ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ



УДК 674.093

ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОСАДКОВ, ВЫПАВШИХ В ТВЕРИ В 2016–2021 ГОДАХ

Ф.В. Качановский

Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Качановский Ф.В., 2022

Аннотация. Выполнен статистический анализ динамики удельной электропроводности атмосферных осадков, выпавших в Твери в 2016–2021 годах. Подтверждено существование обратной корреляционной связи удельной электропроводности осадков, выпадающих в Твери, с показателем кислотности *pH* при удлинении ряда наблюдений на один год (с пяти до шести лет). Установлено формирование локального максимума удельной электропроводности, приходящееся на начало 2020 года.

Ключевые слова: удельная электропроводность, кислотность, атмосферные осадки, модель, временной ряд, тренд, циклическая компонента, сезонная компонента, случайная компонента, показатель кислотности pH.

DOI: 10.46573/2658-7459-2022-4-73-81

Электропроводность атмосферных осадков – природный фактор, испытывающий на себе как природные, так и антропогенные воздействия. Исследование электропроводности осадков представляет не только научный, но и практический интерес и поэтому привлекает внимание специалистов разных профилей [1–9].

Наблюдения за электропроводностью осадков, выпадающих в Твери, проводятся лабораторией мониторинга окружающей среды Тверского центра по гидрометеорологии уже шесть лет (с 2016 года). В течение 2016—2021 годов произведено 782 измерения (в среднем 11 измерений в месяц). Удельная электропроводность осадков (сw) измеряется в микросименсах на сантиметр (мкСм/см). Результаты измерений срочных значений сw показаны на рис. 1.

Одновременно с электропроводностью измеряется показатель кислотности осадков pH (безразмерная величина). Наблюдения за кислотностью осадков проводятся лабораторией с 1990 года. Срочные измерения обеих величин, электропроводности и кислотности, производятся одновременно, интервалы между измерениями изменяются от одних суток до двух декад в зависимости от сроков выпадения осадков.

В целях статистического анализа кислотности осадков срочные значения величины pH, наблюдаемые уже более 30 лет, преобразованы в среднемесячные значения ampH [3–5]. Это позволило сформировать из значений ampH равномерный временной ряд с одинаковыми постоянными (месячными) интервалами, что оказалось удобным для исследования связей кислотности осадков с основными метеофакторами.

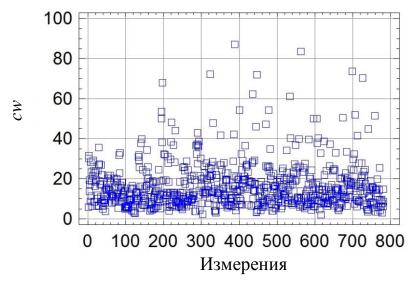


Рис. 1. Результаты измерений сw в 2016–2021 годах

Аналогично срочные значения *сw* были преобразованы в среднемесячные значения *амсw*, из которых построены временные ряды [5]. Из-за непродолжительности наблюдений за электропроводностью ряды среднемесячных значений *амсw* имеют небольшую длину. В настоящей статье рассматриваются (сравниваются) ряды *амсw* длиной 4 года (2016–2019), 5 лет (2016–2020) и 6 лет (2016–2021), состоящие из 48, 60 и 72 членов соответственно.

В статье [5] нами был подробно (применительно к 4-летнему ряду наблюдений) обсужден вопрос о выборе модели тренда величины *cw* и, соответственно, величины *amcw*. В качестве моделей тренда рассматриваются линии регрессии. Из множества регрессионных моделей *amcw* были взяты для сопоставления три модели простой регрессии: линейная, экспоненциальная и логарифмическая.

Сопоставление показало, что для коротких (4-летних) рядов вполне подходящей является линейная модель тренда, которой соответствует коэффициент корреляции 0,224 66. В настоящей статье в связи с удлинением ряда наблюдений до 6 лет рассматриваются квадратические и кубические модели трендов *сw* и *amcw*. На рис. 2 и 3 для сравнения показаны квадратические регрессионные модели для рядов длиной 4, 5 и 6 лет (*cw* и *amcw*).

Уравнения квадратических моделей тренда *cw* и *amcw* для рядов длиной 4, 5 и 6 лет соответственно имеют вид:

a) для *cw*:

```
cw4 = 13,833 \ 1 + 0,010 \ 958 \ 2 \cdot n - 0,000 \ 005 \ 490 \ 24 \cdot n^2;

cw5 = 14,456 \ 7 + 0,007 \ 144 \ 16 \cdot n - 0,000 \ 004 \ 421 \ 29 \cdot n^2;

cw6 = 14,905 \ 7 + 0,005 \ 419 \ 7 \cdot n - 0,000 \ 004 \ 441 \ 41 \cdot n^2;
```

б) для атсw:

```
amcw4 = 14,155 6 + 0,109 514 \cdot n - 0,000 253 528 \cdot n^{2};

amcw5 = 13,469 0 + 0,207 113 \cdot n - 0,002 566 58 \cdot n^{2};

amcw6 = 13,514 1 + 0,197 772 \cdot n - 0,002 321 82 \cdot n^{2}.
```

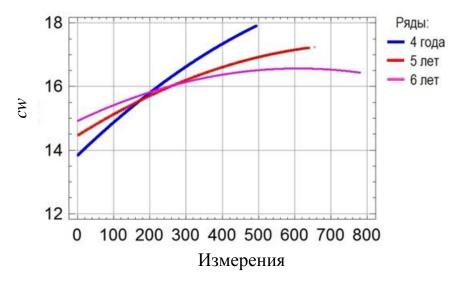


Рис. 2. Квадратические модели трендов *сw* для рядов длиной 4 года (2016–2019); 5 лет (2016–2020); 6 лет (2016–2021)

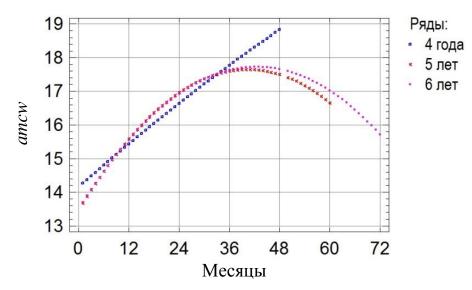


Рис. 3. Квадратические модели трендов *ати* для рядов длиной 4 года (2016–2019); 5 лет (2016–2020); 6 лет (2016–2021)

Зависимость вида трендов *сw* от длины ряда проявляется в том, что чем продолжительнее ряд, тем более пологой оказывается возрастающая линия его тренда (см. рис. 2). При этом тренд 6-летнего ряда на 610-м измерении (1 января 2021 года) достигает максимума.

На начальном (примерно 3-летнем) отрезке линии трендов *атист* 5-летнего и 6-летнего рядов совпадают при замедляющемся росте (см. рис. 3). Тренд 5-летнего ряда достигает максимума на 40-м месяце, а тренд 6-летнего — на 43-м. Пройдя точку своего максимума, линия 5-летнего тренда понижается быстрее линии 6-летнего.

У самых коротких, 4-летних, рядов тренды *сw* и *amcw* быстро возрастают почти линейно, что вызывает сомнение в их достаточной объективности при оценке поведения электропроводности в диапазоне 2016–2019 годов. Более спокойно ведут себя 5-летние ряды.

Для сопоставления поведения рядов показателя кислотности ampH и электропроводности amcw осадков оказалось целесообразным построение кубического тренда amcw, поскольку поведение кубического тренда ampH уже было подробно рассмотрено нами, например, в статье [8].

Уравнения кубических трендов amcw и ampH для 6-летнего ряда осадков имеют вид:

$$amcw = 15,1707 - 0,0663366 \cdot n + 0,00668415 \cdot n^2 - 0,00008233374 \cdot n^3;$$

 $ampH = 5,57107 + 0,0247177 \cdot n - 0,00111687 \cdot n^2 + 0,0000117996 \cdot n^3.$

Сравнение кубических трендов ampH и amcw, показанных на рис. 4, демонстрирует обратную связь этих величин. Коэффициент корреляции линейной связи трендов составляет -0.871 64. Синхронное наступление глобальных (в 6-летнем интервале) экстремумов противоположного знака подтверждает установленную ранее [4] взаимозависимость кислотности и электропроводности атмосферных осадков: чем больше кислотность (т.е. меньше ее показатель pH), тем больше электропроводность.

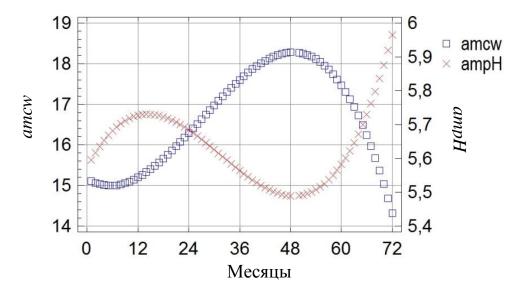


Рис. 4. Кубические тренды 6-летних рядов атсм и атрН (2016–2021)

Удлинение ряда *атсw* на 1 год (т.е. до 6 лет) привело к некоторому изменению общей формы ее кубической модели (рис. 5). Максимум (со значением 18,317) сместился с июля 2019 года на декабрь того же года (значение максимума стало равным 18,52).

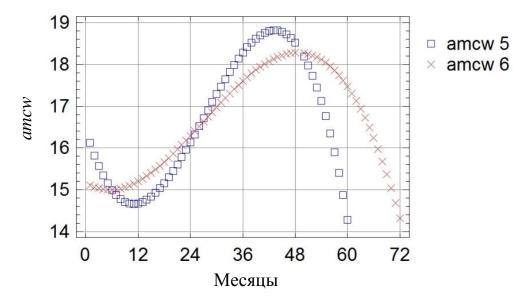


Рис. 5. Кубические тренды 5-летнего и 6-летнего рядов атсм

Минимумы сравниваемых рядов ведут себя противоположным образом: у 6-летнего ряда минимум (со значением 14,996) наступил в июне 2016 года, т.е. на 5 месяцев раньше, чем у 5-летнего ряда (со значением 14,658). Таким образом, тренд 6-летнего ряда стал заметно более распластанным во времени по сравнению с 5-летним рядом, а размах его уменьшился с 4,159 до 3,345.

Отмеченные различия сравниваемых рядов обусловлены, по нашему мнению, сильным влиянием длины ряда на вид кубического тренда. Они свидетельствуют о том, что использование кубической модели для анализа дает лишь приблизительное (предварительное) представление о действительном поведении электропроводности осадков. Эта модель может стать пригодной лишь при дальнейшем удлинении ряда наблюдений за электропроводностью *сw*. Можно предположить, что при дальнейшем удлинении ряда наблюдений будут происходить распластывание тренда и уменьшение его размаха.

Сравним циклические компоненты 5-летнего и 6-летнего рядов *атсw*, полученные сезонной декомпозицией этих рядов (рис. 6). Общий характер поведения циклических компонент весьма схож. Колебания как в сторону увеличения значений, так и в сторону их уменьшения происходят синхронно, размахи колебаний различаются незначительно. Удлинение ряда *атсw*, таким образом, не привело к сколько-нибудь заметному изменению периодичности циклов. Это указывает, что важно, на стабильность факторов, определяющих циклическую компоненту ряда *атсw* и, следовательно, ряда *сw* в целом. Цикл с наибольшим размахом колебаний соответствует временному интервалу от середины 2016 года до середины 2018 года. За ним следует более скромный цикл, который, как и предыдущий, длится около 2 лет. Провальные (сравнительно) значения циклической компоненты приходятся на 2020 год.

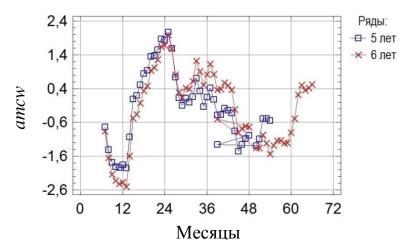


Рис. 6. Циклические компоненты 5-летнего и 6-летнего рядов атсм

Внутригодовая динамика удельной электропроводности осадков amcw оценивалась по сезонным компонентам временных рядов длиной 5 и 6 лет [5]. Период сезонных колебаний p принят равным 12 месяцам. В качестве оценки сезонной компоненты использовано среднее значение $\hat{s_i}$ отклонений значений amcw от тренда $\hat{tr_i}$ [3], т.е. положено, что для среднемесячной удельной электропроводности

$$\hat{s}_i = \frac{1}{m+1} \cdot \sum_{l=0}^{m} (amcw_{i+lp} - \hat{tr}_{i+lp}),$$

где $i=1,\ldots,p; m+1=5$ — число (годовых) периодов в ряду наблюдений для 5-летнего ряда и m+1=6 для 6-летнего.

Годовой ход сезонных компонент (месячных индексов) обоих рядов показан на рис. 7. Сходство общего характера динамики индексов проявляется отчетливо. Разница состоит в некоторой сглаженности хода индексов 6-летнего ряда по сравнению с таковой для 5-летнего ряда: значения локальных максимумов у 6-летнего ряда несколько меньше, а локальных минимумов — чуть больше, чем у 5-летнего. Это соответствует общей тенденции сглаживания параметров временных рядов при их удлинении и проявляется особенно отчетливо при сравнительно небольшой длине рядов.

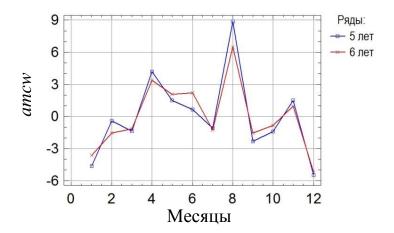


Рис. 7. Годовой ход сезонных компонент (месячных индексов) *атим* для рядов длиной 5 лет (2016–2020) и 6 лет (2016–2021)

На основе вышеизложенного можно сделать выводы:

- 1. Подтверждено существование обратной корреляционной связи удельной электропроводности осадков, выпадающих в Твери, с показателем кислотности pH при удлинении ряда наблюдений на 1 год (с 5 лет до 6).
- 2. Установлено формирование локального максимума удельной электропроводности amcw, приходящееся на начало 2020 года и совпадающее по времени с минимумом показателя кислотности ampH.
- 3. Внутригодовая динамика и локальная составляющая ряда удельной электропроводности при удлинении ряда наблюдений существенно не изменились.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Качество воды в Центральной Азии: база знаний: общие и суммарные показатели качества вод: электропроводность. URL: http://www.cawaterinfo.net/water_quality_in_ca/hydrochem1.htm (дата обращения: 14.04.2022).
- 2. Янченко Н.И. Особенности изменения величины pH и электропроводности снежного покрова в Братске // Известия Томского политехнического университета. Химия и химические технологии. 2014. Т. 325. № 3. С. 23.
- 3. Качановский Ф.В. Электропроводность осадков, выпадающих в Твери // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство, электротехника и химические технологии». 2019. № 3 (3). С. 65–71.
- 4. Качановский Ф.В. Связь электропроводности осадков, выпадающих в Твери, с метеофакторами // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство, электротехника и химические технологии». 2020. № 3 (7). С. 69–76.
- 5. Качановский Ф.В. Удельная электропроводность осадков, выпадающих в Твери // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство, электротехника и химические технологии». 2020. № 4 (8). С. 89–97.
- 6. Качановский Ф.В. Анализ особенностей электропроводности осадков, выпавших в Твери в 2016–2020 гг. // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство, электротехника и химические технологии». 2021. N 2 (10). С. 47–55.
- 7. Качановский Ф.В. Что происходит с электропроводностью осадков, выпадающих в Твери, при удлинении ряда наблюдений // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство, электротехника и химические технологии». 2021. № 4 (12). С. 66–73.
- 8. Качановский Ф.В. О кислотности осадков, выпадающих в Твери // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство, электротехника и химические технологии». 2020. № 2 (6). С. 66–74.
- 9. Голицын А.Н. Инженерная геоэкология. М.: Оникс. 2007. 202 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

КАЧАНОВСКИЙ Феликс Вячеславович — доцент кафедры гидравлики, теплотехники и гидропривода, Тверской государственный технический университет, 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: felix.kachanovscky@yandex.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Качановский Ф.В. Об электропроводности осадков, выпавших в Твери в 2016–2021 годах // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2022. № 4 (16). С. 73–81.

ABOUT OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE PRECIPITATION IN TVER DURING 2016–2021 YEARS

F.V. Kachanovsky

Tver State Technical University (Tver)

Abstract. Analysis had made of the precipitation's electrical conductivity (atmospheric precipitation had fallen in Tver in 2016–2021 years). Time series models of the electrical conductivity were examined. Qubic model has considered as adequate.

Keywords: conductivity, acidity, acid rain, precipitation, model, time series, trend, cycle component, seasonal component, correlation.

REFERENCES

- 1. Water quality in Central Asia: knowledge base: general and summary indicators of water quality: electrical conductivity. URL: http://www.cawaterinfo.net/water_quality_in_ca/hydrochem1.htm (date of access: 14.04.2022). (In Russian).
- 2. Yanchenko N.I. Features of the change in the pH and electrical conductivity of the snow cover in Bratsk. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. *Himiya i himicheskie tekhnologii*. 2014. Vol. 325. No. 323. P. 23. (In Russian).
- 3. Kachanovsky F.V. Electrical conductivity of the precipitation in Tver. *Vestnik of Tver State Technical University*. *Series «Building. Electrical engineering and chemical technology»*. 2019. No. 3 (3), pp. 65–71. (In Russian).
- 4. Kachanovsky F.V. Connection of electrical conductivity of precipitation falling in Tver with weather factors. *Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology»*. 2020. No. 3 (7), pp. 69–76. (In Russian).
- 5. Kachanovsky F.V. Electrical specific conductivity of the precipitation in Tver. *Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology»*. 2020. No. 4 (8), pp. 89–97. (In Russian).
- 6. Kachanovsky F.V. Analysis of the electrical conductivity of precipitation in Tver in 2016–2020. *Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology»*. 2021. No. 2 (10), pp. 47–55. (In Russian).
- 7. Kachanovsky F.V. What happens of a lengthening of time series for electrical conductivity of the precipitation in Tver. *Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology»*. 2021. No. 4 (12), pp. 66–73. (In Russian).
- 8. Kachanovsky F.V. About the acidity of precipitation falling in Tver. *Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology»*. 2020. No. 2 (6), pp. 66–74. (In Russian).
- 9. Golitsyn A.N. Inzhenernaya geoekologiya [Engineering geoecology]. Moscow: Oniks. 2007. 202 p.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

KACHANOVSKY Felix Vjacheslavovich – Associate Professor of the Department of Hydraulics, Heat Engineering and Hydraulic Drive, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: felix.kachanovscky@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Kachanovsky F.V. About of the electrical conductivity of the precipitation in Tver during 2016–2021 years // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2022. No. 4 (16), pp. 73–81.

УДК 665.9.022

ЭФФЕКТИВНОСТЬ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТНЫХ ЭФИРОВ

Ю.Ю. Курятников

Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Курятников Ю.Ю., 2022

Аннотация. В статье представлены результаты экспериментальных исследований по определению эффективности суперпластификаторов на основе поликарбоксилатных эфиров, приведены механизмы их действия. Из исследуемых добавок SikaPlast E4 является наиболее универсальной для товарных бетонных смесей, поскольку позволяет получить высокую сохраняемость, большую раннюю прочность, а также экономически обоснована.

Ключевые слова: суперпластификатор, механизм действия, поликарбоксилатный эфир, водоредуцирующий эффект.

DOI: 10.46573/2658-7459-2022-4-81-86

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему моменту известно множество различных добавок, используемых в строительстве при возведении сооружений различного назначения. Прогресс не стоит на месте, и постепенно широко известные модификаторы замещаются еще более новыми видами добавок комплексного действия. В настоящее время можно выделить три основных класса пластифицирующих добавок, используемых в промышленности строительных материалов: соединения на основе технических лигносульфонатов (ЛСТ); меламинформальдегид (СМФ) или нафталинформальдегид (СНФ); поликарбоксилатные эфиры (ПКС).

Добавки первых двух групп обладают линейной молекулярной структурой. Их условно можно отнести к предыдущему поколению пластификаторов. Механизм действия этих добавок основывается на электростатическом отталкивании за счет хемосорбции молекул пластификатора на поверхности частиц цементного клинкера и образования двойного электрического слоя, что приводит к смещению значений ζ-потенциала в более электроотрицательную область и способствует диспергированию системы. Однако через