деформируемые среды, мерзлые торфяные грунты, октаэдрическая модель.

Сложность торфяных структур, большое число влияющих друг на друга факторов и явлений, сказывающихся на свойствах этих систем, вместе с ростом возможностей вычислительной техники вызвали развитие методов моделирования, основанных на понятиях функционального подобия – подобия между объектом и моделью, рассматриваемого с точки зрения выполнения ими сходных функций при соответствующих воздействиях. В этой связи перспективным представляется построение моделей, в основу которых положено то общее, что присуще всем рассматриваемым системам (их корпускулярного строения) [1, 2, 3].

Целью работы являлась проверка справедливости гипотезы, что нарушение прочности материала определяется максимальным положительным упругим удлинением материала на основе расчетного моделирования упрощенной механической модели пространственного взаимодействия минимального числа частиц.

Прочность материала в исследуемой точке, согласно второй теории прочности (теории Сен-Венана), будет нарушена, если наибольшее удлинение в ней достигнет величины ε_0, при которой получается предел прочности образца, испытываемого на растяжение. Называя удлинения по направлениям главных напряжений главными удлинениями и обозначая их как ε_1, ε_2, ε_3, а удлинение, отвечающее пределу прочности при простом растяжении образца, – как ε_0, теорию прочности запишем следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} -\varepsilon_0 < \varepsilon_1 \\ -\varepsilon_0 < \varepsilon_2 \\ -\varepsilon_0 < \varepsilon_3 \end{aligned}\right\}, \qquad (1)$$

Условия (1) можно выразить в напряжениях с учетом того, что при упругих деформациях справедлив закон Гука.

Для случая простого растяжения имеем:

$$\varepsilon_0 = \sigma_0/E, \qquad (2)$$

где σ_0 – предел прочности образца при растяжении; E – модуль упругости (модуль Юнга).

Для общего случая напряженного состояния

$$\left.\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \frac{1}{E}[\sigma_1 - \mu(\sigma_2 + \sigma_3)];\\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{E}[\sigma_2 - \mu(\sigma_3 + \sigma_1)];\\ \varepsilon_3 &= \frac{1}{E}[\sigma_3 + \mu(\sigma_1 + \sigma_2)],\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

где μ_0 – коэффициент Пуассона.

Подставляя (2) и (3) в условие прочности (1), выразим их через напряжения:

$$\left.\begin{aligned}-\sigma_0 &< \sigma_1 - \mu(\sigma_2 + \sigma_3);\\ -\sigma_0 &< \sigma_2 - \mu(\sigma_3 + \sigma_1);\\ -\sigma_0 &< \sigma_3 + \mu(\sigma_1 + \sigma_2.\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Для случаев предельно прочностных состояний в формулах (4) вместо знаков неравенства следует поставить знаки равенства. В случае плоской задачи, когда $\sigma_3 = 0$, из условий (4) получаем более простой вид предельного состояния:

$$\left.\begin{aligned}\sigma_1 - \mu\sigma_2 &= -\sigma_0;\\ \sigma_2 - \mu\sigma_1 &= -\sigma_0.\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Условия могут быть также наглядно изображены на графике $\sigma_1 - \sigma_2$ (рис. 1, 2). Область прочного сопротивления находится внутри треугольника ABC, где стороны AB и AC описаны уравнениями:

$$\sigma_1 = \mu\sigma_2 - \sigma_0 \text{ и } \sigma_1 = \sigma_2/\mu - \sigma_0/\mu. \quad (6)$$

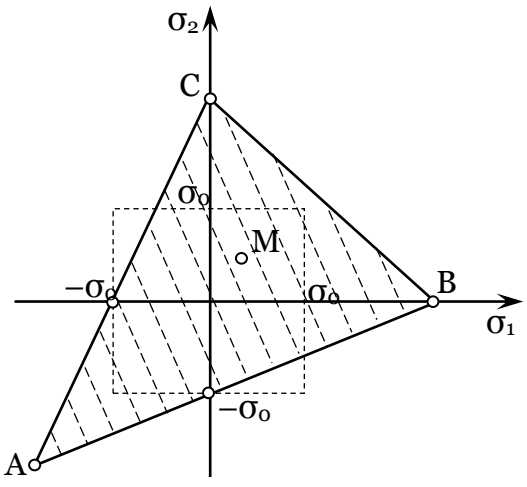


Рис. 1. Область прочного сопротивления материала

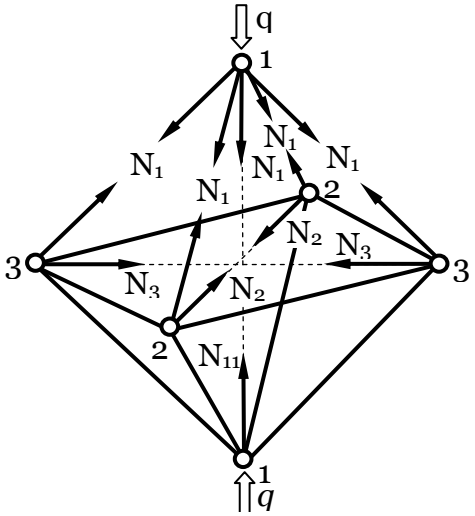


Рис. 2. Стержневая октаэдрическая модель: 1–3 – диагонали

Из уравнений (6) видно, что угловые коэффициенты этих прямых равны μ и $1/\mu$ соответственно. Прямая ВС представляет собой предельное значение сжимающих напряжений σ_1 и σ_2, при которых поперечное удлинение

$$\varepsilon_3 = -\frac{\mu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2) = \frac{\sigma_0}{E}$$

становится опасным. Любая точка М, лежащая внутри треугольника АВС, будет удовлетворять условиям прочности (5). Для пространственного напряженного состояния область прочности ограничена трехгранной пирамидой.

Предел прочности на растяжении σ_0 при одноосном сжатии определим из (5), принимая $\sigma_2 = 0$, по формуле

$$\sigma_0 = \mu\sigma_{сж}. \quad (7)$$

Полученные критерии прочности (см. формулу (4)) хорошо согласуются с результатами испытания мерзлого торфа в условиях трехосного сжатия с независимым управлением главными напряжениями [4] (табл. 1).

Таблица 1. Значения опытных данных при испытании образцов мерзлого торфа в условиях трехосного сжатия

Температура торфа t, ^0C	**$\sigma_{сж}$, МПа**	**σ_3, σ_2, МПа**	**σ_1, МПа**	**μ**	**$\sigma_3 - \mu(\sigma_2 + \sigma_1)$, МПа**	**σ_0, МПа**
–3	0,53	0,20	1,00	0,28	–0,14	–0,14
		0,30	1,20		–0,12	
	0,58	0,10	1,00	0,21	–0,13	–0,13
		0,20	1,40		–0,14	
		0,42	2,12		–0,11	
–5	0,60	0,10	1,00	0,30	–0,23	0,18
		0,3	1,20		–0,15	
		0,40	1,60		–0,20	

Из табл. 1 видно, что подстановка экспериментальных данных в неравенства (4) обращает их в тождество. Сопоставление величин прочности на растяжение $\sigma_р$ и сжатие $\sigma_{сж}$ показало хорошую сходимость с зависимостью (7). При сравнении учитывалось соотношение прочности в условиях одноосного растяжения мерзлого торфа с параллельной слоистостью (по отношению к нагрузке) к прочности с перпендикулярной слоистостью. Это соотношение при влагосодержании w = 5,2 кг/кг и t = –3 ^{0}C δ составляет 1,48. Сравнение величин $\sigma_{сж}$ и σ_0 дано в табл. 2.

Таблица 2. Сравнение величин прочности при сжатии и растяжении мерзлого торфа

Значения	**w, кг/кг**	**μ**	**$\sigma_{сж}$, МПа**	**$\sigma_р$, МПа**	**$\sigma_0 = \mu\delta\sigma_{сж}$, МПа**
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Условно-мгновенные	3,2	0,30	0,78	0,50	0,35
	4,4		2,15	0,92	0,95
	5,2		3,31	1,46	1,47
	2	3	4	5	
	6,8		3,90	2,03	2,03

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6
Длительные	3,2	0,31	0,24	0,16	0,11
	4,4		0,66	0,31	0,30
	5,2		0,99	0,48	0,45
	6,8		1,38	0,76	0,63

Из табл. 2 видно, что значение σ_p совпадает с рассчитанным по зависимости (7); незначительные отклонения объясняются использованием осредненного переводного коэффициента δ, тем самым подтверждаются условия прочности (см. формулу (1)).

Переходя к октаэдрической модели, выразим условие (1) через внутреннее напряжение. Для этого рассмотрим равновесные состояния октаэдрической модели до нагружения и после одноосного сжатия силой q (см. рис. 2). Уравнение равновесия узлов 1, 2 до загружения определим как сумму проекций всех внутренних усилий на диагоналях 1–1 и 2–2 соответственно:

$$\begin{aligned} &N_{11} + 2\cos 45^{o} N_{12} + 2\cos 45^{o} N_{13} = 0; \\ &N_{22} + 2\cos 45^{o} N_{12} + 2\cos 45^{o} N_{23} = 0; \\ &N_{33} + 2\cos 45^{o} N_{13} + 2\cos 45^{o} N_{23} = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

и после загружения силой q:

$$\begin{aligned} &N'_{11} + 2\cos 45^{o} N'_{12} + 2\cos 45^{o} N'_{13} = q; \\ &N'_{22} + 2\cos 45^{o} N'_{12} + 2\cos 45^{o} N'_{23} = 0; \\ &N'_{33} + 2\cos 45^{o} N'_{13} + 2\cos 45^{o} N'_{23} = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Усилия в стержне после нагружения N'_{ij} (i и j – номера смежных узлов диагонали) можно представить в виде

$$N'_{ij} = N_{ij} + \sigma_{ij}, \quad (10)$$

где σ_{ij} – дополнительное усилие в стержне от приложенной нагрузки q.

С учетом (10) уравнения (9) примут вид:

$$\begin{aligned} &N_{11} + \sigma_{11} + 2\cos 45^{o}(N_{12} + \sigma_{12}) + 2\cos 45^{o}(N_{13} + \sigma_{13}) = q; \\ &N_{22} + \sigma_{22} + 2\cos 45^{o}(N_{12} + \sigma_{12}) + 2\cos 45^{o}(N_{23} + \sigma_{23}) = 0; \\ &N_{33} + \sigma_{33} + 2\cos 45^{o}(N_{13} + \sigma_{13}) + 2\cos 45^{o}(N_{23} + \sigma_{23}) = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Подставляя (8) в (11), можно избавиться от начальных усилий. В итоге уравнения равновесия примут вид:

$$\begin{aligned} &\sigma_{11} + 2\cos 45^{o}\sigma_{12} + 2\cos 45^{o}\sigma_{13} = q; \\ &\sigma_{22} + 2\cos 45^{o}\sigma_{12} + 2\cos 45^{o} + \sigma_{23} = 0; \\ &\sigma_{33} + 2\cos 45^{o}\sigma_{13} + 2\cos 45^{o}\sigma_{23} = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Связь между σ_{ii} и σ_{ij} найдем через взаимные относительные деформации ε_{ij}:

$$\varepsilon_{11} = x / d \ ;$$
$$\varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} = -\mu x / d \ ;$$
$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{13} = (1-\mu) x /(2r) \ ;$$
$$\varepsilon_{23} = -\mu x / r \ ,$$

где x – деформация октаэдра вдоль диагонали 1–1; d, r – длина диагонали и ребра октаэдра до деформации соответственно.

Применяя закон Гука с учетом $r = d\cos 45^{\circ}$ получим:

$$\sigma_{22} = \sigma_{33} = -\mu\sigma_{11}, \ ; \tag{13}$$
$$\sigma_{12} = -2\mu\mu_{23}/(1-\mu). \tag{14}$$

Подставляя (13) и (14) в (12), найдем связь внутреннего напряжения в диагоналях с внешней нагрузкой q:

$$\sigma_{11} = \frac{(1-3\mu\mu)}{(2-\mu-3\mu^2)\mu}; \tag{15}$$

$$\sigma_{22} = \sigma_{33} = -\frac{(1-3\mu\mu)}{2-\mu-3\mu^2}. \tag{16}$$

Знак «минус» говорит о том, что напряжения в диагоналях 2–2 и 3–3 имеют обратный знак (в отличие от нагрузки q). Зависимости (15) и (16) справедливы и для одноосного растяжения. Таким образом, при одноосном сжатии (растяжении) в произвольной точке возникает трехосное напряженно-деформированное состояние с компонентами σ_{11}, σ_{22}, σ_{33}. Теория прочности в этом случае записывается в виде

$$\left.\begin{aligned} -\sigma_{max} < \sigma_{11}; \\ -\sigma_{max} < \sigma_{22}; \\ -\sigma_{max} < \sigma_{33}, \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

где σ_{max} – разность между усилиями в диагонали в положении равновесия (точка b) и максимально возможной силой притяжения (точка c) (рис. 3а).

Переходя к задаче об одноосном сжатии при постоянном боковом обжатии $q_2 = q_3 = \text{const}$, выражение (16) с учетом (17) примет вид

$$-\sigma_{max} = -\frac{(1-3\mu\mu)}{2-\mu-3\mu^2} + q_3. \tag{18}$$

Из (18) видим, что зависимость $q - q_3$ носит линейный характер с параметром уравнения σ_{max} и тангенсом угла наклона $\alpha = (1 - 3\mu) / (2 - \mu - 3\mu^2)$ (рис. 3б).

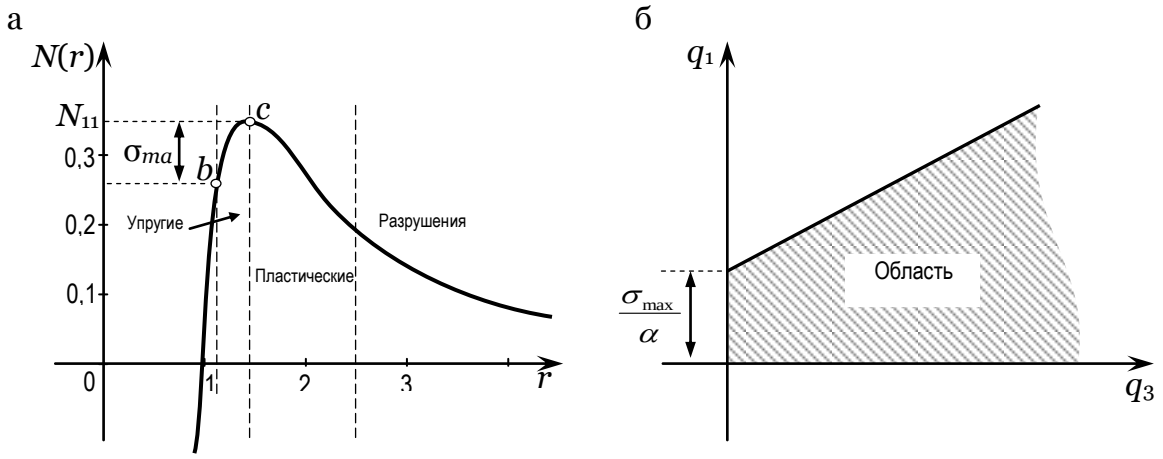


Рис. 3. Предельные состояния: а – при зависимости σ_{ij} от деформации x;
б – в области прочного сопротивления октаэдрической модели

Таким образом, проведенное исследование на основе использования октаэдрической модели позволило доказать **справедливость гипотезы (нарушение прочности материала определяется максимальным положительным упругим удлинением материала).**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миронов В.А., Лотов В.Н., Фадеев В.В. Моделирование напряженно-деформированного состояния мерзлых торфяных грунтов с помощью октаэдрической модели // *Торфяная отрасль России на рубеже XXI: проблемы и перспективы*: *материалы научно-практической конференции ученых и производственников с международным участием*. Тверь: ТГТУ, 1999. С. 76–79.
2. Лотов В.Н. Физико-механическое моделирование предельных напряженно-деформированных состояний в процессах торфяного производства: дис. … докт. техн. наук. Тверь, 1998. 414 с.
3. Фадеев В.В. Анализ напряженно-деформированных состояний мерзлого торфяного грунта на основе октаэдрической модели // *Вестник Тверского государственного технического университета*. 2019. № 1 (1). С. 32–37.
4. Миронов В.А. Теоретические и экспериментальные исследования деформационных процессов в мерзлом и талом торфе: дис. … докт. техн. наук. Тверь, 1990. 545 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ФАДЕЕВ Вадим Валентинович – кандидат технических наук доцент кафедры автомобильных дорог, оснований и фундаментов, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: roadstroi@mail.ru
ЗЮЗИН Борис Федорович – доктор технических наук профессор кафедры технологических машин и оборудования, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: zbfru@yandex.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Фадеев В.В., Зюзин Б.Ф. Принципы построения теории прочности мерзлого торфяного грунта на основе октаэдрической модели // Вестник Тверского государственного технического университета. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии. 2019. № 2 (2). С. 43–49.

THE PRINCIPLES OF THE THEORY OF STRENGTH OF FROZEN PEAT SOIL ON THE BASIS OF OCTAHEDRAL MODEL

V.V. Fadeev, B.F. Zyuzin
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. The paper considers an approach to describe the process of deformation of frozen peat soil on the basis of octahedral model of spatial interaction of structural elements. On the basis of the proposed model, the validity of the hypothesis was shown that the violation of the strength of the material is determined by the maximum positive elastic elongation of the material.

Keywords: strength, mechanics of deformable media, frozen peat soils, octahedral model.

REFERENCES

1. Mironov V.A., Lots V.N., Fadeev V.V. Simulation of stress-strain state of frozen peat soils using octahedral model // *Peat industry of Russia at the turn of XXI: problems and prospects: materials of the scientific and practical conference of scientists and manufacturers with international participation.* Tver: TSTU, 1999. pp. 76–79 (In Russian).
2. Lots V.N. Physical and mechanical modeling of stress-strain limit States in peat production processes. Doct. Diss. (Engineering). Tver: TSTU, 1998. 414 p. (In Russian).
3. Fadeev V.V. Analysis of stress-strain states of frozen peat soil on the basis of octahedral model // *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta.* 2019. No. 1 (1). pp. 32–37 (In Russian).
4. Mironov V.A. Theoretical and experimental studies of deformation processes in frozen and thawed peat. Doct. Diss. (Engineering). Tver: TSTU, 1990. 545 p. (In Russian).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

FADEEV Vadim Valentinovich – PhD of engineering sciences the associate professor of the department of roads, foundations and foundations, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: roadstroi@mail.ru

ZYUZIN Boris Fedorovich – doctor of engineering sciences, professor the head of the department of technological machines and equipment, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: zbfru@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Fadeev V.V., Zyuzin B.F. Principles of the theory of strength of frozen peat soil on the basis of octahedral model // Vestnik of Tver state technical university. Ser.: Building. Electrical engineering and chemical technology. 2019. No. 2 (2). pp. 43–49.

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

УДК 621.316, 004.491

ОТКРЫТОСТЬ И ЗАЩИЩЕННОСТЬ ПРОТОКОЛОВ ПЕРЕДАЧИ КРИТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ НА ОБЪЕКТАХ ЭНЕРГЕТИКИ

К.Б. Корнеев, В.В. Окунева, Ю.М. Павлова
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

Аннотация. Реализация концепции Smart Grid потребовала перехода многих объектов электроэнергетики на использование цифровых интерфейсов передачи данных. При этом существуют значительные риски вмешательства, а также возможность получения данных сторонними организациями. В статье исследованы риски построения цифровых систем управления на цифровых подстанциях, а также предложены мероприятия по снижению этих рисков.

Ключевые слова: электроэнергетика, цифровая подстанция, риски, криптография.

Актуальные задачи модернизации энергосистемы страны, связанные с переходом на применение так называемых «цифровых подстанций», ставят перед разработчиками и эксплуатирующим персоналом новые вопросы, а именно – информационной безопасности электроэнергетических объектов. Проблемы информационной защиты объектов с установленными на них цифровыми системами диспетчеризации, мониторинга, релейной защиты и автоматики становятся не только актуальными, но и основополагающими для обеспечения качества и безопасности электроснабжения потребителей. Количество объектов, на которых все функции указанных выше устройств сосредоточены на объединенной цифровой информационной сети, пока достаточно невелико. Однако в будущем произойдет постепенный переход на полностью цифровое управление энергообъектами, на которых аналоговые цепи передачи сигналов будут сведены к минимуму, что выводит задачи обеспечения информационной безопасности на одно из первых мест в функционировании электроэнергетики [1].

В настоящее время проблемы кибербезопасности активно исследуются и предпринимаются определенные шаги по ее обеспечению на всех уровнях – от пользовательского (для каждого конечного устройства – компьютера, смартфона и т. п.) до международного (кибербезопасность Европейского союза). В связи со значительным увеличением объектов, подключаемых к информационным сетям в рамках внедрения концепции IoT (Internet of Thing – англ. «Интернет вещей»), развитием таких информационных технологий, как облачные системы хранения данных и вычислений, а также повсеместным внедрением удаленного доступа и управления все актуальнее становится проблема не только защиты передаваемой и хранимой информации, но и вопросы поддержания безопасности людей и объектов критической инфраструктуры, к которым относятся системы и объекты энергетики.

Не вызывает сомнения, что применение специальных технических средств и программных компонентов, обеспечивающих информационную безопасность, становится насущной необходимостью. Однако пристальное внимание должно быть сосредоточено на

человеческом факторе как основном среди угрожающих информационной безопасности, поскольку именно люди (сотрудники энергетического предприятия, поставщики и подрядчики) могут стать основной причиной возникшей информационной угрозы.

Как известно, постановка задачи о надежности любой производственной системы обеспечивается:

надежностью функционирования процесса на всем его протяжении – от производства электроэнергии до ее передачи и распределения среди конечных электропотребителей. Основную роль играет надежность основного энергетического оборудования, которую можно обеспечить определенным набором мероприятий на всех этапах жизненного цикла (на стадиях разработки и проектирования, при производстве, во время наладки и монтажа, а также в процессе эксплуатации);

эффективностью и адекватностью управления; переход на цифровые интерфейсы управления и мониторинга значительно сократил время реакции на любые возмущения в сетях (аварийные события, изменение потоков мощности); вместе с тем значительно повысились требования к отказоустойчивости, эффективности и безопасности реализуемых алгоритмов. Это в сочетании с современными поколениями оборудования потребителей, имеющими широкие возможности мониторинга и управления, теоретически позволяет повысить общую надежность электроэнергетической сети, но одновременно вызывает необходимость постоянного аудита надежности и безопасности функционирования именно информационных систем электрических сетей.

Отсутствие унификации у разных производителей, а также высокая потребность в длительном эксплуатационном периоде заставляют разработчиков информационных систем использовать микропроцессорную технику с возможностью перепрограммирования (на базе ПЛИС-компонентов для высокоинтегральных элементов или в виде программы для процессоров общего назначения), что даст возможность в будущем реализовать усовершенствованные технологии и изменить алгоритмы управления без замены оборудования. Однако сам этот процесс может стать базой для новых видов угроз в сетях электрических компаний, в том числе связанных с информационной безопасностью.

Атаки на информационные системы [1, 2] в целом – это выполнение несанкционированных или вредоносных действий: от неавторизованной передачи информации сторонним лицам до осуществления вредоносных, что может привести к частичному или полному отказу системы управления энергетическим объектом с подчас непредсказуемым результатом.

Информационные атаки (называются также кибератаками) на системы управления можно подразделить на несколько групп:

1) внутренние (производимые сотрудниками, поставщиками и подрядчиками):

случайного характера;

вызванные ненадлежащим поведением работников/подрядчиков;

осуществленные недовольными сотрудниками/подрядчиками;

2) внешние случайные (ненаправленные):

исследования информационных сетей сторонними пользователями;

попытки использования цифровых каналов или компьютеров для собственных целей (майнинг криптовалют, организация торрент-трекеров и сайтов с нелегальным контентом, создание рекламных ботнетов);

действия вирусов, не направленных на инфраструктуру энергообъекта, однако вмешивающихся в функционирование программных компонентов;

3) внешние умышленные (направленные):

действия криминальных групп;

действия активистов, выступающих против конкретных отраслей энергетики или отдельных компаний;

нападения террористических организаций;

действия разведывательных органов иностранных государств.

Целями, которые пытаются достигнуть с помощью подобных кибератак на системы управления, являются:

срыв производственного процесса путем блокирования или подмены информационных потоков;

повреждение, блокировка или отключение оборудования, что может привести к остановке производства, угрозе жизни человека или негативному воздействию на окружающую среду;

возникновение негативных последствий из-за использования маскировки, отправки операторам ошибочной информации, стимулирующей их произвести ошибочные действия;

вывод системы из строя в результате изменения пользователем конфигурации программного обеспечения или настройки оборудования;

передача системе вредоносных программ (программного обеспечения, разработанного для получения удаленного управления компьютером);

изменение настроек систем безопасности, что потенциально может угрожать жизни человека.

Большинство кибератак на системы управления происходят через информационные сети предприятия, подключенные к Интернет. При этом почти 50 % кибератак осуществляются через внутрикорпоративные сети или сети провайдера, предоставляющего доступ энергокомпаниям в сеть Интернет. Кроме того, участились случаи неавторизованного доступа посредством инфицированных носителей информации (внешних дисков, USB-накопителей), а также зараженных специализированными вирусами ноутбуков сотрудников.

Вероятность целенаправленных информационных атак на электроэнергетические предприятия чаще всего зависит от двух связанных мало (на первый взгляд) факторов: цены собственно получения доступа к инфраструктуре и потенциального масштаба последствий. Как правило, чем выше предполагаемый масштаб последствий и урон, тем выше для потенциального заказчика стоимость такой атаки. На данный момент, несмотря на повсеместную децентрализацию и переход к распределенной энергетике, электроэнергетика остается ключевой отраслью для большинства современных государств, так как служит основой для всех других инфраструктурных отраслей. Поэтому приходится рассчитывать на то, что потенциальный заказчик будет готов оплатить такой высокий «счет» для решения своих кратковременных, а также стратегических задач (решение текущих коммерческих проблем или создание геополитической напряженности). При таких высоких ставках за «услугу взлома» очень большую роль будет играть лояльность специалистов (как заказчика, так и компаний, обслуживающих энергетический объект). Можно сказать, что масштаб последствий определяет вероятность и осуществимость информационной атаки.

Таким образом, на первый план среди требований к специалистам по безопасности выходит добросовестное исполнение обязанностей. Однако, учитывая потенциальный масштаб последствий, текущие геополитические события и принимая во внимание тот факт, что все большее внимание к различного рода информационным аспектам проявляют не только отдельные компании, но и целые государства, серьезное значение приобретают вопросы патриотизма, лояльности, эффективности работы служб внутренней и внешней разведки, антивирусных компаний и т. п. Иными словами, становятся актуальными вопросы, выходящие далеко за рамки только энергетики и касающиеся социальной сферы. Если не будет проработан целый комплекс вопросов (причем на всех уровнях), то может произойти крайне неприятная вещь: любой цифровизированный объект (например, цифровая подстанция) должен будет стать закрытым и секретным, как АЭС, со всеми вытекающими отсюда затратами.

Тревожной выглядит ситуация, связанная с тем, что в настоящее время вопросам безопасности и защищенности цифровых и программных прикладных средств в электроэнергетике, а также соответствия применяемых при этом алгоритмов хранения и передачи информации уделяется слишком мало внимания. Такое положение опасно еще и тем, что на постоянно проводящихся международных конференциях по информационной безопасности (DEF CON, Black Hat, NorthSecc и др.) регулярно выявляются значительные недостатки (в том числе высокая уязвимость) как в прикладном программном обеспечении, так и различных криптографических алгоритмах и их реализации. Все это может (и часто приводит) к значительному снижению безопасности функционирования жизненно важных систем. Часто все, что используют на прикладном уровне в компьютерах электроэнергетических компаний, – это антивирусные программы. Однако уязвимы и сетевые устройства (роутеры), и микроконтроллеры, и даже носители информации. Поэтому с точки зрения безопасности вероятность успешной атаки и нанесения ущерба отличается от нулевой. Ее объектами могут выступать:

одна специфическая технологическая подсистема, подключенная к какой-то информационной сети;

определенный тип цифровых устройств (в случае выявления слабости или ограниченности в реализации тех или иных заложенных в него функций);

все оборудование, которое обслуживает определенный человек или компания.

Можно сделать вывод, что гомогенность и унифицированные оконечные устройства, повышая скорость и простоту обслуживания, снижают безопасность, в том числе из-за возможного воздействия на обслуживающих специалистов. Соответственно, улучшение информационной безопасности и вытекающее из этого повышение надежности (с точки зрения негативных последствий такого рода атак) можно обеспечить лишь благодаря правильно созданной структуре управления на объекте электроэнергетики. В этом случае единичные случаи взлома и даже подкупа специалистов не смогут привести к масштабным сбоям в электроэнергетической системе и вызвать ужасные последствия.

Как уже было сказано, успешность кибератаки определяют не только технические средства, но и такой малоуправляемый и непредсказуемый фактор, как человеческий. Поэтому для обеспечения безопасности цифровых подстанций необходимо не допустить того, чтобы атака привела к выходу из строя или значительному повреждению сложного оборудования; обязательным является хотя бы в минимально допустимом по условиям эксплуатации объеме сохранять в условиях атаки функции управления и защиты, выполненные без использования современных цифровых технологий и не принимающие

участие в управлении интегрированных цифровых устройств. Со стороны это выглядит несколько реакционно, но позволит быстро восстановить работоспособность энергетического объекта, даже если цифровые устройства будут полностью выведены из строя. Кроме того, возможна реализация следующего комплекса мероприятий на цифровых подстанциях и объектах энергетики в целом [3]:

разделение информационных потоков от различных подсистем (особенно критически важных) на сегменты коммуникационных сетей передачи данных, не имеющих физических связей внутри энергетического объекта;

отказ от повсеместной унификации в коммуникационных сетях передачи данных на объектах энергетики, использование на ответственных участках одновременно контролируемых и защищенных узкоспециализированных протоколов передачи данных, препятствующих получению несанкционированной информации, а также получению несанкционированного доступа. Как правило, это влечет за собой использование различных криптоалгоритмов, что незначительно повышает задержки при передаче данных и вычислительную нагрузку, но делает сеть устойчивой ко многим видам атак;

применение каналов с односторонней передачей информации, но с контролем качества передачи, чтобы реализовать прикладную функцию (например, передачу информации от цифровых трансформаторов тока и напряжения к устройствам релейной защиты и автоматики (РЗиА), исключающую возможность атаки на такой трансформатор от скомпрометированного устройства РЗиА);

выделение сегментов сетей передачи данных, использующихся для настройки микропроцессорных устройств (например, на базе ПЛИС), в отдельный модуль с ограниченным доступом, находящийся в нормальном отключенном состоянии без возможности включения его удаленно и/или неавторизованно;

использование различного вида межсетевых экранов (firewalls), препятствующих взаимному обмену информацией между различными сегментами коммуникационных сетей на физическом (аналоговом) уровне, что не допускает выполнения несанкционированных действий.

Технические аспекты, регламентирующие обмен данными в информационном поле цифровых подстанций, приведены в подмножестве стандартов МЭК (IEC) 61850. Данные стандарты определяют использование коммуникационных протоколов MMS и GOOSE для обмена информацией. При этом протокол MMS предназначен для передачи данных от терминалов РЗиА в SCADA-систему для отображения и обработки, а стандарт GOOSE – для построения обмена данными между терминалами. Для информационных пакетов, сформированных в соответствии с протоколом GOOSE, данным стандартом определено применение MAC (Message authentication code), т. е. криптографического механизма, который дает уверенность в сохранении целостности информации, но не конфиденциальности технологических данных (передаваемые данные не шифруются). Таким образом, несмотря на защиту информации от преднамеренного искажения, предлагаемый стандартом протокол не позволяет в полной мере реализовать защиту передаваемой информации от неавторизованного доступа, что существенно снижает безопасность использования систем, построенных в соответствии со стандартом МЭК 61850.

В связи с тем, что предполагается дальнейшая реализация концепций интеллектуальной электроэнергетической системы с активно-адаптивной сетью (ИЭС ААС) и Smart Grid, указанные проблемы приобретают все большее значение,

например в случае появления виртуальных электростанций. Таким образом, несмотря на усиливающуюся цифровизацию, наибольшей угрозой безопасности для таких значимых инфраструктурных систем, как электроэнергетическая отрасль, становится человеческий фактор, причем, что важно, подчас опасность исходит от специалистов, чьей задачей как раз и является обеспечение этой самой безопасности [4].

Суммируя вышесказанное, можно отметить, что электроэнергетика еще долго будет оставаться интересным и в то же время самым трудным объектом с точки зрения всесторонней реализации информационной безопасности. Причинами этому будут как слабая проработанность нормативного технического регулирования аспектов информационной безопасности на всех уровнях, так и сложности, связанные с чисто техническими аспектами реализации (значительной зависимостью от иностранных производителей сетевого оборудования, трудностями сопряжения оборудования различных производителей, сознательным снижением криптостойкости используемых алгоритмов для повышения скорости и снижения вычислительной емкости оборудования). Возможно, впоследствии данный вопрос все-таки будет решен успешно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Духвалов А.П. Кибератаки на критически важные объекты – вероятная причина катастроф // *Вопросы кибербезопасности*. № 3 (4). 2014. С. 50–53.
2. Осак А.Б., Панасецкий Д.А., Бузина Е.Я. Кибербезопасность объектов электроэнергетики. Угрозы и возможные последствия. *Релейная защита и автоматика энергосистем: сборник докладов XXII конференции.* М., 2014. С. 417–423. DOI: 10.13140/RG.2.1.1059.5287.
3. Приказ Министерства энергетики РФ от 10 августа 2015 г. № 555 «Об организации работы по оповещению руководства Минэнерго России о технологических нарушениях, авариях, актах незаконного вмешательства, нештатных ситуациях, чрезвычайных ситуациях или иных событиях на объектах топливно-энергетического комплекса, которые влияют или могут повлиять на их функционирование, а также об угрозе возникновения указанных ситуаций». URL: http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71078922/ (дата обращения: 28.02.2019).
4. Москвин О., Мошкин М. Россия хуже США защищена от атаки на энергосистему. URL: https://vz.ru/economy/2018/9/16/941845.html (дата обращения: 28.02.2019).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КОРНЕЕВ Константин Борисович – кандидат технических наук доцент кафедры электроснабжения и электротехники, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: energy-tver@mail.ru
ОКУНЕВА Виктория Валерьевна – кандидат технических наук доцент кафедры электроснабжения и электротехники, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: tgtu_kafedra_ese@mail.ru
ПАВЛОВА Юлия Михайловна – ассистент кафедры электроснабжения и электротехники, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Корнеев К.Б., Окунева В.В., Павлова Ю.М. Открытость и защищенность протоколов передачи критической информации на объектах энергетики // Вестник Тверского государственного технического университета. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии. 2019. № 2 (2). С. 50–57.

OPENNESS AND SECURITY OF CRITICAL INFORMATION TRANSMISSION PROTOCOLS AT ENERGY OBJECTS

K.B. Korneev, V.V. Okuneva, Yu.M. Pavlova

Tver State Technical University (Tver)

Abstract. The implementation of the concept of Smart Grid required the transition of many power facilities to the use of digital data interfaces. At the same time, there are significant risks of interference, as well as data acquisition by third parties. The article explored the risks of building digital control systems at digital substations, and also proposed measures to reduce these risks.

Keywords: electric power industry, digital substation, risks, cryptography.

REFERENCES

1. Dukhvalov A.P. Cyber attacks on critical objects – the likely cause of disasters. *Voprosy kyberbezopasnosti*. № 3 (4). 2014. pp. 50–53. (In Russian).
2. Osak A.B., Panasetsky D.A., Buzina E.Ya. Cybersecurity of power facilities. Threats and possible consequences. *Releynaya zaschita I avtomatika energosistem:* materials of XXII conference. M., 2014. pp. 417–423. DOI: 10.13140/RG.2.1.1059.5287. (In Russian).
3. Order of the Ministry of Energy of the Russian Federation on August 10, 2015. No. 555 «On the organization of work on notifying the management of the Ministry of Energy of Russia of technological violations, accidents, acts of unlawful interference, emergency situations, emergency situations or other events at fuel and energy complex facilities that affect or may affect their functioning, as well as the threat of these situations». URL: http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71078922/ (date of access: 28.02.2019). (In Russian).
4. Moskvin O., Moshkin M. Russia is worse protected from attacks on the grid than the United States. URL: https://vz.ru/economy/2018/9/16/941845.html (date of access: 28.02.2019). (In Russian).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

KORNEEV Konstantin Borisovich – PhD of engineering sciences, associate professor of department of electricity and electrical engineering, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: energy-tver@mail.ru

OKUNEVA Victoria Valeryevna – PhD of engineering sciences, associate professor of department power supply and electrical equipment, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: tgtu_kafedra_ese@mail.ru

PAVLOVA Yulia Mikhaelovna – assistant of department of power supply and electrical equipment, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

CITATION FOR AN ARTICLE
Korneev K.B., Okuneva V.V., Pavlova Yu.M. Openness and security of critical information transmission protocols at energy objects // Vestnik of Tver state technical university. Ser.: Building. Electrical engineering and chemical technology. 2019. No. 2 (2). pp. 50–57.

УДК 669.187:621.186

РАСЧЕТ И СРАВНЕНИЕ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДУГОВЫХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

А.Н. Макаров, Ю.М. Павлова, В.В. Окунева
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

Аннотация. Осуществлен расчет и анализ КПД дуг и удельного расхода электроэнергии в дуговых сталеплавильных печах малой и большой вместимости. Выявлено, что причиной повышенного удельного расхода электроэнергии на расплавление шихты в печах малой вместимости является низкий КПД дуг, равный 0,55–0,57, и соответствующий ему удельный расход электроэнергии на расплавление (475–500 кВт·ч/т). В печах большой вместимости КПД дуг составляет 0,78–0,8, а удельный расход электроэнергии – 360–375 кВт·ч/т.

Ключевые слова: электрическая дуга, печь, сталь, тепловое излучение, КПД, энергетические показатели.

Российская металлургия известна во всем мире, так как она является довольно мощной и конкурентоспособной. Не является исключением и такая отрасль, как сталелитейное производство. В настоящее время РФ занимает пятое место в мире по количеству производимой стали. Несмотря на то, что внутренние интересы в металле довольно высоки, по состоянию на 2012 год из России было экспортировано порядка 40 % от общего количества продукции. Печи ДСП-5 мощностью 2,8 МВА продолжают работать на ряде сталелитейных производств.

Как известно, дуговые сталеплавильные печи (ДСП) малой вместимости характеризуются повышенным удельным расходом электроэнергии на расплавление шихты и за плавку в целом, который составляет 500–540 и 735–765 кВт·ч/т соответственно для печей ДСП-5 [1–3] и 450–490 и 680–715 кВт·ч/т для печей ДСП-100 [4, 5]. В современных высокомощных ДСП большой вместимости (например, ДСП-120), являющихся плавильными агрегатами, удельный расход электроэнергии на расплавление равен 375 кВт·ч/т [6].

Из сравнения удельного расхода электроэнергии на расплавление печей малой и большой вместимости следует, что печи малой вместимости потребляют на 35–45% больше электроэнергии на расплавление одной тонны стали по сравнению с печами большой вместимости. Удельный расход электроэнергии на 20–35 % больше и в старых, и в современных малотоннажных ДСП, оснащенных современными автоматизированными системами управления (АСУ), устройствами для вспенивания шлака и другими аппаратами для интенсификации плавки [7].

Необходимо определить причины большого электропотребления на расплавление в печах малой вместимости по сравнению с аналогичным показателем печей большой вместимости. Для решения данной задачи необходимо рассчитать их КПД в процессе расплавления шихты и провести сравнительный анализ изменения КПД дуг в ДСП.

Методика расчета и анализа энергетических параметров плавок и КПД дуг печей изложена в [8, 9]. Технические характеристики печей приведены в табл. 1.

Сравним технические характеристики работы печей ДСП-5 мощностью 2,8 МВА и печей ДСП-100 мощностью 45 МВА, работающих в 1980-е годы с полным циклом плавки.

Таблица 1. Технические характеристики дуговых сталеплавильных печей

№ п/п	Параметр печи	Условное обозначение	Единица измерения	Условное обозначение печи		
				ДСП-5 [11]	ДСП-100 [11]	ДСП-120 [6]
1	Вместимость	G	т	5/5	100	120
2	Мощность трансформатора	$S_т$	МВА	2,8/5	45	100
3	Вторичное напряжение (линейное)	$U_{2л}$	В	257–114/ 291–130	486–228	1100–600
4	Вторичное напряжение (фазное)	$U_{2ф}$	В	148–66/ 168–75	281–132	636–347
5	Ток дуги (максимальный)	$I_д$	кА	6,3/6,3	50	75
6	Время расплавления шихты	$\tau_р$	час	1,1–1,8/ 1,0–1,3	1,4–2,0	1,0
7	Время плавки	$\tau_{пл}$	час	3,5–4,5/ 2,0–3,0	3,5–4,0	1,0
8	Удельный расход электроэнергии на расплавление	$Q_{эр}$	кВт·ч/т	500/480–500	425	375
9	Удельный расход электроэнергии за плавку	$Q_э$	кВт·ч/т	650–750/640–750	475–525	375
10	Удельная мощность	$\Delta S_т$	кВА/т	560/1000	450	830
11	Диаметр распада электродов	$d_р$	мм	900/900	1400	1750
12	Диаметр ванны на уровне откосов	$D_в$	мм	2270/2270	5400	6800
13	Расстояние от дуги до стен	$l_с$	мм	685/685	2000	2525
14	Стойкость футеровки стен	$n_{ст}$	плавок	500–1700/ 400–1500	200	–
15	Стойкость футеровки свода	$n_{св}$	плавок	250/220–240	130	–

Примечание. В числителе указаны технические характеристики печи ДСП-5 мощностью 2,8 МВА, в знаменателе – мощностью 5 МВА.

Такие данные, как удельная мощность, время расплавления шихты, время плавки в печах малой и большой вместимости, были приблизительно одинаковы или близки по значению. Однако удельный расход электроэнергии на расплавление и за плавку в печи ДСП-5 на 20–40 % больше аналогичных показателей в печи ДСП-100. Стены и своды в печах ДСП-5, ДСП-100 футерованные. Износ стен в печах существенно отличался. Ток в печах ДСП-100 составляет 50 кА. Он воздействует значительным радиальным электродинамическим усилием на дугу, последняя – аксиальным усилием на ванну металла, вызывая в ванне углубление, в которое погружается дуга [10, 11].

В современных высокомощных большегрузных печах ДСП-120 осуществляется расплавление шихты, другие технологические операции выведены в агрегаты внепечной обработки стали. Печь снабжена газокислородными горелками (ГКГ), устройствами для вспенивания шлака (УВШ). За тридцатилетний период у большегрузных печей увеличились следующие параметры (сравниваются ДСП-100 и ДСП-120): удельная мощность – в 2 раза, напряжение и длина дуги соответственно –в 2–3 раза, ток – в 1,5 раза; уменьшились время расплавления шихты (в 1,5–2 раза), удельный расход электроэнергии на расплавление (на 15 %), печи снабдили водоохлаждаемыми панелями стен, сводов, современными АСУ, ГКГ, УВШ.

Для расчета среднего КПД дуг печей за период расплавления и последующего объяснения повышенного удельного расхода электроэнергии в печах малой вместимости (по сравнению с печами большой вместимости) необходимы данные энергетических балансов плавок, которые изложены в [10].

Воспользуемся результатами исследований энергетических балансов [6, 10] и рассчитаем энергетические параметры плавок. Характеристики балансовых плавок в период расплавления приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики балансовых плавок в период расплавления в ДСП

№ п/п	Показатели плавок	Условное обозначение	Единица измерения	ДСП-5 [11]	ДСП-100 [11]	ДСП-120 [6]
1	Марка стали	–	–	2х13	40х	н/д
2	Масса металла	$G_м$	т	4,76	104,2	120
3	Масса шлака	$G_ш$	т	0,3	4,8	5,5
4	Температура металла	$t_м$	°С	1580	1500	1620
5	Температура шлака	$T_ш$	°С	1590	1600	1670
6	Общий расход электроэнергии на расплавление	$\Sigma Q_э$	кВт·ч	2260	44310	45000
7	Общий расход энергии	$\Sigma Q_{пр}$	кВт·ч	3013	55149	78000
8	Удельный расход электроэнергии на расплавление	$Q_э$	кВт·ч/т	475	425	375
9	Удельный расход общей энергии	$Q_{пр}$	кВт·ч/т	633	529	650
10	Время расплавления	$\tau_р$	час	1,33	1,47	1,0

Как видно из данных табл. 2, удельный расход электроэнергии на расплавление в печи ДСП-120 – 375 кВт·ч/т, в печи ДСП-100 – 425 кВт·ч/т (на 13 % больше по сравнению с ДСП-120), в печи ДСП-5 – 475 кВт·ч/т (на 27 % больше по сравнению с печью ДСП-120). Меньший удельный расход электроэнергии на расплавление в печи ДСП-120 обуславливается использованием в процессе расплавления шихты ГКГ и УВШ. Однако удельный расход общей энергии на расплавление в печи ДСП-120 больше аналогичного показателя в печах ДСП-100, ДСП-5. Объяснение этого явления можно найти в энергетических балансах периода расплавления в печах [6, 10]. Данные энергобалансов [6, 10] дополним некоторыми расчетами.

Удельную полезную энергию $Q_{ПП}$ периода расплавления определим как сумму теплосодержаний стали $Q_С$ и шлака $Q_Ш$:

$$Q_{ПП} = Q_С + Q_Ш. \quad (1)$$

Удельную полезную энергию дуг $Q_{ДП}$ в печах ДСП-5, ДСП-100 установим как разность полезной энергии $Q_{ПП}$ и энергии реакции окисления Q_F, энергии шихты $Q_М$, электрических потерь $\Delta Q_Э$. С учетом того, что КПД реакции Q_F и $Q_М$ равны 1, получаем:

$$Q_{ДП} = Q_{ПП} - Q_F - Q_М - \Delta Q_Э. \quad (2)$$

В печи ДСП-120 приход энергии состоит из следующих видов энергии: электроэнергии $Q_Э$, реакции окисления Q_F, природного газа $Q_г$, кокса и электродов $Q_к$. Удельную полезную энергию дуг в печи ДСП-120 определим как разность удельной полезной энергии и удельных полезных энергий реакции окисления, кокса и электродов, природного газа, электрических потерь:

$$Q_{ДП} = Q_{ПП} - Q_F - \eta_{ГС}Q_Г - \eta_{КС}Q_К - \Delta Q_Э, \quad (3)$$

где $\eta_{ГС}$, $\eta_{КС}$ – КПД факела ГКГ и реакции окисления кокса и электродов соответственно.

В работе [9] выполнены расчеты КПД факела ГКГ, реакции окислений кокса и электродов и полезной энергии дуг $Q_{ДП}$ для балансовой плавки в период расплавления печи ДСП-120, $Q_{дп}$ = 277 кВт·ч/т. Запишем данное значение $Q_{ДП}$ в табл. 3. Средний за период расплавления КПД дуг $\eta_{дс}$ определим как частное от деления удельной полезной энергии дуг на удельный расход электроэнергии, выделяющейся в дугах $Q_{эд}$:

$$\eta_{ДС} = \frac{Q_{ДП}}{Q_{ЭД}} = \frac{Q_{ДП}}{Q_Э - \Delta Q_Э}, \quad (4)$$

где $Q_Э$ – приход удельной электрической энергии.

Средний за период расплавления тепловой КПД печи найдем как частное от деления полезной энергии на приход энергии $Q_{ПР}$:

$$\eta_Т = \frac{Q_{ПП}}{Q_{ПР}}. \quad (5)$$

Данные энергетических балансов [6, 10], а также результаты расчетов полезной энергии периода расплавления, полезной энергии дуг, КПД дуг, теплового КПД заносим в табл. 3.

Таблица 3. Энергетические балансы и средние энергетические показатели периода расплавления в ДСП

Показатели плавок, статьи прихода и расхода энергии	**Условное обозначение**	**ДСП-5 [10]**	**ДСП-100 [10]**	**ДСП-120 [6]**
Приход энергии, [(кВт·ч/т)/100 %], в том числе:	$Q_{пр}$	633/100	529/100	650/100
электрическая энергия	$Q_э$	475/80,4	425/80,3	375/58
энергия природного газа	$Q_г$	–	–	65/10
энергия кокса и электродов	$Q_к$	–	–	130/20
энергия реакций окисления Fe, Mn, Si	Q_F	118/18,7	99/18,8	80/12
энергия шихты и невязка	$Q_м$	6/0,9	5/0,9	н/д
Расход энергии, [(кВт·ч/т)/100 %], в том числе:	$Q_{ра}$	633/100	529/100	650/100
теплосодержание стали	$Q_с$	370/58,4	371/70,2	385/59
теплосодержание шлака	$Q_ш$	32/5,1	25/4,8	55/8
потери с охлаждающей водой	$\Delta Q_в$	7/1,1	18/3,4	50/8
потери с отходящими газами	$\Delta Q_г$	39/6,2	41/7,7	140/22
потери электрические	$\Delta Q_э$	35/5,6	42/8,0	20/3
потери при открытом своде и поверхностью футеровки	$\Delta Q_{пов}$	57/9,1	31/5,9	н/д
потери аккумулированные	$\Delta Q_ф$	92/14,5	н/д	н/д
суммарные потери	$\Sigma\Delta Q$	230/36,5	132/25	210/33
полезная энергия/% от $Q_{пр}$	$Q_{пп}$	402/63	396/75	440/68
полезная энергия дуг/% от $Q_э$	$Q_{дп}$	249/52	255/60	277/74
Средний КПД дуг	$\eta_{дср}$	0,57	0,67	0,78
Средний тепловой КПД	$\eta_т$	0,64	0,75	0,68

Как видно из табл. 3, теплосодержания стали и шлака в обследуемых печах имеют близкие значения. Несколько большее теплосодержание стали и шлака в печи ДСП-120 обусловлено большей температурой стали и шлака в печи ДСП-120 и большим количеством шлака в печи. Удельные потери с охлаждающей водой в печи ДСП-120 в 3–7 раз больше аналогичного показателя в печах ДСП-100, ДСП-5, что связано с использованием водоохлаждаемых панелей стен и свода в печи ДСП-120 и футерованных стен и сводов в печах ДСП-100, ДСП-5. Удельные потери с отходящими газами в печи ДСП-120 в 3,5 раза больше аналогичного показателя в печах ДСП-100, ДСП-5. Это объясняется интенсивным использованием в процессе расплавления в ДСП-120 природного газа как источника энергии в ГКГ и энергии кокса в УВШ. Удельные электрические потери в печи ДСП-120 в 1,75–2 раза меньше по сравнению с аналогичными показателями в печах ДСП-100, ДСП-5 вследствие совершенствования за тридцатилетний период токоподвода печи и уменьшения его активного сопротивления в 1,75–2 раза. Потери при открытом своде и поверхностью футеровки печи составляют 9,1 % расходной энергии в ДСП-5 и 5,9 % расходной энергии в печи ДСП-100 и составляют

малую неучитываемую величину в печи ДСП-120. Данный показатель потерь относится в основном к удельным потерям поверхности футеровки стен и свода печей (так как футеровка стен и свода в печи ДСП-120 отсутствует, следовательно, нет и потерь футеровкой печи).

Удельная полезная энергия в трех обследованных печах приблизительно одинаковая, что подтверждает правильность проведенных энергетических балансов [6, 10] и выполненных расчетов. Несколько большая полезная энергия в печи ДСП-120 объясняется более высокой температурой металла и большим количеством и температурой шлака в печи. Суммарные удельные потери энергии в печи ДСП-100 имеют наименьшее значение 25 %. В печи ДСП-120 этот показатель составляет 33 %, в печи ДСП-5 – 36,5 %. Удельные потери энергии (33 %) в печи ДСП-120 обусловлены интенсификацией процесса выплавки стали в печи, применением альтернативных источников энергии, природного газа, кокса и, как следствие, увеличением в 3,5 раза удельных потерь с охлаждающими газами. В печи ДСП-5 ГКГ, УВШ не используются, поэтому суммарные удельные потери равны 36,5 %, что можно объяснить низким средним за период расплавления КПД дуг $\eta_{дср} = 0,57$. В печах ДСП-100, ДСП-120 средние за период расплавления КПД дуг составляют 0,67 и 0,78 соответственно.

Ввод энергии в печь с помощью электрических дуг является наиболее эффективным способом с максимальным КПД. Менее эффективно используется тепло ГКГ, кокса и электродов. Однако использование порошка кокса в УВШ позволяет увеличить высоту слоя шлака и заглубить дуги в шлак, повысив их КПД.

При сравнении технико-экономических и энергетических показателей были выявлены причины повышенного удельного потребления электроэнергии на расплавление шихты ДСП малой вместимости (по сравнению с печами большой вместимости). Сравниваемые печи (ДСП-5, ДСП-100) работали в равных условиях без ГКГ, УВШ с полным циклом плавки. Выполненными расчетами установлено, что в печах малой вместимости КПД дуг ниже, чем в печах большой вместимости, что сказывается на повышенном удельном расходе электроэнергии в печах малой вместимости (по сравнению с большегрузными печами).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сойфер В.М. Выплавка стали в кислых электропечах. М.: Машиностроение, 2009. 480 с.
2. Григорьев В.П. Конструкции и проектирование агрегатов сталеплавильного производства. М.: Энергоатомиздат, 1991. 512 с.
3. Никольский Л.Е., Зинуров И.Ю. Оборудование и проектирование электросталеплавильных цехов. М.: Металлургия, 1993. 272 с.
4. Макаров А.Н., Свенчанский А.Д. Оптимальные тепловые режимы дуговых сталеплавильных печей. М.: Энергоатомиздат, 1992. 96 с.
5. Сойфер В.М. Энергосбережение в сталеплавильном производстве литейных цехов // *Электрометаллургия*. 2010. № 5. С. 21–25.
6. Евстратов В.Г., Киселев А.Д., Зинуров И.Ю., Шахиров З.Х., Маменко Ю.Ф., Шумаков А.Н., Гиндуллин М.Г. Особенности тепловой работы электропечи ДСП-120 Consteel на Ашинском металлургическом заводе // *Электрометаллургия*. 2012. № 8. С. 2–6.
7. Бершицкий И.М., Протасов А.В. Некоторые особенности и перспективы развития малотонной электрометаллургии // *Электрометаллургия*. 2015. № 10. С. 28–35.

8. Makarov A.N. Effect of the architecture on energy efficiency of electric arc furnaces of conventional and Consteel designs // *Metallurg*. Vol. 62. No. 9. pp. 882–891. DOI: 10.1007/s11015-019-00743-9.
9. Makarov A.N. Calculation and analysis of energy parameters of meltings in EAFs of conventional and Consteel design// *Metallurg*. Vol. 62. No. 10. pp. 974–978. DOI: 10.1007/s11015-019-00733-x.
10. Никольский Л.Е., Смоляренко В.Д., Кузнецов Л.Н. Тепловая работа дуговых сталеплавильных печей. М.: Металлургия, 1981. 320 с.
11. Макаров А.Н. Теплообмен в электродуговых и факельных металлургических печах и энергетических установках. СПб.: Лань, 2014. 384 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МАКАРОВ Анатолий Николаевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой электроснабжения и электротехники, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: tgtu_kafedra_ese@mail.ru
ПАВЛОВА Юлия Михайловна – ассистент кафедры электроснабжения и электротехники, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.
ОКУНЕВА Виктория Валерьевна – кандидат технических наук доцент кафедры электроснабжения и электротехники, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Макаров А.Н., Павлова Ю.М., Окунева В.В. Расчет и сравнение технико-экономических и энергетических показателей дуговых сталеплавильных печей // Вестник Тверского государственного технического университета. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии. 2019. № 2 (2). С. 57–64.

CALCULATION AND COMPARISON OF TECHNICAL AND ECONOMIC ENERGY INDICATORS OF ARC STEEL-MELTING FURNACES

A.N. Makarov, Yu.M. Pavlova, V.V. Okuneva
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. The calculation and analysis of the efficiency of arcs and the specific energy consumption in arc steelmaking furnaces of small and large capacity has been carried out. It is revealed that the reason for the increased specific energy consumption for melting the mixture in small capacity furnaces is the low efficiency of arcs, equal to 0,55–0,57 and the corresponding specific energy consumption for melting (475–500 kWh / t). In large capacity furnaces, the arc efficiency is 0,78–0,8, and the specific power consumption is 360–375 kWh / t.

Keywords: electric arc, furnace, steel, heat radiation, efficiency, energy performance.

REFERENCES

1. Soifer V.M. Vyplavka stali v kislyh elektropechah [Steel production in acid electric furnaces]. Moscow: Mashinostroenie, 2009. 480 p.
2. Grigoriev V.P. Konstrukcii i proektirovanie agregatov staleplavil`nogo proizvodstva [Construction and designing units steelmaking]. Moscow: Energoatomizdat, 1991. 512 p.

3. Nikol'skiy L.E., Zinurov I.Yu. Oborudovanie i proektirovanie elektrostaleplavil`nyh cehov [Equipment and design of electric furnace steelmaking plants]. Moscow: Metallurgy, 1993. 272 p.
4. Makarov A.N., Svenchanskiy A.D. Optimal`nye teplovye rezhimy dugovyh staleplavil`nyh pechej [Optimum thermal conditions of electric arc furnaces]. Moscow: Energoatomizdat, 1992. 96 p.
5. Soifer V.M. Energy Saving in steelmaking foundries // *Electrometallurgy*. 2010. No. 5. pp. 21–25 (In Russian).
6. Evstratov V.G., Kiselev A.D., Zinurov I.Y., Shahirov Z.H., Mamenko Y.F., Shumakov A.N., Gindullin M.G. Peculiarities of thermal operation of an electric furnace DSP-120 Consteel on the AMW // *Electrometallurgy*. 2012. No. 8. pp. 2–6. (In Russian).
7. Bershitsky I.M., Protasov A.V. Some features and prospects of development of low-tone electrometallurgy // *Electrometallurgy*. 2015. No. 10. pp. 28–35. (In Russian).
8. Makarov A.N. Effect of the architecture on energy efficiency of electric arc furnaces of conventional and Consteel designs // *Metallurg.* Vol. 62. No. 9. pp. 30–36. (In Russian). DOI: 10.1007/s11015-019-00743-9. (In Russian).
9. Makarov A.N. Calculation and analysis of energy parameters of meltings in EAFs of conventional and Consteel design // *Metallurg.* Vol. 62. No. 10. pp. 13–15. (In Russian). DOI: 10.1007/s11015-019-00733-x. (In Russian).
10. Nikolsky L.E., Smolyarenko V.D., Kuznecov L.N. Teplovaya rabota dugovyh staleplavil`nyh pechej [Thermal work of arc steel furnaces]. Moscow: Metallurgy, 1981. 320 p.
11. Makarov A.N. Teploobmen v elektrodugovyh i fakel`nyh metallurgicheskih pechax i energeticheskih ustanovkah [Heat exchange in electric arc and flare metallurgical furnaces and power plants]. SPb.: LAN', 2014. 384 p.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

MAKAROV Anatoly Nikolaevich – doctor of engineering sciences, professor, the head of the department of power supply and electrical equipment, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: tgtu_kafedra_ese@mail.ru
PAVLOVA Yulia Mikhaelovna – senior lecturer of department of power supply and electrical equipment, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.
OKUNEVA Victoria Valeryevna – PhD of engineering sciences the associate professor of power supply and electrical equipment, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

CITATION FOR AN ARTICLE

Makarov A.N., Pavlova Yu.M., Okuneva V.V. Calculation and comparison of technical and economic energy indicators of arc-steel furnaces // Vestnik of Tver state technical university. Ser.: Building. Electrical engineering and chemical technology. 2019. No. 2 (2). pp. 57–64.

УДК 004.94, 519.2

ОБРАБОТКА ИНФОРМАЦИИ В АДАПТИВНОЙ СИСТЕМЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ И РЕМОНТА ОБОРУДОВАНИЯ

А.Ю. Русин, Я.В. Барышев
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

Аннотация. В статье предложена методика повышения точности оценок максимального правдоподобия, получены модели, которые устанавливают связь относительного отклонения оценки максимального правдоподобия экспоненциального закона распределения от истинного значения с параметрами, которые описывают структуру выборки наработок на отказ. Модели получены в виде уравнений регрессии.

Ключевые слова: система, техническое обслуживание, ремонт, надежность оборудования, цензурированные выборки, метод максимального правдоподобия, компьютерное моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Система технического обслуживания и ремонта – это база нормативно-технических документов, которые нужны для разработки и составления графика технического обслуживания и ремонта (ТОР). Она включает в себя объем работ технического обслуживания, текущего или капитального ремонта; периодичность и структуру ТОР; нормы трудоемкости и времени ремонта; нормы по расходу основных материалов, запасных частей и комплектующих изделий; нормы запаса и резерва. Но следует отметить, что нормативная база формируется по среднеотраслевым показателям. В итоге одни и те же правила и нормативы ТОР используются на предприятиях, различающихся сроком службы и степенью износа оборудования, климатическими условиями, в которых оно работает, исполнением и видом, квалификацией персонала, который обслуживает оборудование, – и, скорее всего, не являются оптимальными для данного предприятия.

Таким образом, отсутствует связь между нормативной базой системы ТОР и условиями эксплуатации оборудования на предприятии. Это приводит к тому, что действующая система ТОР препятствует развитию и внедрению новых технологий в ремонте. Внедрение новых методов технической диагностики для периодического контроля состояния оборудования, совершенствование ремонтных работ увеличивает эксплуатационную надежность оборудования. Но периодичность работ ТОР, которая рассчитывается по действующим нормативам, не меняется. В итоге затраты, которые связаны с внедрением новых разработок, не окупаются.

В публикации [1] авторы также сделали вывод, что принципы жесткого закрепления длительности и структуры цикла ремонта отрицательно воздействуют на эффективность системы технического обслуживания и ремонта.

В [2] дается рекомендация настраивать систему ТОР, которая разработана при конструировании машин, при их эксплуатации. Необходимость корректировки обосновывается тем, что эксплуатация машин носит случайный характер и также хаотично изменяется их техническое состояние. Кроме того, накапливается опыт их эксплуатации. Наиболее полно этот подход реализован в США. В работах [3, 4, 5] отмечается, что в этой стране при выборе тактики и стратегии, форм ТОР в каждом отдельном случае полностью отсутствует шаблонный метод.

Для устранения вышеперечисленных недостатков следует создавать и внедрять на предприятиях адаптивную систему ТОР, которая свяжет периодичность ТОР с техническим состоянием и эксплуатационной надежностью оборудования.

Адаптивность – это такая особенность системы ТОР, которую можно охарактеризовать как гибкость; подстройка к изменению различных случайных и детерминированных факторов, которые воздействуют на оборудование при его работе, к изменению его надежности и условий, в которых оно эксплуатируется. Она обеспечивается изменением графика ТОР в зависимости от изменения надежности оборудования предприятия в целом или его отдельных подразделений. Это достигается благодаря тому, что промежуток между проведением различных запланированных работ ТОР определяется с помощью математических моделей технического обслуживания, текущего и капитального ремонта с использованием функции распределения наработок на отказ, среднего времени восстановления и других показателей надежности оборудования, которое эксплуатируется.

Алгоритм функционирования адаптивной системы ТОР: по специальной методике осуществляют сбор и последующую математическую обработку информации о надежности оборудования. По результатам этой обработки рассчитывают функции распределения наработок на отказ, среднее время восстановления оборудования и другие показатели надежности. Затем с помощью математических моделей ТОР определяют периодичность работ по ТОР. Потом составляют график ТОР.

Методы обработки статистической информации о надежности оборудования и математические модели ТОР, которые используются для расчета интервала восстановления, являются основными элементами математического обеспечения системы.

Экономическая эффективность автоматизированной системы ТОР в большой степени зависит от точности оценок параметров закона распределения отказов оборудования, так как один из основных элементов моделей, которые применяются для расчета оптимальной периодичности ТОР, – это функция распределения наработок на отказ.

При определении параметров закона распределения отказов и показателей надежности оборудования для предприятия (а тем более его структурного подразделения) количества наблюдаемого однотипного оборудования часто не хватает для получения полных выборок наработок на отказ за время наблюдений. Исходя из этого, внедрение автоматизированной системы ТОР с функциями определения оптимальной периодичности ТОР, которая соответствует условиям эксплуатации и надежности оборудования отдельного предприятия, ставит задачу оценки параметров функции распределения отказов по малым многократно цензурированным выборкам. Основной метод, который используется для оценки параметров законов распределения по малым многократно цензурированным выборкам, – это метод максимального правдоподобия (МП).

Повышение точности оценок МП напрямую связано с увеличением экономической эффективности автоматизированной системы ТОР.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данной статье приведены результаты исследований, которые позволяют сделать вывод о точности оценок МП параметра экспоненциального закона распределения (ЭЗР), рассчитанным по малым многократно цензурированным справа выборкам. Такие выборки

формируются при проведении испытаний по плану *[N, U, Z]* или при осуществлении наблюдений за отказами с начала эксплуатации оборудования.

[N, U, Z] – это один из планов испытаний. При применении данного плана проводят испытания одновременно над *N* объектами. Объекты, которые отказали, не заменяют и не ремонтируют. При наработке $z_i = min(t_i, \tau_i)$, τ_i – наработка до прекращения испытаний работоспособного *i*-го объекта; t_i – наработка до его отказа.

Исследования осуществлялись путем имитационного моделирования на ЭВМ цензурированных выборок, подобных тем, которые формируются при исследовании показателей надежности оборудования в системе ТОР.

Для проведения исследований разработан алгоритм и программа моделирования процесса отказов на ЭВМ, возникающих при проведении эксплуатационных испытаний оборудования:

1. На ЭВМ генерируется случайная величина *t*, которая распределена по исследуемому экспоненциальному закону распределения. Она рассчитывается по формуле

$$z = -\frac{1}{\lambda}\ln R,$$

где *R* – случайная величина, равномерно распределенная на интервале (0,1).

2. Генерируется одна случайная величина τ, которая должна быть распределена по цензурирующему закону распределения (в качестве него использовался усеченный справа нормальный закон распределения).

3. Полученные случайные величины сравнивают. Если $t > \tau$, то к той выборке, которая генерируется, прибавляется случайная величина τ. Она соответствует наработке до цензурирования. Если $t < \tau$, то к выборке добавляется случайное число *t*. Оно соответствует наработке до отказа.

4. Моделирование выполняется до равенства числа сгенерированных случайных величин числу членов выборки *N* (объему выборки), которое задано.

В эксперименте генерировались многократно цензурированные справа малые выборки случайных величин с объемом *N* = 5, 10, 15, 20, 25.

Выборки генерировались в количестве три тысячи для каждого числа членов выборки *N*. По каждой выборке сделан расчет исследуемой оценки МП и ее относительного отклонения δ от истинного значения параметра экспоненциального закона распределения по формуле

$$\delta = \frac{\lambda - \lambda_{ОМП}}{\lambda},$$

где λ – параметр ЭЗР, выбранный для генерации выборки; $\lambda_{ОМП}$ – его оценка МП.

Результаты эксперимента были сведены в гистограмму относительных отклонений δ оценок МП параметра ЭЗР от их истинных значений на рис. 1. На оси *X* расположены интервалы отклонений δ, а на оси *Y* отложены проценты их попаданий в рассматриваемый интервал.

По экспериментальным данным видно, что многие оценки МП, которые получены по малым многократно цензурированным справа выборкам, имеют большие отклонения от истинных значений. Например, при *N* = 5 у 1 % оценок ЭЗР относительные отклонения находятся в пределах от 10 до 20; 4 % – от 5 до 10; 8 % – от 3 до 5. При росте объема

выборки N точность оценок ЭЗР увеличивается. Относительные отклонения оценок МП экспоненциального распределения при N = 25 не превышают 2. Но при этом у 2 % оценок относительные отклонения составляют от 1,5 до 2; 3 % – от 1 до 1,5; 9 % – от 0,75 до 1; 12 % – от 0,5 до 0,75. При N = 5, 10, 15 заметно достаточно большое смещение оценок МП.

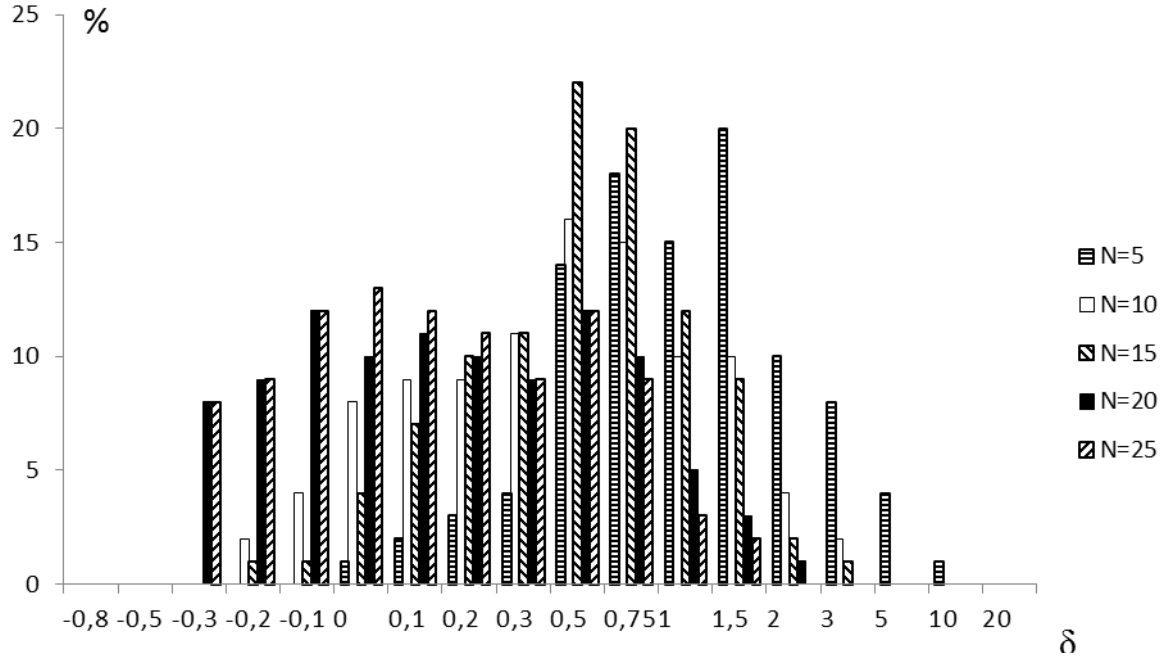


Рис. 1. Относительные отклонения оценки максимального правдоподобия

По итогам проведенного эксперимента можно сделать вывод, что точность метода МП при количестве членов выборки N < 25 недостаточна. Относительное отклонение оценок от истинных значений может быть больше 3, а у половины всех оценок относительные отклонения больше 0,3 (в зависимости от числа членов выборки).

В данной статье предложена методика, которая позволяет повысить точность оценок МП, полученных по малым многократно цензурированным выборкам.

Задача проведенных исследований – получение математических моделей, которые устанавливают связь между относительным отклонением оценок МП от истинного значения параметра ЭЗР и параметрами, которые характеризуют структуру выборки.

Для решения поставленной задачи были осуществлены:

1. Моделирование на ЭВМ выборок случайных величин, которые адекватны выборкам наработок на отказ, формирующимся при эксплуатационных испытаниях оборудования и распределенным по экспоненциальному закону. Формировались многократно цензурированные справа малые выборки.

2. Расчет параметров, описывающих структуру выборки. В эксперименте, который был проведен, использовались пять стандартных параметров выборки [6, 7]: степень цензурирования, эмпирический коэффициент асимметрии, коэффициент вариации полных случайных величин, коэффициент эксцесса, коэффициент вариации. Еще пять параметров получены как производные из стандартных характеристик с помощью математических выражений: отношение математического ожидания цензурированных случайных величин к математическому ожиданию всех членов выборки; отношение моды к математическому ожиданию; относительное отклонение математического ожидания от середины

вариационного размаха; отношение математического ожидания полных случайных величин к математическому ожиданию всех членов выборки; отношение медианы к математическому ожиданию.

На все вышеприведенные параметры выборки не влияют абсолютные значения случайных величин, так как значения измеряются в относительных единицах. Поэтому эти уравнения подходят для оборудования с разными средними наработками на отказ.

3. Определение оценок МП параметра ЭЗР и расчет их отклонений по выражению

$$\bar{y} = \frac{\lambda}{\lambda_{ОМП}}.$$

4. Построение регрессионных зависимостей. Для каждого объема выборки N было составлено свое уравнение регрессии.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Математические модели построены в классе линейных уравнений регрессии вида

$$\bar{y}(x) = b_0 + b_1 x_1 + \Lambda + b_{10} x_{10}. \quad (1)$$

Получены значимые уравнения. Коэффициенты регрессионных уравнений b_0, $b_1,\ldots,b_{10}$ и параметры значимости этих уравнений приведены в табл. 1, в которой Q – общая сумма квадратов результативного признака; $Q_{пр}$ – общая сумма квадратов, характеризующая влияние признаков; $Q_{ост}$ – остаточная сумма квадратов, т. е. влияние неучтенных факторов.

Таблица 1. Коэффициенты и параметры значимости уравнений регрессии

b	***N***				
	5	**10**	**15**	**20**	**25**
b_0	0,1	1,079	0,952	1,09	1,22
b_1	–0,8	–1,483	–1,551	–2,898	–2,795
b_2	0,036	–0,036	–0,183	–0,185	–0,086
b_3	0,017	–0,008	0,023	–0,073	–0,147
b_4	–0,054	–0,077	–0,102	–0,113	–0,092
b_5	0,019	0,019	–0,002	0,017	0,028
b_6	–0,076	0,033	0,124	0,211	0,108
b_7	0,021	0,101	0,216	0,565	0,434
b_8	–0,354	–0,38	–0,219	–0,222	–0,224
b_9	0,006	–0,008	0,004	0,035	0,074
b_{10}	0,01	–0,008	–0,002	–0,045	–0,04
Q	91	164	88	284	250
$Q_{пр}$	56	124	58	207	180
$Q_{ост}$	35	40	30	77	70

Уравнения регрессии, которые получены, позволяют повысить точность оценки МП путем введения поправки к оценке МП по выражению

$$\lambda_{КОН} = \lambda_{ОМП} \cdot \bar{y}(x), \quad (2)$$

где $\lambda_{КОН}$ – конечная оценка параметра распределения.

Для оценки эффективности полученных регрессионных уравнений был проведен вычислительный эксперимент. Для каждой выборки распределенных по экспоненциальному закону случайных величин, смоделированной по выражению (1), были рассчитаны поправки к оценке МП и конечная оценка ЭЗР по уравнению (2).

Результаты этих исследований показаны в табл. 2 и на рис. 2–6.

Таблица 2. Дисперсия начальных *δ нач* и конечных *δ кон* относительных отклонений оценок экспоненциального распределения

N	***δ нач***	***δ кон***
5	0,945	0,088
10	0,318	0,035
15	0,179	0,023
20	0,162	0,028
25	0,125	0,029

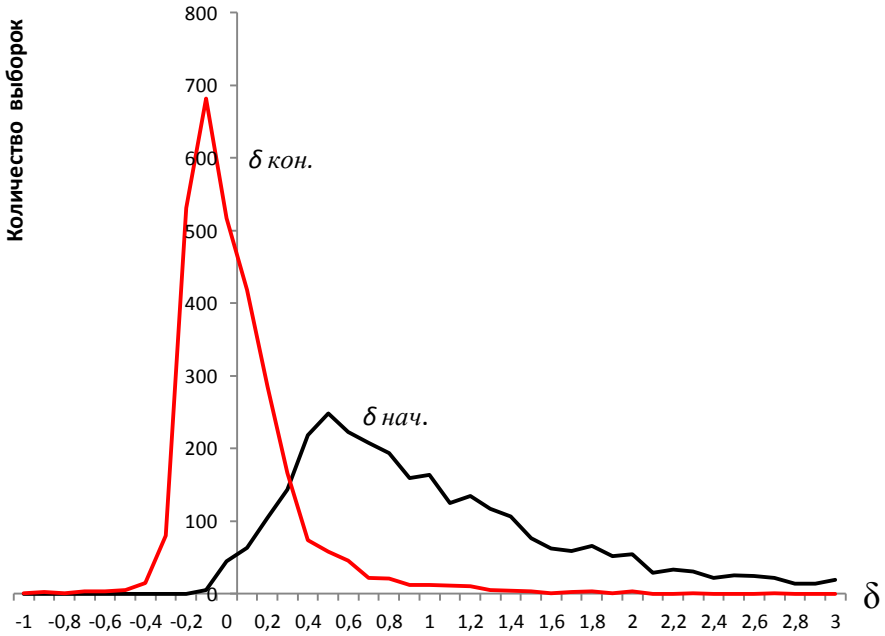


Рис. 2. Начальные и конечные относительные отклонения оценки λ для $N = 5$

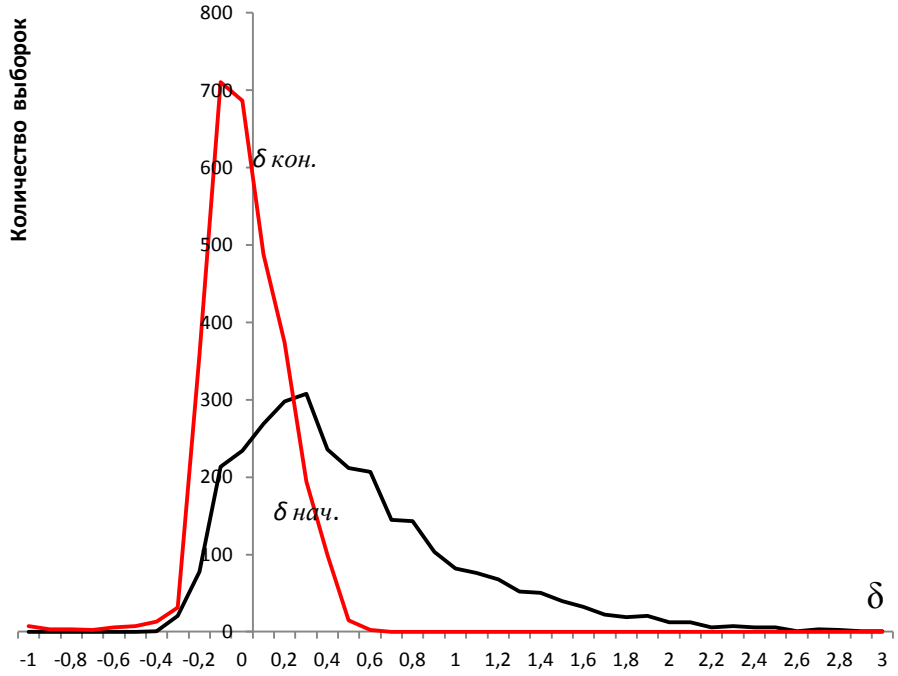


Рис. 3. Начальные и конечные относительные отклонения оценки λ для $N = 10$

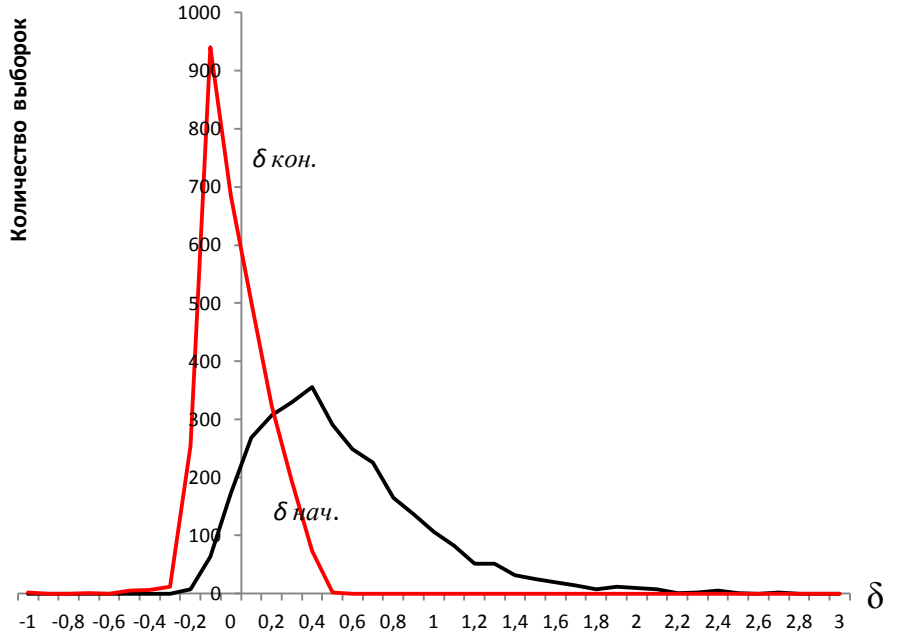


Рис. 4. Начальные и конечные отклонения оценки параметра λ для $N = 15$

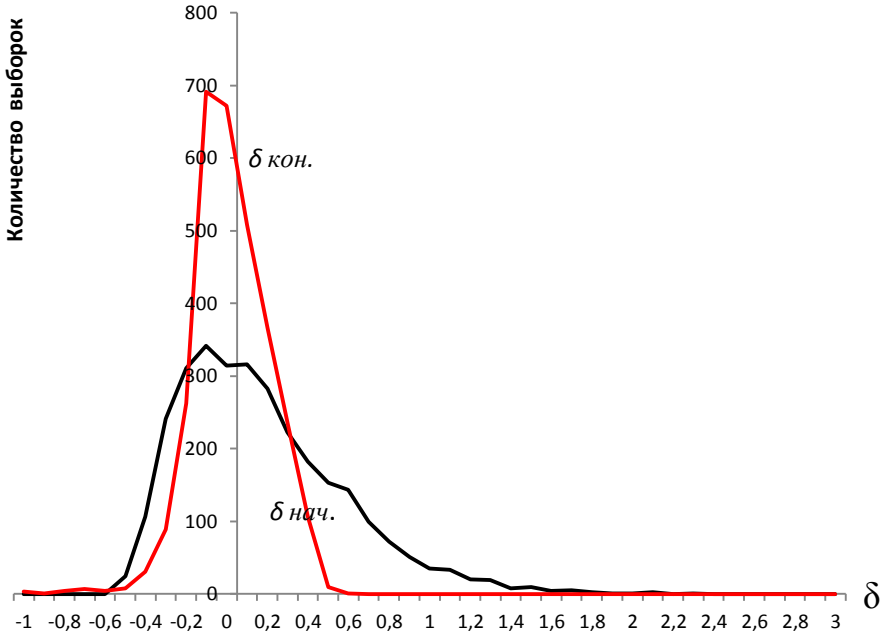


Рис. 5. Начальные и конечные относительные отклонения оценки λ для $N = 20$

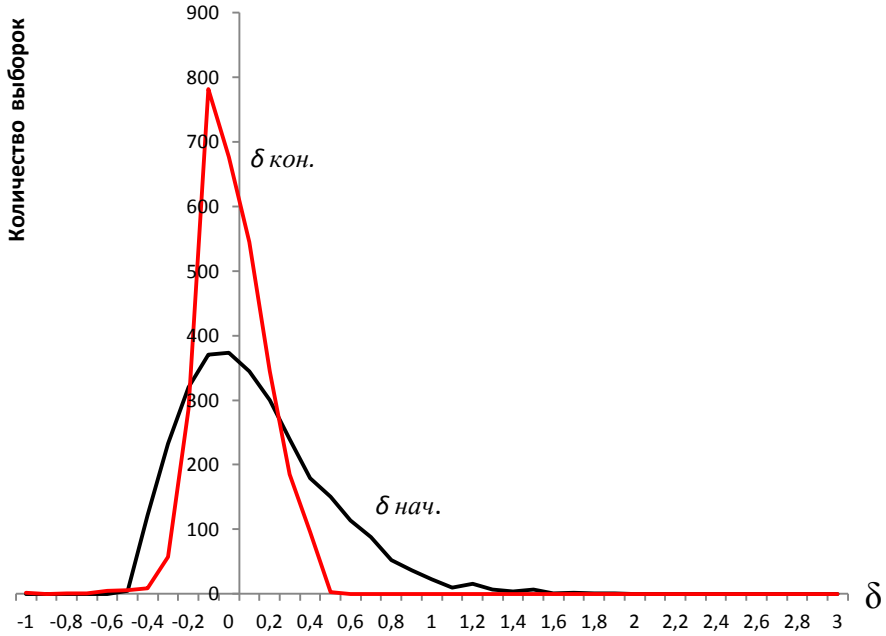


Рис. 6. Начальные и конечные относительные отклонения оценки λ для $N = 25$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение разработанных моделей значительно повышает точность оценок МП. По данным табл. 2 видно, что дисперсия относительных отклонений оценок экспоненциального закона распределения снижается в 4–10 раз. При этом с уменьшением числа членов выборки N эффективность применения разработанных моделей возрастает. Из табл. 2 также видно, что при уменьшении N с 25 до 10 дисперсия относительных отклонений оценок МП δ *нач* возрастает в 2,5 раза (с 0,125 до 0,318), а дисперсия относительных отклонений конечных оценок δ *кон*, полученных применением разработанной методики, увеличивается очень незначительно (с 0,029 до 0,035). На практике (при испытании оборудования) это позволит сократить время испытаний и сохранить достоверность рассчитанных показателей надежности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uhlmann W. Entwicklungstendenzen auf dem Gebiet der Instandhaltun // Fertingstechnick und Betrieb. 1974. No. 10. Vol. 10.
2. Надежность в машиностроении: справочник / под общ. ред. В.В. Шашкина, Г.П. Карзова. СПб.: Политехника, 1992. 719 с.
3. Каннингхем К., Кокс В. Методы обеспечения ремонтопригодности. М.: Советское радио, 1978. 312 с.
4. Проблемы экономики и организации машиностроения в США. М.: Наука, 1985.
5. Шухгальтер М.Л. Организация вспомогательных работ в машиностроении США. М.: НИИМАШ, 1979. 62 с.
6. Ивченко Г.И., Медведев Ю.И. Математическая статистика. М.: Высшая школа, 1992. 304 с.
7. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. М.: ФИЗМАЛИТ, 2006. 816 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

РУСИН Александр Юрьевич – кандидат технических наук доцент кафедры электроснабжения и электротехники, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: alexrusin@inbox.ru

БАРЫШЕВ Яков Васильевич – аспирант кафедры электроснабжения и электротехники, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Русин А.Ю., Барышев Я.В. Обработка информации в адаптивной системе технического обслуживания и ремонта оборудования // Вестник Тверского государственного технического университета. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии. 2019. № 2 (2). С. 65–74.

PROCESSING OF INFORMATION IN ADAPTIVE MAINTENANCE AND REPAIR EQUIPMENT SYSTEM

A.Yu. Rusin, Ya.V. Baryshev
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. This work proposes a method for increasing the accuracy of maximum likelihood estimates, and regression models are constructed that establish the relationship between the deviation of the maximum likelihood estimate from the true value and the parameters characterizing the sampling structure.

Keywords: repair system, equipment reliability, censored samples, maximum likelihood method, computer modelling.

REFERENCES

1. Uhlmann W. Entwicklungstendenzen auf dem Gebiet der Instandhaltung // *Ferti-ngstechnick und Betrieb.* 1974. No. 10. Vol. 10.
2. Nadezhnost’ v mashinostroyenii: pravochnik [Reliability in mechanical engineering: Reference book] / Pod red. V.V. Shashkina, G.P. Karzova. SPb.: Politekhnika, 1992. 719 s.
3. Kanningkhem K., Koks V. Methods of ensuring maintainability. M.: Sovetskoye radio, 1978. 312 p.
4. Problemy ekonomiki i organizatsii mashinostroyeniya v SSHA [Problems of economy and the organization of mechanical engineering in the USA]. M.: Nauka, 1985.
5. Shukhgal’ter M.L. Organizatsiya vspomogatel’nykh rabot v mashinostroyenii SSHA [The organization of auxiliary works in mechanical engineering of the USA.]. M.: NIIMASH, 1979. 62 p.
6. Ivchenko G.I., Medvedev Yu.I. Matematicheskaya statistika [Mathematical statistics]. M.: Vysshaya shkola, 1992. 304 s.
7. Kobzar’ A.I. Prikladnaya matematicheskaya statistika. Dlya inzhenerov i nauchnykh rabotnikov [Applied mathematical statistics. For engineers and scientists]. M.: FIZMALIT, 2006. 816 p.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

RUSIN Aleksandr Yur'evich – PhD of engineering sciences associate professor of the department of power supply and electrical engineering, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: alexrusin@inbox.ru
BARYSHEV Yakov Vasil'evich – postgraduate of the department of power supply and electrical engineering, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: i73m@mail.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Rusin A.Yu., Baryshev Ya.V. Processing of information in adaptive maintenance system and repair equipment system // Vestnik of Tver state technical university. Ser.: Building. Electrical engineering and chemical technology. 2019. No. 2 (2). pp. 65–74.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.6

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КЕТОНОВ

М.Г. Виноградова
Тверской государственный университет (г. Тверь)

Аннотация. Обсуждается энтальпия образования $\Delta_f H^0_{298(г)}$ и $\Delta_f H^0_{298(ж)}$ кетонов. Выведены рабочие формулы. Проведены численные расчеты, согласующиеся с экспериментом. Получены новые данные. Установлен ряд закономерностей, связывающих энтальпию образования со строением кетонов. Найдено, что энтальпия образования зависит от длины цепи и разветвленности кетонов.

Ключевые слова: структура, энтальпия образования, расчетные методы.

ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей в химии является создание веществ с заданными свойствами. В настоящий момент накоплен огромный теоретический материал и существует возможность синтеза практически любого химического соединения, что требует как оптимизации процесса, так и покупки дорогостоящих материалов, использования различных физико-химических методов анализа. Поэтому особенно острыми становятся вопросы осознанного выбора целевого соединения, определения возможных условий проведения реакций, предсказания свойств еще не полученных веществ.

Развитие расчетных методов и получение с их помощью новой информации в настоящее время является актуальным.

Цель статьи – выявление закономерностей в энтальпии образования кетонов, проведение численных расчетов.

Объект исследования – кетоны. Они токсичны; участвуют в метаболизме веществ в живых организмах, являются природными красителями и стероидными гормонами, входят в состав эфирных масел, используются в качестве растворителей и т.д.

В статье применяются феноменологические методы исследования, базирующиеся на модели «молекула – система взаимодействующих атомов – атом-атомное представление». Данные методы реализуются в виде аддитивных схем расчета и прогнозирования, с помощью которых определяются энтальпия образования молекул [1–3] и другие свойства [4–10].

Были использованы также методы линейной алгебры: выбор линейно независимых параметров расчетных схем, их определение через исходные экспериментальные данные и т. д.; методы статистической обработки численных данных и методы регрессионного анализа; позволяющий находить наилучшие значения параметров метод наименьших квадратов (МНК) [1, 11].

По теме исследования есть литература обзорного и/или справочного характера [12, 13], монографии и учебные пособия [14–16].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Молекула при феноменологическом подходе рассматривается как система взаимодействующих атомов, в которой энтальпия образования может быть представлена как сумма свойств, приходящихся на атом-атомные взаимодействия: отдельных атомов (p_α), пары атомов ($p_{\alpha\beta}$), трех атомов ($p_{\alpha\beta\gamma}$) и т. д. [1, 10, 11]. В вышеназванном подходе неизвестные параметры находятся через экспериментальные данные с помощью МНК, позволяющего находить наиболее вероятные значения параметров [1, 10, 11]. Результаты же расчетов обычно оцениваются средней абсолютной ошибкой расчета ($|\bar{\varepsilon}|$), максимальным отклонением (ε_{max}) и др.

В статье выведены аддитивные схемы расчета для кетонов в разных приближениях.

Простые схемы не учитывают взаимное влияние между несвязанными атомами:

$$P_{C_nH_{2n}O} = h_{CC}p_{C-C} + h_{CO}p_{C-O} + h_{CH}p_{C-H}. \quad (1)$$

Такие схемы не отображают эффекта структурной изомерии.

В первом приближении рассмотрим взаимное влияние атомов, удаленных не далее чем через один скелетный атом по цепи молекулы:

$$P_{C_nH_{2n}O} = h_{CC}p_{C-C} + h_{CO}p_{C-O} + h_{CH}p_{C-H} + x_{CC_1}\Gamma_{CC} + x_{CO_1}\Gamma_{CO} + x_{CCC_1}\Delta_{CCC} + x_{CCO_1}\Delta_{CCO}. \quad (2)$$

Во втором приближении добавляется взаимное влияние атомов, удаленных не далее чем через два скелетных атома по цепи молекулы:

$$P_{C_nH_{2n}O} = h_{CC}p_{C-C} + h_{CO}p_{C-O} + h_{CH}p_{C-H} + x_{CC_1}\Gamma_{CC} + x_{CO_1}\Gamma_{CO} + x_{CCC_1}\Delta_{CCC} + x_{CCO_1}\Delta_{CCO} + x_{CC_2}\tau_{CC} + x_{CO_2}\tau_{CO}. \quad (3)$$

В третьем приближении учитывается также и взаимное влияние атомов, удаленных не далее чем через три скелетных атома по цепи молекулы:

$$P_{C_nH_{2n}O} = h_{CC}p_{C-C} + h_{CO}p_{C-O} + h_{CH}p_{C-H} + x_{CC_1}\Gamma_{CC} + x_{CO_1}\Gamma_{CO} + x_{CCC_1}\Delta_{CCC} + x_{CCO_1}\Delta_{CCO} + x_{CC_2}\tau_{CC} + x_{CO_2}\tau_{CO} + x_{CC_3}\omega_{CC} + x_{CO_3}\omega_{CO} \quad (4)$$

и т. д.

При определенных допущениях схема (4) переходит в (3), (3) – в (2), а последняя – в (1).

Формулы (1)–(4) удобны для массового расчета и прогнозирования различных свойств кетонов (в том числе и энтальпии образования).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ экспериментальных данных по энтальпии образования $\Delta_fH^0_{298(г)}$ и $\Delta_fH^0_{298(ж)}$ кетонов позволил установить ряд закономерностей [1, 10, 11]:

1. Энтальпия образования зависит от длины цепи молекулы. Данная зависимость носит линейный характер для гомологов аналогичного строения. Это говорит о постоянном энергетическом вкладе CH_2-группы.

2. При увеличении длины цепи молекулы $\Delta_fH^0_{298(г)}$ и $\Delta_fH^0_{298(ж)}$ уменьшаются (табл. 1).

3. Разности энергий между структурными изомерами кетонов достигают 2,2 и 3,5 кДж/моль соответственно, причем наибольшие значения $\Delta_fH^0_{298(г)}$ и $\Delta_fH^0_{298(ж)}$ имеют неразветвленные кетоны (табл. 1).

Таблица 1. Энтальпии образования кетонов в газовой и жидкой фазах (в кДж/моль)

№	Молекула	$\Delta_f H^0_{298(г)}$ [16]	$\Delta_f H^0_{298(ж)}$ [16]
1	$CH_3C(O)CH_3$	–217,1	–248,4
2	$CH_3C(O)CH_2CH_3$	–238,5	–273,3
3	$CH_3C(O)CH_2CH_2CH_3$	–259,0	–297,3
4	$CH_3CH_2C(O)CH_2CH_3$	–	–296,5
5	$CH_3C(O)CH(CH_3)_2$	–262,5	–299,5
6	$(CH_3)_2CHC(O)CH(CH_3)_2$	–311,5	–352,9
7	$(CH_3)_3CC(O)CH(CH_3)_2$	–	–381,6

В табл. 2 и 3 приведены найденные МНК значения энтальпийных параметров и результаты расчета энтальпий образования в газовой и жидкой фазах соответственно ряда кетонов по схемам (1)–(4).

В результате нехватки экспериментальных данных получились системы с линейно зависимыми столбцами. Поэтому в схемах (1)–(3) в газообразной фазе параметры Γ_{co} и Δ_{cco} пропадают, параметры $p_{c\text{-}c}$, $p_{c\text{-}o}$, $p_{c\text{-}н}$ были заменены на параметр a, а параметры τ_{cc} и τ_{co} – на параметр b. В данном случае $a = p_{C-C} + p_{C-O}$ и $x_{CC_2}\tau_{CC} + x_{CO_2}\tau_{CO}$.

В жидкой фазе в схемах (1)–(4) параметры Γ_{co}, Δ_{cco} и ω_{co} пропадают, а параметры $p_{c\text{-}c}$, $p_{c\text{-}o}$, $p_{c\text{-}н}$ были заменены на параметр a, где $a = p_{c-c} + p_{c-o}$.

Таблица 2. Параметры схем и результаты расчета энтальпий образования в газовой фазе кетонов (в кДж/моль) в разных приближениях

Параметр	Значения параметров оценки при их различном числе		
	$\Delta_f H^o_{298(г)}$		
	1	3	4
a	–17,186	–32,574	–32,917
Γ_{CC}	–	76,450	79,750
Δ_{CCC}	–	–80,979	–82,950
b	–	–	–1,500
$\lvert \bar{\varepsilon} \rvert$	30,0	0,6	0,5
ε_{max}	62,4	–1,3	–1,2

Таким образом, в зависимости от полноты учета влияния несвязанных атомов согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями $\Delta_f H^o_{298(г)}$ и $\Delta_f H^o_{298(ж)}$ улучшается.

Рассчитанные величины согласуются с экспериментальными (в разных приближениях – по-разному) и позволяют предсказать недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

В табл. 4 и 5 представлены параметры схем расчета, а в табл. 6 и 7 – результаты расчета энтальпии образования в газовой и жидкой фазе кетонов C_3-C_7 по формулам (3) и (4) соответственно.

Таблица 3. Параметры схем и результаты расчета энтальпий образования в жидкой фазе кетонов (в кДж/моль) в разных приближениях

Параметр	Значения параметров оценки при их различном числе			
	$\Delta_f H^o_{298(ж)}$			
	1	3	5	6
a	–18,510	–33,926	–26,956	–26,956
Γ_{CC}	–	67,015	–5,714	–6,090
Δ_{CCC}	–	–48,844	2,186	2,757
τ_{CC}	–	–	61,867	62,709
τ_{CO}	–	–	0,443	0,413
ω_{CC}	–	–	–	–0,527
$\lvert\bar{\varepsilon}\rvert$	41.7	8,7	0,4	0,3
ε_{max}	81,8	11,9	–0,9	0,8

Таблица 4. Параметры схем расчета свойств кетонов в газовой фазе

Молекула	Число параметров			
	a	Γ_{cc}	Δ_{ccc}	b
$CH_3C(O)CH_3$	9	1	0	0
$CH_3C(O)CH_2CH_3$	12	2	0	2
$CH_3C(O)CH_2CH_2CH_3$	15	3	0	3
$CH_3C(O)CH(CH_3)_2$	15	4	1	4
$(CH_3)_2CHC(O)CH(CH_3)_2$	21	7	2	8

Таблица 5. Параметры схем расчета свойств кетонов в жидкой фазе

Молекула	Число параметров					
	a	Γ_{cc}	Δ_{ccc}	τ_{cc}	τ_{co}	ω_{cc}
$CH_3C(O)CH_3$	9	1	0	0	0	0
$CH_3C(O)CH_2CH_3$	12	2	0	1	1	0
$CH_3C(O)CH_2CH_2CH_3$	15	3	0	2	1	1
$CH_3CH_2C(O)CH_2CH_3$	15	3	0	2	2	1
$CH_3C(O)CH(CH_3)_2$	15	4	1	2	2	0
$(CH_3)_2CHC(O)CH(CH_3)_2$	21	7	2	4	4	4
$(CH_3)_3CC(O)CH(CH_3)_2$	24	10	5	5	5	6

Таблица 6. Результаты расчета по уравнению (3) энтальпий образования кетонов в газовой фазе

№	Молекула	$\Delta_f H^\circ_{298(г)}$, кДж/моль	
		из опыта [16]	расчет
1	2	3	4
1	$CH_3C(O)CH_3$	–217,1	–216,5
2	$CH_3C(O)CH_2CH_3$	–238,5	–238,5
3	$CH_3C(O)CH_2CH_2CH_3$	–259,0	–259,0
4	$CH_3CH_2C(O)CH_2CH_3$	–	–260,5

Продолжение табл. 6

1	2	3	4
5	$CH_3C(O)CH(CH_3)_2$	–262,5	–263,7
6	$CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_3$	–	–279,5
7	$CH_3CH_2C(O)CH_2CH_2CH_3$	–	–281,0
8	$CH_3C(O)CH_2CH(CH_3)_2$	–	–282,7
9	$CH_3C(O)CH(CH_3)CH_2CH_3$	–	–285,7
10	$CH_3C(O)C(CH_3)_3$	–	–375,1
11	$CH_3CH_2C(O)CH(CH_3)_2$	–	–285,7
12	$CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	–	–300,1
13	$CH_3C(O)CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	–	–303,2
14	$CH_3C(O)CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	–	–304,7
15	$CH_3C(O)CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	–	–306,2
16	$CH_3C(O)CH(CH_3)CH(CH_3)_2$	–	–310,9
17	$CH_3C(O)C(CH_3)_2CH_2CH_3$	–	–398,6
18	$CH_3C(O)CH(CH_2CH_3)_2$	–	–307,7
19	$CH_3C(O)CH_2C(CH_3)_3$	–	–392,6
20	$CH_3CH_2C(O)CH_2CH_2CH_2CH_3$	–	–301,5
21	$CH_3CH_2C(O)CH_2CH(CH_3)_2$	–	–304,7
22	$CH_3CH_2C(O)CH(CH_3)CH_2CH_3$	–	–307,7
23	$CH_3CH_2C(O)C(CH_3)_3$	–	–397,1
24	$CH_3CH_2CH_2C(O)CH_2CH_2CH_3$	–	–301,5
25	$CH_3CH_2CH_2C(O)CH(CH_3)_2$	–	–306,2
26	$(CH_3)_2CHC(O)CH(CH_3)_2$	–311,5	–310,9

Таблица 7. Результаты расчета по уравнению (4)
энтальпий образования кетонов в жидкой фазе

№	Молекула	$\Delta_f H^\circ_{298(ж)}$, кДж/моль	
		из опыта [16]	Расчет
1	2	3	4
1	$CH_3C(O)CH_3$	–248,4	–248,7
2	$CH_3C(O)CH_2CH_3$	–273,3	–272,5
3	$CH_3C(O)CH_2CH_2CH_3$	–297,3	–297,3
4	$CH_3CH_2C(O)CH_2CH_3$	–296,5	–296,9
5	$CH_3C(O)CH(CH_3)_2$	–299,5	–299,7
6	$CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_3$	–	–322,1
7	$CH_3CH_2C(O)CH_2CH_2CH_3$	–	–321,7
8	$CH_3C(O)CH_2CH(CH_3)_2$	–	–325,4
9	$CH_3C(O)CH(CH_3)CH_2CH_3$	–	–261,8
10	$CH_3C(O)C(CH_3)_3$	–	–327,4
11	$CH_3CH_2C(O)CH(CH_3)_2$	–	–322,8
12	$CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	–	–346,9
13	$CH_3C(O)CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	–	–350,2
14	$CH_3C(O)CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	–	–287,5

Продолжение табл. 7

1	2	3	4
15	$CH_3C(O)CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	–	–287,1
16	$CH_3C(O)CH(CH_3)CH(CH_3)_2$	–	–327,2
17	$CH_3C(O)C(CH_3)_2CH_2CH_3$	–	–329,6
18	$CH_3C(O)CH(CH_2CH_3)_2$	–	–324,4
19	$CH_3C(O)CH_2C(CH_3)_3$	–	–356,9
20	$CH_3CH_2C(O)CH_2CH_2CH_2CH_3$	–	–346,4
21	$CH_3CH_2C(O)CH_2CH(CH_3)_2$	–	–349,8
22	$CH_3CH_2C(O)CH(CH_3)CH_2CH_3$	–	–386,7
23	$CH_3CH_2C(O)C(CH_3)_3$	–	–355,6
24	$CH_3CH_2CH_2C(O)CH_2CH_2CH_3$	–	–346,4
25	$CH_3CH_2CH_2C(O)CH(CH_3)_2$	–	–349,4
26	$(CH_3)_2CHC(O)CH(CH_3)_2$	–352,9	–352,8

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были выявлены закономерности, связывающие энтальпию образования со строением кетонов. Установлено, что энтальпия образования зависит от длины цепи молекулы. Данная зависимость носит линейный характер для гомологов аналогичного строения, что говорит о постоянном энергетическом вкладе CH_2-группы. При увеличении длины цепи молекулы $\Delta_f H^0_{298(г)}$ и $\Delta_f H^0_{298(ж)}$ уменьшаются. Разности энергий между структурными изомерами кетонов небольшие, причем наибольшие значения $\Delta_f H^0_{298(г)}$ и $\Delta_f H^0_{298(ж)}$ имеют неразветвленные кетоны. Были также выведены рабочие формулы для расчета энтальпии образования кетонов. По полученным схемам было проведено систематическое расчетно-теоретическое исследование. Расчетным путем установлена новая числовая информация об энтальпии образования кетонов.

Обнаруженные закономерности и данные могут быть использованы химиками-технологами и инженерами-химиками при проведении ими термодинамических расчетов технологических процессов в нефтехимии и химии топлива, а также при подготовке справочных изданий по термодинамическим свойствам веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.
2. Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 360 с.
3. Яровой С.С. Методы расчета физико-химических свойств углеводородов. М.: Химия, 1978. 256 с.
4. Виноградова М.Г., Жерихова А.М. Энергия Гиббса алкинов // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* 2016. № 2 (3). С. 292–293.
5. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. Термохимия органических свободных радикалов. М.: Наука, 2001. 304 с.
6. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. Количественные корреляции «структура–свойство» алканов. Аддитивные схемы расчета: учебное пособие. Тверь: ТвГУ, 1999. 96 с.

7. Папулов Ю.Г., Левин В.П., Виноградова М.Г. Строение вещества в естественно-научной картине мира. Молекулярные аспекты. Тверь: ТвГУ, 2005. 208 с.
8. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. Взаимосвязь феноменологических методов расчета энтальпий образования свободных радикалов (энергий диссоциации химических связей) // *Журнал физической химии.* 1993. Т. 67. № 5. С. 925–932.
9. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Энергия химических связей: основные закономерности и методы расчета: обзор // *Вестник Тверского государственного университета. Сер.: Химия.* 2006. № 8 (25). Вып. 3. С. 5–39.
10. Виноградова М.Г. Энергии разрыва связей в кетонах. Численные расчеты и основные закономерности // *Вестник Тверского государственного технического университета. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии*. 2019. № 1 (1). С. 70–78.
11. Виноградова М.Г. Расчетные методы исследования взаимосвязи «структура-свойство» в атом-атомном представлении: дис. ... докт. хим. наук. Тверь, 2004. 440 с.
12. Pedley I.B., Naylor R.D., Kirly S.P. Thermochemical data of organic compounds. London: Chepman and Hall, 1986. pp. 87–232.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978. Т. 1. 495 с.; 1979. Т. 2. 431 с.
14. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 944 с.
15. Yu-Ran Luo. Handbook of bond dissociation energies in organic com-pounds. Florida: CRC Press, 2003. 380 p.
16. Lange's Handbook of Chemistry / Editor: J.A. Dean. (15th Edition), McGraw-Hill. 1999. URL: http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf (date of access: 10.12.2018).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук профессор кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (ТвГУ), 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Виноградова М.Г. Энтальпия образования кетонов // Вестник Тверского государственного технического университета. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии. 2019. № 2 (2). С. 75–82.

ENTHALPY OF FORMATION OF KETONES

M.G. Vinogradova
Tver State University (Tver)

Abstract. The enthalpy of formation of $\Delta_f H^0_{298(g)}$ and $\Delta_f H^0_{298(l)}$ of ketones is discussed. Working formulas are received. The numerical calculations consistent with an experiment are carried out. New data are obtained. A number of the regularities connecting an education enthalpy with the structure of ketones is established. It is found that the enthalpy of education depends on length of a chain and branching of ketones.

Keywords: structure, education enthalpy, calculation methods.

REFERENCES

1. Papulov Yu.G., Vinogradova M.G. Raschetnye metody v atom-atomnom predstavlenii. [Calculation methods in atom-atom representation]. Tver: TSU, 2002. 232 p.
2. Stepanov N.F., Erlykina M.E., Filippov G.G. Metody linejnoj algebry v fizicheskoj himii. [Methods of linear algebra in physical chemistry]. M.: MSU, 1976. 360 p.
3. Yarovoj S.S. Metody raschyota fiziko-himicheskih svojstv uglevodorodov. [Methods for calculating the physicochemical properties of hydrocarbons]. M.: Chemistry, 1978. 256 p.
4. Vinogradova M.G., Zherikhov A.M. Gibbs energy of alkynes // *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij*. 2016. No. 2 (3). pp. 292–293. (In Russian).
5. Orlov Yu.D., Lebedev Yu.A., Saifullin I.Sh. Termohimiya organicheskih svobodnyh radikalov. [Thermochemistry of organic free radicals]. M.: Science, 2001. 304 p.
6. Vinogradova M.G., Papulov Yu.G., Smolyakov V.M. Kolichestvennye korrelyacii «struktura–svojstvo» alkanov. Additivnye skhemy raschyota. [Quantitative correlations «structure – property» of alkanes. Additive calculation schemes]. Tver: TvSTU, 1999. 96 p.
7. Papulov Yu.G., Levin V.P., Vinogradova M.G. Stroenie veshchestva v estestvenno-nauchnoj kartine mira. Molekulyarnye aspekty [The structure of matter in the natural world picture]. Tver: TvGTU, 2005. 208 p.
8. Orlov Yu.D., Lebedev Yu.A. The relationship of phenomenological methods for calculating the enthalpies of formation of free radicals // *Zhurnal fizicheskoy himii*. 1993. T. 67. No. 5. pp. 925–932. (In Russian).
9. Papulov Yu.G., Vinogradova M.G. The energy of chemical bonds: the basic laws and methods of calculation // *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser.: Himiya*. 2006. No. 8 (25). Iss. 3. pp. 5–39. (In Russian).
10. Vinogradova M.G. Energies of breaking bonds in ketones. Numerical calculations and basic laws // *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Ser.: Stroitel'stvo. Elektrotekhnika i himicheskie tekhnologii*. 2019. No. 1 (1). pp. 70–78. (In Russian).
11. Vinogradova M.G. Computational methods for the study of the relationship «structure-property» in the atom-atomic representation: dokt. dis. (chemical). Tver, 2004. 440 p.
12. Pedley I.B., Naylor R.D., Kirly S.P. Thermochemical data of organic compounds. London: Chepman and Hall, 1986. pp. 87–232.
13. Termodinamicheskie svojstva individual'nyh veshchestv. [Thermodynamic properties of individual substances]. M.: Nauka, 1978. T. 1. 495 p.; 1979. T. 2. 431 p. (In Russian).
14. Stall D., Westram E., Zinke G. Himicheskaya termodinamika organicheskih soedinenij [Chemical thermodynamics of organic compounds]. M.: Mir, 1971. 944 p.
15. Yu-Ran Luo. Handbook of bond dissociation energies in organic com-pounds. Florida: CRC Press, 2003. 380 p.
16. Lange's Handbook of Chemistry / Editor: J.A. Dean. (15th Edition). McGraw-Hill. 1999. URL: http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf (date of access: 10.12.2018).

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

VINOGRADOVA Marina Gennadievna – doctor of chemical sciences professor of physical chemistry, Federal State educational institution of higher education budget «Tver State University» (TvGU), 33, Zhelyabov street, Tver, 170100, Russia.

CITATION FOR AN ARTICLE

Vinogradova M.G. Entalpy of formation of ketones // Vestnik of Tver state technical university. Ser.: Building. Electrical engineering and chemical technology. 2019. No. 2 (2). pp. 75–82.

УДК 543.054:543.621

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КИНЕТИКИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ ХИЗЛЕВУДИТА

А.И. Пичугина, И.Г. Критова
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

Аннотация. Методом вращающегося диска получены скорости растворения хизлевудита в азотной кислоте. Для оценки количественного содержания никеля в растворе исследованы методы переменнотоковой полярографии, атомно-абсорбционного анализа, фотометрический метод и метод инверсионной вольтамперометрии. Выбран наиболее оптимальный и эффективный способ определения металла с наименьшей относительной ошибкой и максимальной воспроизводимостью эксперимента.

Ключевые слова: сульфид никеля, хизлевудит, скорость растворения, переменнотоковая полярография, атомно-абсорбционный анализ, фотометрический метод, инверсионная вольтамперометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Быстрое ежегодное возрастание потребления никеля приводит к истощению запасов никельсодержащих сульфидных руд. Для устранения этой проблемы необходимо найти новые источники получения металла и разработать технологии по его извлечению из бедных низкосортных руд. Исследование кинетики окислительного растворения сульфидов является основополагающим при разработке новых гидрометаллургических технологий и невозможно без применения современных методик определения металла в полученных пробах.

МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

Исследованный образец хизлевудита получен методом высокотемпературного синтеза путем спекания порошкообразного никеля с элементарной серой в вакууме по уравнению

$$3Ni + 2S = Ni_3S_2.$$

В зависимости от соотношения Ni и S, температуры и давления синтеза возможно образование целого ряда различных сульфидов никеля: α-NiS – миллерит, β-NiS – никколит, NiS_2 – ваэсит, Ni_3S_2 – хизлевудит, Ni_3S_4 – полидимит, Ni_7S_8 – годлевскит [1].

Из диаграммы (рис. 1) следует, что образование Ni_3S_2 возможно при взаимодействии порошкообразного никеля и элементарной серы, взятой в пятикратном избытке по сравнению со стехиометрическим количеством, и продолжительном воздействии температуры (800 °C). В этих условиях хизлевудит является конечным продуктом реакции сульфидирования.

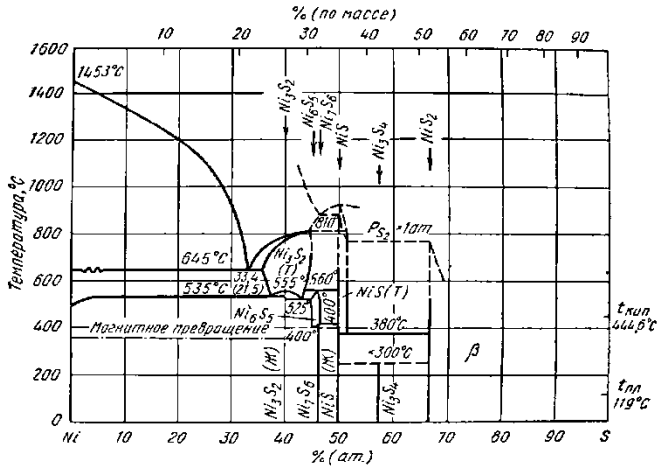


Рис. 1. Диаграмма состояния Ni–S

При высокотемпературном воздействии на S и Ni протекает конкурирующий процесс окисления. Для предотвращения образования оксидов синтез проводили в запаянной под вакуумом кварцевой ампуле, помещенной в стальную гильзу с толщиной стенок 8 мм и небольшим количеством порошкообразной серы. Гильза представляла собой фрагмент трубы из жаропрочной стали с заваренными торцами.

Кинетику растворения синтезированного хизлевудита в азотной кислоте исследовали методом вращающегося диска. Для реализации метода необходимо иметь образец с низкой пористостью, высокой механической прочностью и достаточной площадью плоской поверхности контакта с раствором.

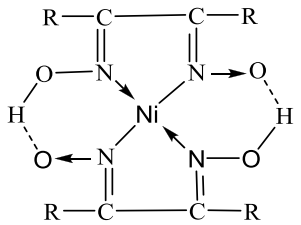
Диски из сульфида никеля готовили путем прессования порошка хизлевудита при удельном давлении 300 МПа с применением органического вяжущего материала из резольных фенолформальдегидных смол и поливинилбутираля.

Скорость растворения рассчитывали по количеству ионов металла, переходящих в раствор в единицу времени с 1 дм^2 поверхности диска [2].

Фотометрическое определение никеля

Определение массовой концентрации никеля фотометрическим методом основано на экстракции хлороформом комплексного соединения никеля с α-фурилдиоксимом с дальнейшим определением массовой концентрации никеля методом фотометрии при 390–430 нм на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

Известен ряд α-диоксимов, которые широко используются для фотометрического определения никеля с применением метода экстракции. В экстракт переходят соединения состава



Устойчивость формирующихся диоксиматов никеля обосновывается образованием четырех пятичленных циклов.

Чувствительность метода при использовании различных диоксимов и растворителей приведена в табл. 1.

Таблица 1. Чувствительность метода определения никеля

Реагент для определения	**Чувствительность Ni, мкг/см^2 для $lg\ I_0/I$ = 0,001**
Экстракция диметилглиоксима никеля хлороформом	0,016 (372 нм)
Экстракция метилэтилглиоксима никеля хлороформом	0,013 (378 нм)
Экстракция α-фурилдиоксима никеля хлороформом	0,004 (434 нм)
Экстракция диэтилдитиокарбамата никеля хлороформом	0,0019 (329 нм)

Комплексные соединения никеля с различными *α*-диоксимами в растворе хлороформа имеют три линии поглощения; самая интенсивная лежит в ультрафиолетовой области, в которой поглощают и сами реагенты [3]. Чувствительность этих растворов одинакова, но при конечной экстракции в случае использования *α*-фурилдиоксима никеля пробы переводят из водной фазы в меньший объем органического растворителя. Кроме того, отпадает необходимость в операции предварительного выделения никеля при помощи диметилглиоксима.

α-Фурилдиоксимат никеля (иногда называемый неониклоном) менее устойчив; он разрушается при удалении избытка реагента щелочью, поэтому в ультрафиолетовой области проводить измерение поглощения *α*-фурилдиоксимом никеля невозможно. Тем не менее *α*-фурилдиоксим является ценным для фотометрического определения никеля, так как имеется возможность проводить измерение оптической плотности в видимой области спектра.

Максимум светопоглощения *α*-фурилдиоксимата никеля в четыреххлористом углероде находится при 436 нм. Молярный коэффициент поглощения равен $1{,}82 \cdot 10^4$ (удельное поглощение – 0,31). Коэффициент ε возрастает до $2{,}2 \cdot 10^4$, если экстракцию проводят из водного раствора, содержащего 25 % этилового спирта.

Образование комплекса никеля с *α*-фурилдиоксимом протекает количественно с максимальной степенью извлечения, а сам комплекс можно экстрагировать в довольно широком пределе значений pH – от 7,5 до 9,0.

Аналитическое определение никеля методом инверсионной вольтамперометрии

Метод основан на предварительной адсорбции диметилглиоксимата никеля (II) на индикаторном амальгамном электроде с последующим катодным восстановлением данных комплексов [4]. Определение никеля методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА включает в себя предварительную подготовку проб путем минерализации и последующий анализ водного раствора пробы.

Потенциал максимума регистрируемого аналитического сигнала (катодного пика) никеля равен минус (1,1±0,1) В.

Полярографическое определение никеля

Для контроля содержания катионов Ni^{2+} в растворе использовали метод полярографии переменного тока [5]. Скорость развертки потенциала при анализе принимали равной 2 мВ·с$^{-1}$, переменнотоковое смещение потенциала – 40 мВ. Потенциал ртутного капельного электрода находился в пределах от –0,9 до –1,6 В (относительно насыщенного каломельного электрода). Величина потенциала полуволны восстановления катионов никеля равна – 1,33 В (относительно насыщенного каломельного электрода).

Методом добавок сравнивали высоты пиков на полярограммах, полученных при анализе пробы раствора с неизвестным содержанием Ni^{2+} и пробы этого же раствора с добавкой известного количества стандартного раствора катионов металла.

Атомно-абсорбционный анализ никеля

Для нахождения неизвестной концентрации никеля в пробе проводили атомно-абсорбционный анализ на спектрометре «Спираль-17» методом добавок [6].

Аналитический сигнал для каждой из полученных серий растворов измеряли не менее трех раз. Используя метод наименьших квадратов, рассчитывали коэффициенты градуировочной зависимости из графика в координатах D (атомное поглощение) от C (концентрация добавки, мкг/л).

Концентрацию никеля из растворенного хизлевудита в исследуемом растворе определяли с учетом разбавления.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучены зависимости удельного количества катионов никеля (q, моль·см$^{-2}$), переходящего в раствор азотной кислоты при C = 0,03 моль·дм$^{-3}$ с единицы площади поверхности вращающегося диска из хизлевудита при температуре T = 298 K с частотой вращения диска ω = 1,6 с$^{-1}$ и продолжительностью опыта τ = 6000 с.

При заданных условиях в течение всего процесса каждые 20 минут отбирали пробу с растворенным никелем. После пробоподготовки полученных образцов установление количества металла проводили методами переменнотоковой полярографии, атомно-абсорбционного анализа, фотометрическим методом и методом инверсионной вольтамперометрии с целью подбора наиболее эффективного способа определения Ni^{2+} с наименьшей относительной ошибкой и максимальной воспроизводимостью эксперимента.

Проведена статистическая обработка полученных результатов. Из опытов найдена величина дисперсии воспроизводимости $S^2_{воспр}$ в результате проведения n параллельных опытов согласно уравнению:

$$S^2_{воспр} = \sum_{i=1}^{n} (y_i - y_{ср})^2/(n-1),$$

где $y_{ср}$ – среднее значение отклика y по данным n параллельных опытов.

Пример расчета дисперсии воспроизводимости эксперимента представлен в табл. 2. Условия, в которых проводились опыты: растворение хизлевудита в азотной кислоте с концентрацией 0,03 моль·дм$^{-3}$, температура T = 298 K, частота вращения диска ω = 1,6 с$^{-1}$, фотометрический метод определения.

Таблица 2. Расчет дисперсии воспроизводимости эксперимента

№	W, моль/дм^{2}с	lg(W), моль/дм^{2}с	(lg(W) – lg(W)$_{ср.знач}$)
1	$1{,}50454\cdot10^{-6}$	–5,82262	0,00052536
2	$1{,}50216\cdot10^{-6}$	–5,82328	0,00016314
3	$1{,}50199\cdot10^{-6}$	–5,82333	0,00021102
4	$1{,}50221\cdot10^{-6}$	–5,82327	0,00015121
Среднее значение		–5,82312	Σ 0,00105072

Получена дисперсия воспроизводимости эксперимента $S^2_{воспр} = 3{,}68 \cdot 10^{-6}$ при n = 4.

Проведен сравнительный анализ полученных дисперсий воспроизводимости эксперимента при одинаковых условиях разными методами определения никеля в растворе (табл. 3).

Таблица 3. Дисперсии воспроизводимости эксперимента разными методами анализа

Метод аналитического определения никеля в растворе	**Значение дисперсии воспроизводимости эксперимента $S^2_{воспр}$**
Переменнотоковая полярография методом добавок на «ППТ-1»	$8{,}75 \cdot 10^{-2}$
Атомно-абсорбционный анализ на спектрометре «Спираль-17»	$2{,}95 \cdot 10^{-4}$
Фотометрический метод на анализаторе «Флюорат-02»	$3{,}68 \cdot 10^{-6}$
Инверсионная вольтамперометрия на анализаторах типа ТА	$3{,}00 \cdot 10^{-6}$

Из табл. 3 следует, что для исследования кинетики растворения синтезированного хизлевудита в кислых средах наиболее точные результаты получены методом фотометрического определения металла с экстракцией никеля α-фурилдиоксимом.

Выбранным методом анализа проб исследована скорость растворения никеля в разбавленном растворе азотной кислоты (рис. 2).

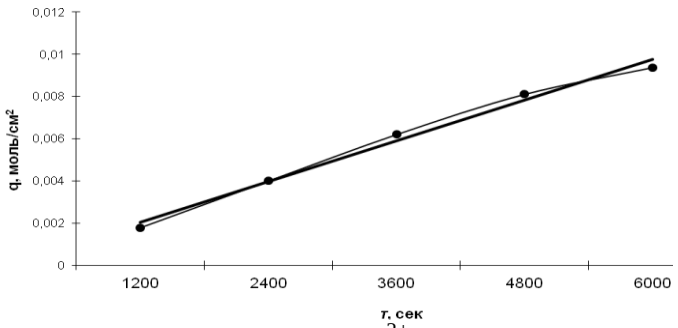


Рис. 2. Зависимость количества Ni^{2+}, перешедшего в раствор, от времени протекания процесса растворения при С (HNO_3) = 0,03 моль·экв/л, Т = 298 °К и ω = 1,6 $с^{-1}$

Удельная скорость растворения (W, моль · $дм^{-2} \cdot с^{-1}$) при заданных условиях составила 1,579 · 10^{-6} моль·$дм^{-2} \cdot с^{-1}$. Кинетическая зависимость удельного количества переходящего в раствор никеля (Q, моль/$см^2$) от времени имеет линейный характер. Поскольку длительное растворение не приводит к замедлению процесса, можно предполагать, что на поверхности синтезированного хизлевудита не образуются твердые продукты взаимодействия и процесс протекает в кинетическом режиме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов выбран для исследования кинетики растворения синтезированного хизлевудита метод фотометрического определения никеля с экстракцией α-фурилдиоксимом, так как с помощью данного метода были получены

наиболее точные результаты с наименьшей относительной ошибкой установления и максимально возможной воспроизводимостью эксперимента.

Существенными преимуществами выбранного метода анализа никеля перед другими являются:

возможность одновременного определения в широком линейном диапазоне концентраций и определение различных сосуществующих форм элемента;

низкие пределы обнаружения, достигающие для никеля уровня 10^{-9} –10^{-10} М;

высокая селективность и хорошие метрологические характеристики;

легкость компьютеризации и автоматизации аналитических определений;

относительная простота и сравнительная дешевизна приборов.

Фотометрическим методом получена удельная скорость растворения никеля в разбавленном растворе азотной кислоты $W = 1{,}579 \cdot 10^{-6}$ моль·дм$^{-2}$·с$^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1965. 391 с.
2. Луцик В.И., Соболев А.Е. Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфидов металлов. Тверь: ТГТУ, 2009. 140 с.
3. ПНД Ф 14.1:2:4.202-03 Методика измерения массовой концентрации никеля в пробах природных сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Москва: ООО «Люмекс-маркетинг», 2003. 24 с.
4. ПНД Ф 14.1:2:4.233-06 Методика выполнения измерений массовой концентрации никеля методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА. Томск: ООО «НПП Томьаналит», 2006. 22 с.
5. Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Богдацов М.В., Косяков Д.С., Шкаев А.Н., Горбова Н.С., Гусаков Л.В. Физико-химические методы анализа. Ч. 2. Архангельск: АГТУ, 2003. 228 с.
6. Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В. [и др.]. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа. М.: Химия, 2001. 496 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПИЧУГИНА Анна Игоревна – кандидат химических наук доцент кафедры химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: idpo-chem-pichugina@bk.ru

КРИТОВА Ирина Геннадьевна – магистрант II курса кафедры химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: lazuriny.vi@mail.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Пичугина А.И., Критова И.Г. Аналитическое определение никеля при исследовании кинетики окислительного растворения хизлевудита // Вестник Тверского государственного технического университета. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии. 2019. № 2 (2). С. 83–89.

ANALYTICAL DEFINITION OF NICKEL AT THE RESEARCH OF KINETICS OF OXIDIZING DISSOLUTION HEAZLEWOODITE

A.I. Pichugina, I.G. Kritova

Abstract. The method of the rotating disk received speeds of dissolution of the heazlewoodite in nitric acid. To assess the quantitative content of nickel in the solution, the methods of alternating polarography, atomic absorption analysis, photometric method and the method of inversion voltammetry were investigated. The most optimal and effective method for determining the metal with the lowest relative error and the maximum reproducibility of the experiment was chosen.

Keywords: nickelic sulphide, heazlewoodite, dissolution rate, alternating current, atomic-and-absorption analysis, photometric method, stripping voltammetry.

REFERENCES

1. Klyuchnikov N.G. Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu. [Guide to inorganic synthesis]. M.: Chemistry, 1965. 391 p. (In Russian).
2. Lutsik V.I., Sobolev A.E. Kinetika gidroliticheskogo i okislitel'nogo rastvoreniya sul'fidov metallov. [Kinetika of hydrolytic and oxidizing dissolution of sulfides of metals]. Tver.: TGTU, 2009. 140 p. (In Russian).
3. PND F 14.1:2:4.202-03 the Technique of measurement of mass concentration of nickel in tests of natural sewage by a photometric method on the analyzer of Flyuorat-02 liquid. Moscow: LLC Lyumeks-marketing, 2003. 24 p. (In Russian).
4. PND F 14.1:2:4.233-06 the Technique of performance of measurements of mass concentration of nickel by method of an inversion voltamperometriya on analyzers of the THAT type. Tomsk: LLC NPP Tomyanalit, 2006. 22 p. (In Russian).
5. Bogolitsyn K.G., Ayzenshtadt A.M., Bogdatsov M.V., Kosyakov D.S., Shkayev A.N., Gorbova N.S., Gusakov L.V. Fiziko-himicheski metody analiza. [Physico-chemical methods of analysis]. Arkhangelsk: ASTU, 2003. 228 p. (In Russian).
6. Zhukov A.F., Kolosova I.F., Kuznetsov V.V. Analiticheskaya himiya. Fizicheskie i fiziko-himicheskie metody analiza. [Analytical chemistry. Physical and physical and chemical methods of the analysis]. M.: Chemistry, 2001. 496 p. (In Russian).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

PICHUGINA Anna Igorevna – PhD associate professor of the department of chemistry, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: idpo-chem-pichugina@bk.ru
KRITOVA Irina Gennadyevna – undergraduate of the II course, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: lazuriny.vi@mail.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Pichugina I.P., Kritova I.G. Analytical definition of nickel at the research of kinetics of oxidizing dissolution // Vestnik of Tver state technical university. Ser.: Building. Electrical engineering and chemical technology. 2019. No. 2 (2). pp. 83–89.

УДК 544.478-03, 537.622

МАГНИТНООТДЕЛЯЕМЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

Е.А. Раткевич, О.В. Манаенков, О.В. Кислица
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

Аннотация. В данной работе предложена методика синтеза наночастиц магнетита Fe_3O_4 в порах полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС). Методика основана на восстановлении солей железа этиленгликолем при высокой температуре в бескислородной атмосфере. Получаемые нанокомпозиты обладают высокой намагниченностью насыщения, развитой удельной площадью поверхности и сохраняют микро- и мезопористый характер, присущий исходному полимеру, что позволяет их использовать в качестве магнитноотделяемых сорбентов, носителей активной фазы гетерогенных каталитических систем. Показана возможность использования катализаторов состава $Ru\text{-}Fe_3O_4$/СПС в процессе конверсии микрокристаллической целлюлозы в этиленгликоль (ЭГ) и пропиленгликоль (ПГ) при 255 °С, парциальном давлении водорода 60 бар. За 55 минут селективность по ЭГ и ПГ составила 22,6 и 20,0 % соответственно. Степень конверсии целлюлозы при этом достигла 100 %.

Ключевые слова: магнитноотделяемые катализаторы, целлюлоза, сверхсшитый полистирол, гликоли.

Сверхсшитый полистирол (СПС) – это полимерная матрица, пористая структура которой самопроизвольно образуется в процессе синтеза. Благодаря высокой степени сверхсшивки (более 100 %) СПС сформирован из жестких полостей диаметром около 2–3 нм [1]. СПС способен к набуханию в растворителях различной природы [2], что делает возможным включение органометаллических соединений в его пористую структуру [3]. Наличие микро- и мезопор в матрице обусловливает наличие пространственных наноструктур, способствующих формированию металлсодержащих наночастиц активной фазы катализаторов [4]. К другим достоинствам СПС относятся его механическая прочность, химическая и термическая (до 400 °С) стабильность, развитая удельная площадь поверхности (порядка 1000 $м^2/г$). Все эти обстоятельства делают СПС отличной альтернативой традиционным подложкам (С, Al_2O_3, SiO_2 и др.), используемым для синтеза гетерогенных каталитических систем.

Анализ современных публикаций показывает, что в последние годы процессы с применением многократно используемых катализаторов были одной из самых интересных и актуальных тем в химии как в академической области, так и в промышленности [5]. Поэтому иммобилизация активных центров на носителях, обладающих магнитными свойствами, получила особое внимание со стороны исследователей, чем обусловлен резкий рост работ в этой сфере [6]. Использование магнитноотделяемых катализаторов открывает новые возможности для модернизации существующих и разработки новых, более эффективных технологических процессов [7]. В этой связи представляет интерес модификация СПС, позволяющая придать ему магнитные свойства. Существует два метода получения магнитных полимерных сорбентов: синтез магнитных наночастиц (МНЧ) в порах матрицы и синтез полимера в присутствии МНЧ. Первый метод является самым простым и сводится к

химическому осаждению магнетита Fe_3O_4 из солей железа (II) и (III) водным раствором аммиака в порах СПС. Таким образом, были получены магнитные нанокомпозиты, содержащие МНЧ Fe_3O_4 диаметром до 16 нм и являющиеся эффективными сорбентами по отношению к некоторым физиологически активным соединениям [8, 9].

В данной статье предложена новая методика синтеза магнитноотделяемых нанокомпозитов на основе СПС MN270 (нефункционализированного), обладающих высокой намагниченностью насыщения, которые могут быть использованы в качестве носителей для гетерогенных каталитических систем.

Нанокомпозиты состава Fe_3O_4/СПС MN270 синтезировали по следующей методике: $FeCl_3 \cdot H_2O$ растворяли в 95%-м этаноле; к полученному раствору прибавляли СПС марки MN270, тщательно перемешивали и оставляли на 10–15 минут. Далее в раствор вносили навеску ацетата Na массой. Смесь высушивали до полного удаления этанола. Порошок смачивали ЭГ, помещали в кварцевую трубку, которую продували аргоном. Трубку нагревали в электропечи до 300 °С и выдерживали в течение 5 ч в слабом токе аргона. Синтезированный Fe_3O_4/СПС MN270 несколько раз промывали водой, затем этанолом и высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу.

Синтезированные образцы нанокомпозита были подвергнуты физико-химическим исследованиям. В табл. 1 представлены результаты элементного анализа, которые показали, что разработанная методика синтеза позволяет получать образцы с заданным содержанием железа в составе магнетита.

Таблица 1. Результаты элементного анализа образцов Fe_3O_4/СПС MN270

Образец	**Содержание Fe, %**
Fe_3O_4/СПС MN270 (1:1)*	17,1
Fe_3O_4/СПС MN270 (1:2)	19,6
Fe_3O_4/СПС MN270 (1:3)	25,4

* – в скобках указано соотношение исходных СПС и $FeCl_3$.

Результаты исследования методом низкотемпературной адсорбции азота показали, что синтезированные нанокомпозиты являются микро-и мезопористыми, а на соотношение микро- и мезопор и их удельную площадь поверхности существенное влияние оказывает введение в полимерную матрицу МНЧ магнетита (табл. 2).

Таблица 2. Удельная поверхность и объем пор образцов

Образец	**Модель БЭТ**		**Модель Ленгмюра**		**t-график**		
	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	**$k_{БЭТ}$**	**S_L, $м^2/г$**	**k_L**	**S_t, $м^2/г$**	**k_t**	**V, $см^3/г$**
СПС MN270	1075	0,99964	1191	0,9996	265^1; 807^2; 1072^3	0,99816	0,37
Fe_3O_4-СПС MN270 (1:1)	730	0,99959	825	0,9996	224^1; 506^2; 730^3	0,99735	0,22
Fe_3O_4-СПС MN270 (1:2)	656	0,99958	752	0,9998	158^1; 498^2; 656^3	0,99878	0,23
Fe_3O_4-СПС MN270 (1:3)	450	0,99976	480	0,9992	160^1; 289^2; 449^3	0,99902	0,13

Примечание. S_L – удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра); k_L – корреляционный коэффициент (модель Ленгмюра); $S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности (модель БЭТ); $k_{БЭТ}$ – корреляционный коэффициент (модель БЭТ); S_t – удельная площадь поверхности (t-график); k_t – корреляционный коэффициент (t-график), V – объем микропор; [1] – удельная площадь поверхности по расчету модели t-графика; [2] – удельная площадь поверхности микропор; [3] – общая удельная площадь поверхности.

Было предположено, что формирование МНЧ происходит в основном на поверхности СПС и в устьях пор, что приводит к закупорке последних и, как следствие, уменьшению удельной площади поверхности и изменению соотношения микро-, мезо- и макропор образцов.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) определен состав поверхности нанокомпозитов (табл. 3).

Таблица 3. Состав поверхности Fe_3O_4/СПС MN270 по результатам анализа методом РФЭС

Элемент	ат.%	мас.%
C 1s	66,8	45,5
O 1s	25,8	23,5
N 1s	0,2	0,2
Cl 2p	0,4	0,8
Fe $2p_{3/2}$	3,5	11,1

Результаты просвечивающей электронной микроскопии показали, что формирование МНЧ Fe_3O_4 действительно происходит в основном на поверхности, в устьях пор полимерной матрицы СПС. При этом размер частиц магнетита составляет 40±5 нм.

Были проведены также исследования магнитных свойств Fe_3O_4/СПС MN270. Показано, что экспериментальные образцы обладают высокой намагниченностью насыщения (порядка 4,0±0,5 э.м.е./г, рис. 1), что позволяет легко отделять катализатор на основе Fe3O4/СПС MN270 от реакционной массы после реакции (рис. 2).

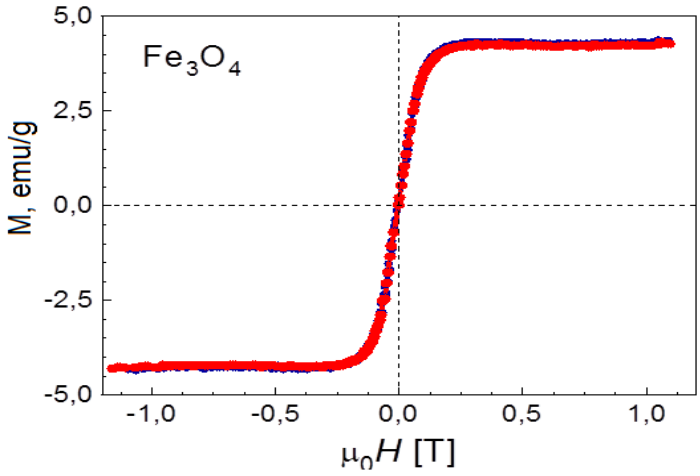


Рис. 1. Кривые намагничивания Fe_3O_4/СПС MN270

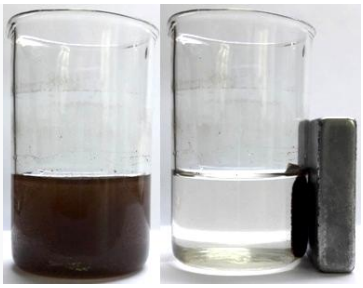


Рис. 2. Отделение 3 % Ru-Fe_3O_4/СПС MN270 магнитом

Характер кривых намагничивания, а также наблюдаемое явление гистерезиса говорят о суперпарамагнитном характере образца и подтверждают формирование в порах полимерной матрицы СПС частиц магнетита.

На основе Fe_3O_4/СПС MN270 был синтезирован катализатор 3 % Ru-Fe_3O_4/СПС MN270, тестирование которого в реакции гидрогенолиза целлюлозы до гликолей проводили при следующих условиях: 255 °С; 60 бар H_2; 55 минут; 0,3 г целлюлозы; 0,07 г катализатора; 30 мл H_2O; 0,07 г $Ca(OH)_2$. При данных условиях селективность по ЭГ и ПГ составила 22,6 и 20,0 % соответственно. Степень конверсии целлюлозы при этом достигла 100 %. Катализатор показал хорошую стабильность в гидротермальных условиях реакции, легко отделялся от реакционной массы внешним магнитным полем, может быть использован в процессах конверсии целлюлозосодержащей биомассы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-08-00404, 18-29-06004, 19-08-00414).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пастухов А.В. Физико-химические свойства и структурная подвижность сверхсшитых полистиролов: дис. … докт. хим. наук. М., 2009. 385 с.
2. Bronstein L.M. Nanoparticles in Nanostructured // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (Ed.: H.S. Nalwa)*. American Scientific Publishers, Los Angeles. USA. 2004. Vol. 7. pp. 193–206.
3. Davankov V.A. Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene // *Reactive Polymers.* 1990. Vol. 13. pp. 27–42.
4. Sidorov S.N. [et al.] Cobalt Nanoparticle Formation in the Pores of Hypercrosslinked Polystyrene: Control of Nanoparticle Growth and Morphology // *Chem. Mater*. 1999. Vol. 11. pp. 3210–3215.
5. Astruc D., Lu F., Ruiz J. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44. pp. 7852–7872.
6. Wang D., Astruc D. Fast-Growing Field of Magnetically Recyclable Nanocatalysts // *Chem. Rev*. 2014. Vol. 114 (14). pp. 6949–6985.
7. Baig R.B.N., Varma R.S. Magnetically retrievable catalysts for organic synthesis // *Chem. Commun.* 2013. 49. pp. 752–770.
8. Пастухов А.В., Даванков В.А., Лубенцова К.И., Косандрович Е.Г., Солдатов В.С. Структура и свойства магнитных композитных сорбентов на основе 137 сверхсшитых полистиролов // *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87. № 10. С. 1721–1727.

9. Pastukhov A.V., Davankov V.A., Volkov V.V., Amarantov S.V., Lubentsova K.I. Structure and sorption properties of hypercrosslinked polystyrenes and magnetic nanocomposite materials based on them // *Journal of Polymer Research.* 2014. V. 21. pp. 406–416.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

РАТКЕВИЧ Екатерина Алексеевна – аспирант кафедры стандартизации, сертификации и управления качеством, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: soloha26@yandex.ru
МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук доцент кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: ovman@yandex.ru
КИСЛИЦА Ольга Витальевна – кандидат химических наук доцент кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: kislitza@yandex.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Раткевич Е.А., Манаенков О.В., Кислица О.В. Магнитноотделяемые нанокомпозиты на основе сверхсшитого полистирола // Вестник Тверского государственного технического университета. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии. 2019. № 2 (2). С. 90–95.

MAGNETICALLY SEPARABLE NANOCOMPOSITIES BASED ON HYPERCROSSLYNKED POLYSTYRENE

E.A. Ratkevich, O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. In this paper, the method for the synthesis of magnetite nanoparticles Fe_3O_4 in the pores of the polymer matrix of hypercrosslinked polystyrene (HPS) is proposed. The technique is based on the reduction of iron salts with ethylene glycol at a high temperature in an oxygen-free atmosphere. The resulting nanocomposites have a high saturation magnetization, developed specific surface area and retain the micro-mesoporous nature of the original polymer, which makes it possible to use them as magnetic separable sorbents, carriers of the active phase of heterogeneous catalytic systems. The possibility of using catalysts of the composition Ru-Fe_3O_4/HPS in the process of converting microcrystalline cellulose to ethylene glycol (EG) and propylene glycol (PG) is shown: at 255 °C, with a partial hydrogen pressure of 60 bar, for 55 min the selectivity for EG and PG was 22,6 and 20,0 %, respectively. The degree of conversion of cellulose in this case reaches 100 %.

Keywords: magnetically separable catalysts, cellulose, hypercrosslinked polystyrene, glycols.

REFERENCES

1. Pastuhov A.V. Physico-chemical properties and structural mobility of supercrosslinked polystyrenes. Dokt. Diss. (chemical). M., 2009. 385 p.
2. Bronstein L.M. Nanoparticles in Nanostructured // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (Ed.: H.S. Nalwa)*. American Scientific Publishers, Los Angeles. USA. 2004. Vol. 7. pp. 193–206.
3. Davankov V.A. Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene // *Reactive Polymers.* 1990. Vol. 13. pp. 27–42.
4. Sidorov S.N. [et al.] Cobalt Nanoparticle Formation in the Pores of Hypercrosslinked Polystyrene: Control of Nanoparticle Growth and Morphology // *Chem. Mater*. 1999. Vol. 11. pp. 3210–3215.
5. Astruc D., Lu F., Ruiz J. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44. pp. 7852–7872.
6. Wang D., Astruc D. Fast-Growing Field of Magnetically Recyclable Nanocatalysts // *Chem. Rev*. 2014. Vol. 114 (14). pp. 6949–6985.
7. Baig R.B.N., Varma R.S. Magnetically retrievable catalysts for organic synthesis // *Chem. Commun.* 2013. 49. P. 752–770.
8. Pastukhov A.V., Davankov V.A., Lubentsova K.I., Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. Structure and properties of magnetic composite sorbents based on 137 supercrosslinked polystyrenes // *Zhurnal fizicheskoy himii.* 2013. Vol. 87. No. 10. pp. 1721–1727. (In Russian).
9. Pastukhov A.V., Davankov V.A, Volkov V.V., Amarantov S.V., Lubentsova K.I. Structure and sorption properties of hypercrosslinked polystyrenes and magnetic nanocomposite materials based on them // *Journal of Polymer Research.* 2014. V. 21. pp. 406–416.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

RATKEVICH Ekaterina Alekseevna – graduate student of the Department of Standardizing, certification and quality management, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: soloha26@yandex.ru
MANAENKOV Oleg Viktorovich – PhD of chemical sciences associate professor of the department of biotechnology and chemistry, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: ovman@yandex.ru
KISLITSA Olga Vitalievna – PhD of chemical sciences associate professor of the department of biotechnology and chemistry, Federal state educational institution of the higher education «Tver State Technical University» (TvSTU), 22, embankment A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: kislitza@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Ratkevich E.A., Manaenkov O.V., Kislitsa O.V. Magnetically separable nanocomposities based on hypercrosslynked polystyrene // Vestnik of Tver state technical university. Ser.: Building. Electrical engineering and chemical technology. 2019. No. 2 (2). pp. 90–95.

ВЕСТНИК
ТВЕРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Серия «Строительство. Электротехника
и химические технологии»

Научный рецензируемый журнал

№ 2 (2), 2019

Редактор Ю.А. Якушева
Корректор С.В. Борисов
Технический редактор Ю.Ф. Воробьева

Редакционно-издательский центр
Тверского государственного технического университета
Адрес редакции: 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22