

Учреждение образования  
«Белорусский государственный  
технологический университет»

# ТРУДЫ БГТУ

**Научный журнал**

*Издается с июля 1993 года  
Выходит один раз в месяц*

**№ 3 (150) 2012 год**

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Минск 2012

*Учредитель* – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

*Главный редактор журнала* – Жарский Иван Михайлович, ректор, профессор, кандидат химических наук

**Редакционная коллегия номера:**

Л. С. Ещенко, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии БГТУ, доктор технических наук, профессор (главный редактор номера);  
И. А. Левицкий, заведующий кафедрой технологии стекла и керамики БГТУ, доктор технических наук, профессор (заместитель главного редактора номера);  
В. А. Марков, профессор кафедры процессов и аппаратов химических производств БГТУ, доктор технических наук, профессор;  
О. Б. Дормешкин, проректор по научной работе БГТУ, доктор технических наук, доцент;  
Л. И. Красовская, профессор кафедры физической и коллоидной химии БГТУ, доктор технических наук, профессор;  
Ф. Ф. Можейко, заведующий лабораторией ГНУ «ИОНХ НАН Беларуси», доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси;  
В. В. Паньков, заведующий кафедрой физической химии БГУ, доктор химических наук, профессор;  
В. В. Богданова, заведующая сектором НИИ ФХП БГУ, доктор химических наук;  
Т. Н. Воробьева, профессор кафедры неорганической химии БГУ, доктор химических наук, профессор;  
П. В. Акулич, главный научный сотрудник ГНУ ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, доктор технических наук, профессор;  
В. Н. Яглов, профессор кафедры химии БНТУ, доктор химических наук, профессор;  
Г. Г. Эмеллю, доцент кафедры физической и коллоидной химии, кандидат технических наук, доцент (секретарь)

*Адрес редакции:* ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.  
Телефоны: главного редактора журнала – (+375 17) 226-14-32,  
главного редактора номера – (+375 17) 327-22-51.

E-mail: root@bstu.unibel.by, <http://www.bstu.unibel.by>

Свидетельство о государственной регистрации средств массовой информации  
№ 1329 от 23.04.2010, выданное Министерством информации Республики Беларусь.

*Журнал включен в «Перечень научных изданий Республики Беларусь  
для опубликования результатов диссертационных исследований»*

---

Редактор Е. С. Ватеичкина  
Компьютерная верстка Д. В. Чернушевич  
Корректор Е. С. Ватеичкина

Подписано в печать 04.07.2012. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 24,3. Уч.-изд. л. 25,1.  
Тираж 110 экз. Заказ 253.

Издатель и полиграфическое исполнение: УО «Белорусский государственный технологический университет».  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009. ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2012

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

---

УДК 66.097.3

**И. М. Жарский**, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ);

**С. Е. Орехова**, кандидат химических наук, доцент,  
декан факультета химической технологии и техники (БГТУ);

**И. И. Курило**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);

**И. В. Бычек**, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ);

**Е. В. Крышилович**, аспирант (БГТУ)

## ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ УТИЛИЗАЦИИ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ В КАЧЕСТВЕ ТОПЛИВА МАЗУТ

Спрос на ванадий и его соединения в промышленности возрастает, соединения ванадия широко используются в различных отраслях промышленности. Выделение соединений ванадия из промышленных отходов рентабельнее их выделения из природного сырья. На территории Республики Беларусь источниками вторичного ванадийсодержащего сырья являются шламы ТЭЦ и отходы предприятий по производству серной кислоты. Проведен анализ образования и накопления ванадийсодержащих отходов на территории Республики Беларусь в последние годы. Показано, что разработка и реализация способов переработки указанных отходов позволит решить проблемы охраны окружающей среды и сохранить представленные в природе в незначительных количествах ценные вещества, которые могут быть использованы в промышленном производстве Республики Беларусь.

Demand for vanadium and its compounds increases. Vanadium connections are widely used in various industries. Extraction of vanadium connections from industrial wastes is more profitable their extraction from natural raw materials. In Belarus secondary sources of vanadium containing raw materials are thermal power station sludge and a waste of the enterprises sulfuric acid production. Analysis of vanadium containing wastes formation and accumulation in territory of Belarus for the last years has been carried out. It is shown, that development and realization of specified waste processing ways will allow solving problems of environmental protection and keeping the valuable substances presented in nature in insignificant quantities which can to be used in industrial production of Republic of Belarus.

**Введение.** В высокоразвитых странах Японии и Германии массовая доля перерабатываемых отходов по отношению к общему количеству достигает 98 и 95% соответственно. По неофициальным данным эта доля в Республике Беларусь составляет 35%. В разных производствах используются различные по распространенности в природе вещества в различных количествах. В идеальном случае утилизироваться должны все отходы производства, но в основном этого не наблюдается. С одной стороны, вывоз отходов в места хранения приводит к проблемам в области охраны окружающей среды, а, с другой, если в составе отходов присутствуют соединения редко встречающихся в природе элементов, происходят невосполнимые потери этих ценных веществ.

К редко встречающимся в природе в виде соединений элементов относится переходный

металл ванадий. Содержание ванадия в природе составляет 0,02 мас. %. Значительным источником соединений ванадия, широко используемых в различных отраслях промышленности и в медицине, являются промышленные ванадийсодержащие отходы. В области разработки способов утилизации ванадийсодержащих отходов ведется большое число исследований [1].

На территории Республики Беларусь к таким отходам относятся зольные остатки ТЭС, образующиеся при сжигании мазута, содержащие оксида ванадия (V) в которых по литературным данным в среднем составляет 15–20%; и отработанные ванадиевые катализаторы, содержащие 5–10 мас. % оксида ванадия (V). По данным, представленным РУП «Бел НИЦ «Экология», общий объем накопления ванадийсодержащих отходов ТЭС на территории Республики Беларусь на начало 2010 г. составлял

10 366,98 т, а объем образования этих отходов в 2009 г. – 53,27 т. Следует отметить, что приведенные результаты включают данные только тех предприятий, использующих мазут, которые в своих отчетах «показывают» наличие ванадийсодержащих отходов. На самом деле объемы образования указанных отходов больше, так как не все предприятия в своих отчетах сообщают об их наличии. Мазут в качестве топлива используется широко. Но на некоторых предприятиях – в качестве резервного топлива, т. е. его используют в случаях, когда отсутствуют основные для предприятия виды топлива, что приводит в некоторых случаях к невозможности отдельного сбора золы.

**Основная часть.** Ниже представлены диаграммы распределения объема образования и объема накопления ванадийсодержащих отходов по годам (рис. 1), полученные по данным отчетов предприятий, представленных в «Бел НИЦ «Экология», количество которых 9–10.

Как уже указывалось, на самом деле количество предприятий, использующих мазут, значительно больше.

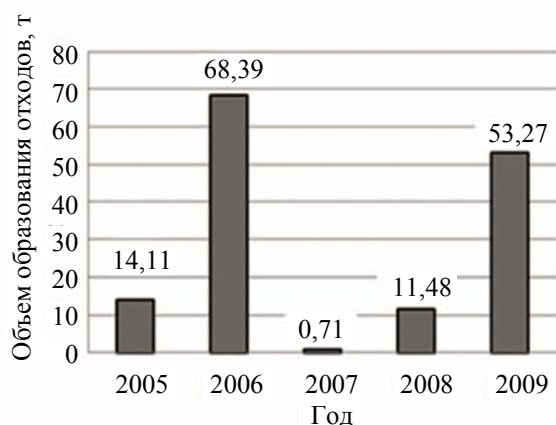
Ванадийсодержащие отходы ТЭС в Республике Беларусь не используются и в большинстве случаев не передаются на объекты захоронения, а хранятся на территориях предприятий. Количество образующихся отходов изменяется по годам вне определенной зависимости. Поэтому с точки зрения обеспечения сырьевыми ресурсами, более целесообразно оценить максимальные уровни образования по отдельным субъектам хозяйствования.

Максимальные объемы ванадийсодержащего шлама образуются на Минской теплоэлектроцентрали № 3 Минского республиканского унитарного предприятия «МинскЭнерго» (табл. 1).

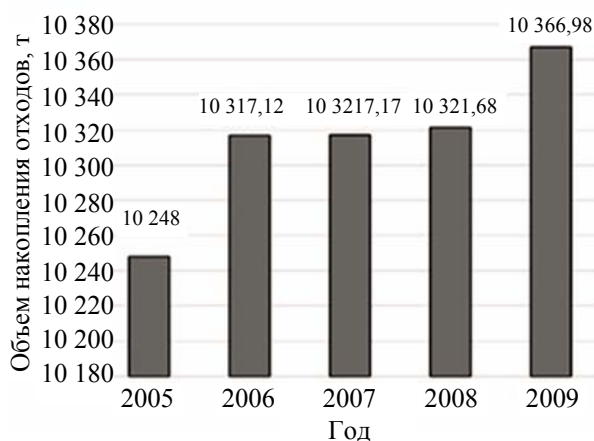
Как видно из представленных данных, ТЭЦ-3 (г. Минск) является производителем 75–80% от ежегодного объема отходов, показанных по статистике. Исключением стал 2006 г., когда большое количество отходов (54,5 т) было образовано на Витебской ТЭЦ. По этой причине для изучения химического состава отходов была выбрана ТЭЦ-3 как наиболее перспективный с точки зрения образования отходов объект. Особенностью отходов, образующихся на ТЭЦ, является их размещение на территории предприятия в специализированном накопителе с последующим добавлением туда извести в количестве, необходимом для нейтрализации кислотной составляющей раствора для промывки котлоагрегатов. Таким образом, шлак изначально сильно обводнен, отбор образцов его проводился с помощью лабораторного пробоотборника для отбора пробы воды. Место хранения отходов расположено под открытым небом, навесы и перекрытия создать невозможно по техническим причинам. Поэтому к объему воды от шлама добавляется вода от атмосферных осадков и таяния снега в весенний период.

Поскольку ванадийсодержащие отходы ТЭС помещают совместно с другими промышленными отходами в открытых шламохранилищах, долгосрочное хранение этих отходов приводит к их разбавлению и образованию растворов, содержание ванадия в которых не превышает 1 мас. %, что установлено с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV, оснащенного системой элементного анализа EDX JED-2201. Количество анализируемых проб каждого вида составляло не менее 20.

Исследовалась надосадочная жидкость из шламохранилища и осадок шламохранилища ТЭЦ-3. Надосадочный раствор выпаривали до выделения осадка. Пробы осадка высушивали при 40°C до воздушно-сухого состояния.



а



б

Рис. 1. Распределение объема образования (а) и накопления (б) ванадийсодержащих отходов по годам

Таблица 1

**Объем образования ванадийсодержащего шлама  
на Минской теплоэлектростанции № 3**

Наименование категории	2005	2006	2007	2008	2009
Образование, т	11,69	12,43	0,39	109,05	41,48
Процент от общего объема	83	18	55	87,5	78

Таблица 2

**Составы ванадийсодержащих промышленных отходов ТЭС**

Вид отхода	Содержание элементов, мас. %													
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	V	Fe	Cu	Zn
Ванадийсодержащие шламы ТЭЦ-3 (г. Минск)	19,83	23,68	–	1,03	0,54	1,46	–	–	–	48,63	0,17	4,60	–	–
Надосадочная жидкость шламохранилища ТЭЦ-3 (г. Минск)	12,46	28,32	23,95	–	–	–	9,03	13,24	2,84	6,38	0,38	–	0,94	–
Ванадийсодержащие шламы РУП «БрестЭнерго» филиал «Березовская ГРЭС» (г. Белоозерск)	10,08	37,74	–	4,11	0,49	9,69	0,40	–	–	14,19	1,21	22,10	–	–
Водная вытяжка ванадийсодержащих шламов РУП «БрестЭнерго» филиал «Березовская ГРЭС» (г. Белоозерск)	4,88	39,22	8,29	3,61	–	11,23	8,27	1,22	1,20	19,12	0,25	0,88	0,78	1,05

Таблица 3

**Составы ванадийсодержащих промышленных отходов  
КУП «Витебский кондитерский комбинат «Витьба» (г. Полоцк)**

Вид отхода	Содержание элементов, мас. %														
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	V	Fe	Cu	Zn	Ni
Зола от сжигания мазута	20,92	34,05	–	0,57	0,99	1,97	12,92	19,02	–	19,02	1,77	7,79	–	–	–
Зола от сжигания мазута (обогащенная)	6,46	33,84	0,17	0,54	0,90	2,25	17,22	–	0,63	24,76	2,94	6,96	0,52	1,74	1,08

Определены также усредненные составы ванадийсодержащих шламов РУП «БрестЭнерго» филиал «Березовская ГРЭС» (г. Белоозерск) и водной вытяжки ванадийсодержащих шламов этого же предприятия. Результаты определения методом EDX представлены в табл. 2.

Выявление крупных субъектов хозяйствования, которые бы имели в составе образующихся отходов ванадийсодержащий шлак, по указанным выше причинам оказалось затруднительным, к настоящему времени удалось получить образцы золы от сжигания мазута только на одном предприятии КУП «Витебский кондитерский комбинат «Витьба» (г. Полоцк), которое использует в качестве топлива мазут. Результаты определения элементного состава, полученные методом EDX, приведены в табл. 3.

Как видно из представленных данных, общее количество накопленных ванадийсодержащих шламов на территории Республики Беларусь значительно. Если считать даже, что в

составе «разбавленного» шлама содержится до 1% ванадийсодержащих соединений, то общий их объем составляет 103 т. Все это количество хранится в ненадлежащих условиях и является серьезным источником загрязнения окружающей среды.

Другим значительным источником ванадийсодержащих соединений являются отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК), которые накапливаются на предприятиях, производящих серную кислоту. Только на предприятии «Гродно Азот» годовая потребность в катализаторах составляет 100 т в год. Ежегодно 20% от указанного количества катализатора подлежит замене. На предприятии отходы не перерабатываются, а по мере их накопления складываются и вывозятся в Российскую Федерацию на переработку за счет предприятия.

К настоящему времени нами разработан гидрометаллургический метод переработки ОВК [2, 3], позволяющий выделять до 95 мас. % соединений ванадия из них (рис. 2).



Рис. 2. Схема переработки ОВК

При разработке метода переработки ОВК определена возможность использования электрохимического метода [4] для комплексной переработки ОВК. Использование указанных методов позволяет:

- совместить стадии первичного и восстановительного выщелачивания, катодное выщелачивание дает возможность увеличить степень извлечения соединений ванадия до 95% в пересчете на ванадий, при этом общая потеря массы ОВК за счет растворения увеличивается на 15–20% по сравнению с гидролитическим методом;
- исключить стадию предварительного измельчения ОВК и проводить процесс катодного выщелачивания непосредственно из гранулированных отходов;
- интенсифицировать процесс окисления предгидролизных отходов за счет окисления V (III–IV) до V (V), благодаря чему исключается дополнительный расход реагентов по сравнению с химическим окислением.

При разработке метода переработки ОВК параллельно определяли возможные области применения непосредственно отходов производства и продуктов их переработки [5]. Установлено, что и те, и другие могут быть использованы в промышленности Республики Беларусь.

С использованием твердых остатков (ТО) ОВК, полученных после выщелачивания ванадийсодержащих компонентов, разработана серия десяти составов глазурных стекол, имеющих широкий диапазон компонентов. Установлено, что ТО могут быть использованы для производства декоративного стекла, имеющего равномерный блеск по всей по-

верхности, глазурные покрытия с хорошей кроющей способностью и различными оттенками серого цвета. Определено также, что выделенные из производственных отходов соединения ванадия могут быть использованы для производства красок [6].

Как следует из представленных данных, реализация предлагаемого способа переработки ОВК позволяет комплексно переработать промышленные отходы и эффективно их использовать в промышленности Республики Беларусь.

**Заключение.** Анализ масштабов накопления отходов предприятий, использующих в качестве топлива мазут, и установление составов золы различных предприятий, содержащей ванадий, позволяют считать разработку способов переработки таких промышленных отходов, также как и переработку ОВК, безусловно, перспективной. Переработка указанных отходов одновременно позволит решить задачу импортозамещения ванадийсодержащих соединений в различных областях промышленности Республики Беларусь (керамическая, стекольная, производство ЛКМ, металлургическая и др.), а также исключить попадание ванадийсодержащих соединений, относящихся ко второму классу опасности, в окружающую среду. Основной проблемой разработки методов переработки является выявление источников производства отходов и правильная организация их хранения. Для решения указанной задачи необходимо привлечение внимания к проблеме утилизации ванадийсодержащих отходов как служб, ответственных за рациональное использование промышленных отходов, так и общественности.

### Литература

1. Зайцев, А. Н. Переработка и утилизация энергетических станций / А. Н. Зайцев, М. В. Русякова // Общие вопросы электроэнергетики. – 2001. – № 9. – С. 21–24.
2. Восстановление ванадийсодержащих соединений в растворах выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / И. М. Жарский [и др.] // Труды БГТУ. – 2011. – № 3: Химия и технология неорганич. в-в. – С. 3–7.
3. Крышилович, Е. В. Оптимизация процессов выделения соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов / Е. В. Крышилович, С. Е. Орехова, И. И. Курило // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2011. – № 3. – С. 32–36.
4. Анодные и катодные процессы при выделении  $V_2O_5$  из ванадийсодержащих электролитов / И. М. Жарский [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск, 2011. – Вып. 7. – С. 50–57.
5. Радченко, С. Л. Получение глазурных покрытий на основе отработанных ванадиевых катализаторов / С. Л. Радченко, Ю. С. Радченко, С. Е. Орехова // Стекло и керамика. – 2009. – № 4. – С. 29–31.
6. Орехова, С. Е. Использование оксида ванадия, выделенного из отработанного катализатора сернокислотного производства, в составах лакокрасочных материалов / С. Е. Орехова, В. И. Шатило, Н. Р. Прокопчук // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тез. докл. XXIII Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 27–29 окт. 2010 г. – Минск, 2010. – С. 88.

*Поступила 05.03.2012*

УДК 544.654.2:546.74

**И. В. Антихович**, аспирант (БГТУ); **С. М. Крупник**, студент (БГТУ);  
**А. А. Черник**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);  
**И. М. Жарский**, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ)

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ АЦЕТАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

Исследован процесс электроосаждения никеля из ацетатно-хлоридного электролита в импульсном режиме при пониженной температуре. Применение импульсного режима электролиза позволяет увеличить рабочую плотность тока до  $9 \text{ A/dm}^2$ , получить наноструктурированное никелевое покрытие с максимальным размером кристаллитов 200 нм. Полученные данные показывают, что применение импульсного электролиза позволяет уменьшить пористость при толщинах покрытия до 20 мкм.

The process of electrodeposition of nickel from acetate-chloride electrolyte in a pulsed mode at low temperature is investigated. It is established that application of pulsed electrolysis mode allows to increase the working current density of up to  $9 \text{ A/dm}^2$ . A nanostructured nickel coating with a maximum size of crystallites of 200 nm is obtained. The results show that the use of pulsed electrolysis to reduce porosity in thicknesses of coating up to 20 microns.

**Введение.** Импульсные и реверсные токи находят все более широкое распространение в области гальванотехники [1]. Это обуславливается широкими возможностями для управления структурой, свойствами и качеством получаемых покрытий, включая внешний вид, а также возможность интенсификации процессов осаждения по сравнению с традиционным электролизом. Импульсный электролиз позволяет получать наноструктурированные покрытия, которые обладают свойствами, отличными от свойств покрытий с обычным размером зерна [2, 3].

Преимущество применения импульсного режима электролиза состоит в наибольшей гибкости процесса, которая обусловлена появлением значительно большего количества независимых параметров, контролирующих процесс осаждения (импульсы и паузы, катодные и анодные плотности тока) по сравнению с электролизом без наложения пауз. Это расширяет возможности управления процессом и позволяет получать покрытия с требуемыми свойствами.

Импульсный электролиз является перспективным методом осаждения покрытий, так как позволяет в ряде случаев совершенствовать технологический процесс, не модифицируя состав электролита. Подбор соотношений импульсов и пауз в некоторых случаях позволяет избежать добавления дорогостоящих добавок. Это способствует упрощению состава электролита, лучшему управлению процессом, облегчает очистку сточных вод, а также дает преимущества с точки зрения возможности повторного использования солей металлов в гальваническом процессе [4].

Основным недостатком наиболее часто используемых в настоящее время в промышленности электролитов для получения никелевых покрытий является повышенная до  $45\text{--}55^\circ\text{C}$  температура. Это приводит к дополнительным энергетическим затратам при осаждении по-

крытий, испарению электролита, а следовательно, необходимости постоянной корректировки состава. Кроме того, в технологическом процессе нужно учитывать время на разогрев ванны до необходимой температуры [5].

Наиболее часто используемой буферной добавкой при никелировании является борная кислота, которая входит в состав многих кислых электролитов. Более действенными буферными добавками считаются соли уксусной кислоты. Кроме того, ацетат-анионы и ионы аммония образуют с никелем комплексные соединения типа  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})^+$  [6], что способствует повышенной буферной емкости и позволяет поддерживать pH постоянным в прикатодной области. Комплексообразование при катодном выделении металлов традиционно применяется для регулирования как скоростей стадии разряда и кристаллизации, так и качества катодного осадка. Данный электролит позволяет получать никелевые покрытия при комнатной температуре [7–9].

Целью данной работы являлось исследование процесса электроосаждения никеля из ацетатно-хлоридных электролитов в импульсном режиме при пониженной температуре.

**Основная часть.** В качестве буферной добавки в электролите никелирования применяли ацетат аммония. Суммарная концентрация  $\text{Ni}^{2+}$  в электролите составляла  $0,95 \text{ моль/дм}^3$ , концентрация  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  –  $0,36 \text{ моль/дм}^3$  при  $\text{pH} = 4,8$ . pH электролита поддерживали pH-метром pH-150 с точностью  $\pm 0,05$ . До требуемого значения  $\text{pH} = 4,8$  электролиты корректировали концентрированной уксусной кислотой или  $\text{NH}_3$ . Это позволяет получить ацетатную буферную смесь  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$ . Анодами служили пластины из металлургического никеля марки Н0. Качество покрытий устанавливали визуально.

Буферные свойства растворов определяли методом потенциометрического титрования с помо-



щью универсального ионметра со стеклянным индикаторным электродом. Объем растворов солей никеля составлял 0,05 дм<sup>3</sup>. Для титрования использовали 5 н. раствор NaOH. Выход по току никеля определяли гравиметрическим методом.

Исследования проводили в электролите с составом, представленным в таблице.

**Состав изучаемого ацетатного электролита и режимы осаждения покрытия**

Параметр	Значение параметра
Состав, г/л:	
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	226
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	28
Температура, °C	20
pH	4,8
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1, 3, 5, 7, 9
Импульс, с	1
Пауза, с	0,05 0,1 0,2 0,5
Импульс, с	0,1
Пауза, с	0,005 0,01 0,02 0,05

Для формирования ступенчатых и линейно изменяющихся во времени напряжений использовали потенциостат ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Автоматическая регистрация функциональной зависимости  $E(\tau)$  осуществлялась с помощью потенциостата IPC Pro в комплекте с персональным компьютером. Площадь рабочего электрода составляла 1 см<sup>2</sup>.

Исследование электрохимических процессов на границе электрод – электролит проводили в потенциостатическом режиме. В качестве рабочего электрода применяли стали различных марок: сталь 3, сталь 20, сталь 35. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывали относительно стандартной водородной шкалы. Время установления равновесного потенциала составляло 5 мин.

Использование в качестве материала катода сталей различных марок оказывает существенное влияние на поляризационные характеристики катода (рис. 1, а). Установлено, что увеличение содержания углерода в стали смещает поляризационную кривую в отрицательную сторону при потенциалах, электроотрицательнее –0,7 В.

На рис. 1, б показано влияние значения pH на катодную поляризацию. Полученные данные отражают известные тенденции к уменьшению поляризации катода при подкислении электролита, так как со снижением показателя pH совместно с никелем на катоде выделяется больше водорода. Это, в свою очередь, увеличивает опасность питтингообразования. Кислотность электролита в сильной степени влияет и на механические свойства и структуру электроосажденных никелевых покрытий.

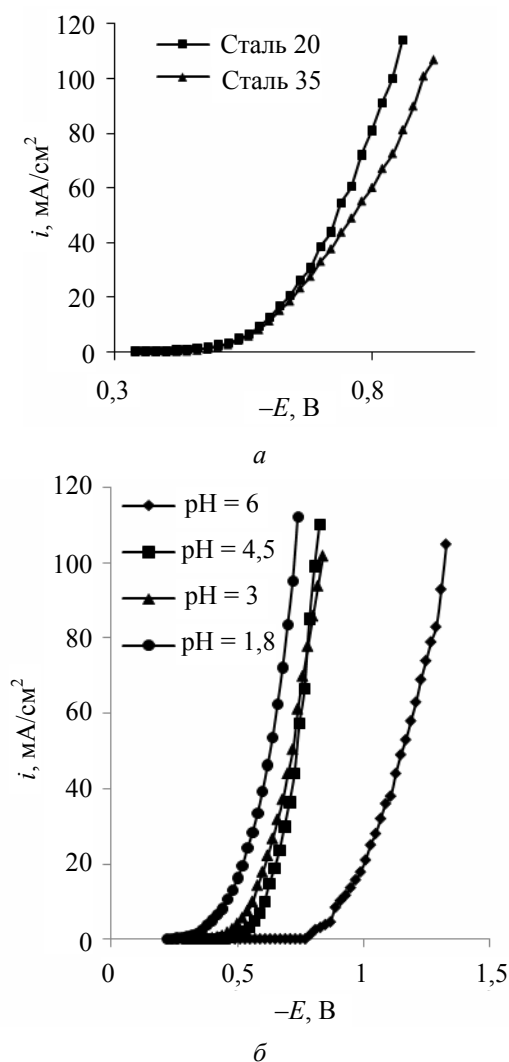


Рис. 1. Влияние материала подложки (а) и различного pH (катод – сталь 3) (б) на поляризационные характеристики катода

На рис. 2 представлена зависимость выхода по току от плотности тока при различном времени паузы.

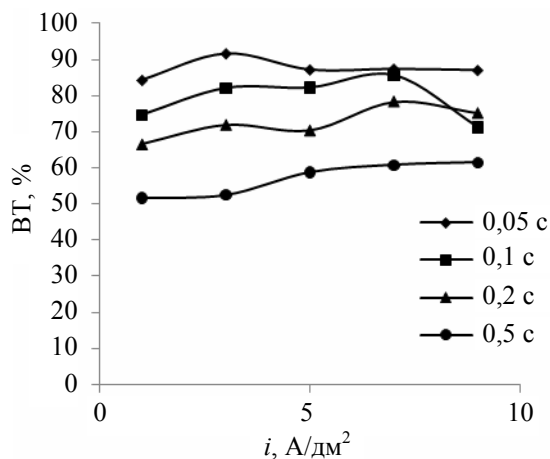


Рис. 2. Зависимость выхода по току от плотности тока при импульсе 1 с, при паузах 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 с

С уменьшением времени паузы выход по току увеличивается и составляет в импульсных режимах 50–95%. Применение импульсов длительностью 1 и 0,1 с приводило к улучшению внешнего вида покрытий в отличие от покрытий, полученных в стационарном режиме: осадки никеля были полублестящие с редким питтингом. Следует отметить, что импульсный электролиз позволяет увеличить допустимую плотность тока. В стационарном режиме плотность тока не превышает  $6 \text{ А/дм}^2$ , в импульсном –  $9 \text{ А/дм}^2$ .

Авторы [4] объясняют затруднение процесса осаждения никеля в режиме без подачи импульсов при больших плотностях тока образованием и адсорбцией на поверхности электрода гидроксильных соединений никеля. При импульсном электролизе в импульсе тока происходит перераспределение парциальных скоростей выделения металла и водорода в пользу металла. Это приводит к меньшему сдвигу прикатодного рН в сторону больших значений, в результате чего сдерживается образование на поверхности электрода основных соединений никеля. За счет разряда уменьшается количество никельсодержащих компонентов. За время паузы тока идет восполнение никельсодержащих компонентов в прикатодном слое за счет диффузии. При этом концентрация ионов никеля приближается к концентрации в объеме электролита.

На рис. 3 представлены зависимости потенциала во времени. Из данных рисунков видно, что потенциал электрода за время паузы не релаксирует до исходного бестокового значения и задерживается в области довольно отрицательных значений. Это может быть связано с существованием ионов никеля в прикатодном слое в виде различных комплексов, в первую очередь – ацетатных.

Исследование буферных свойств показало, что электролиты никелирования, содержащие соль  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , имеют значительно более высокую буферную емкость по сравнению с электролитом Уоттса, что позволяет получать покрытия при больших значениях плотностей тока. При этом диапазон максимальной буферной емкости находится в пределах 3,5–5,0 единиц рН. Широкий диапазон проявления буферных свойств исследуемого электролита позволяет электролиту работать в более широком диапазоне плотностей тока и, как следствие, получать покрытия с большим выходом по току.

Определение рассеивающей способности электролита проводили по ГОСТ 9.309–86 в ячейке Молера. Рассеивающая способность по току и по металлу в интервале плотностей тока  $1\text{--}5 \text{ А/дм}^2$  составляет 10–22% и 10–19% соответственно.

Адгезию никелевых покрытий изучали методом изгиба, согласно ГОСТ 9.302–88. В исследуемом электролите покрытие выдержало

испытание при толщине 20 и 40 мкм. При 60 мкм наблюдалось отслаивание.

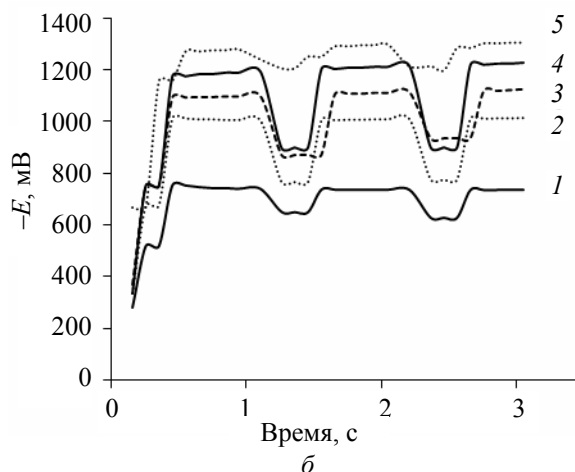
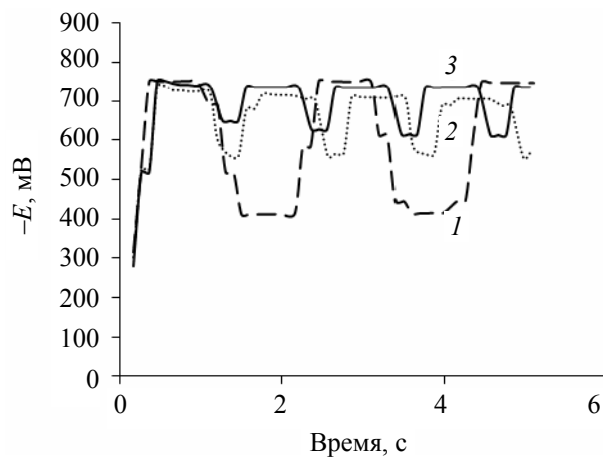


Рис. 3. Хронопотенциограммы:  
а – при импульсе 1 с,  $i = 1 \text{ А/дм}^2$  и времени паузы:  
1 – 0,5 с; 2 – 0,1 с; 3 – 0,2 с;  
б – при плотностях тока: 1 –  $1 \text{ А/дм}^2$ ; 2 –  $3 \text{ А/дм}^2$ ;  
3 –  $5 \text{ А/дм}^2$ ; 4 –  $7 \text{ А/дм}^2$ ; 5 –  $9 \text{ А/дм}^2$  (катод – сталь 3)

На рис. 4 представлена микрофотография никелевого покрытия, полученного при импульсном режиме электролиза. При этом видно, что применение нестационарного режима позволило получить мелкокристаллическое покрытие с максимальным размером кристаллитов 200 нм.

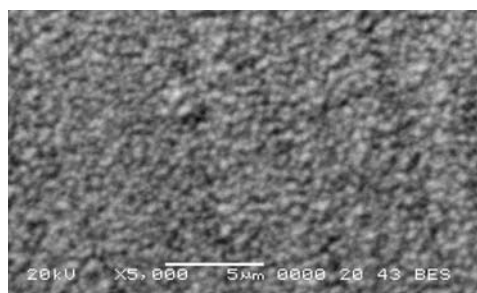


Рис. 4. Микрофотография никелевого покрытия, полученного при  $i = 9 \text{ А/дм}^2$ , импульсе 1 с, паузе 0,5 с

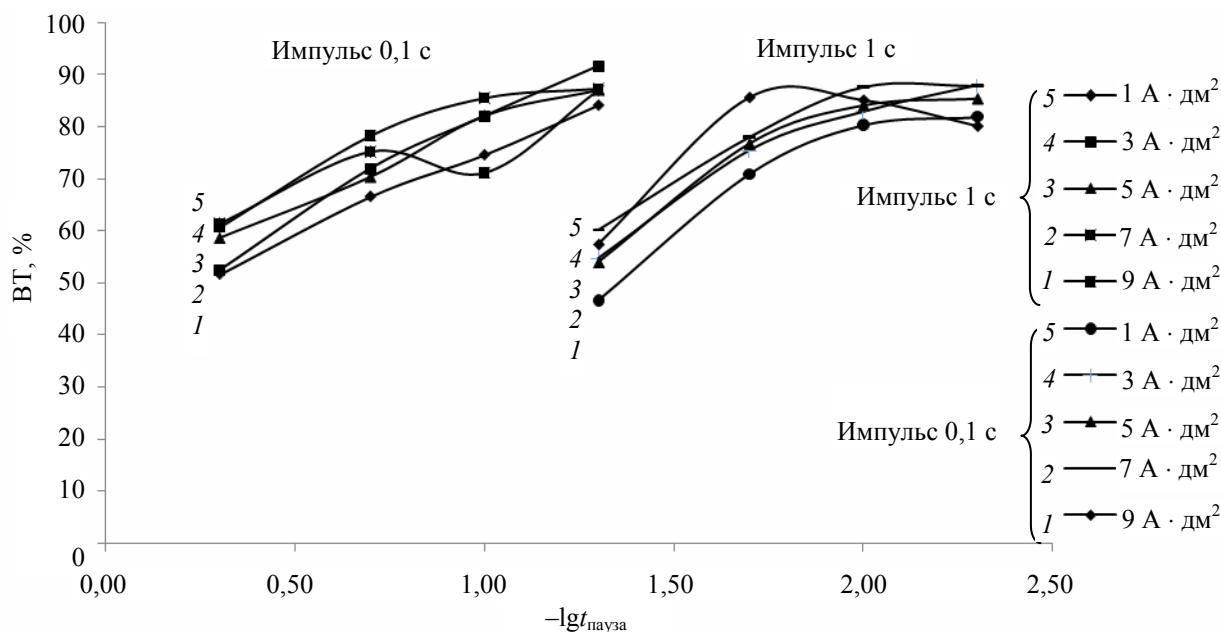


Рис. 5. Зависимость выхода по току от логарифма длительности паузы

На рис. 5 приведена зависимость выхода по току от логарифма времени паузы. С увеличением времени паузы выход по току падает. Установлено, что увеличение времени паузы с 0,2 до 0,5 с при импульсе 1 с, а также с 0,02 до 0,05 с при импульсе 0,1 с приводит к снижению выхода по току на 10–20%.

Важной характеристикой любого покрытия является его пористость. Данный параметр определяется как характером исходной поверхности, так и условиями получения покрытий.

На рис. 6 представлены сравнительные данные пористости никелевых покрытий, полученных в стационарном (кривая 1) и импульсном (кривая 2) режимах электролиза.

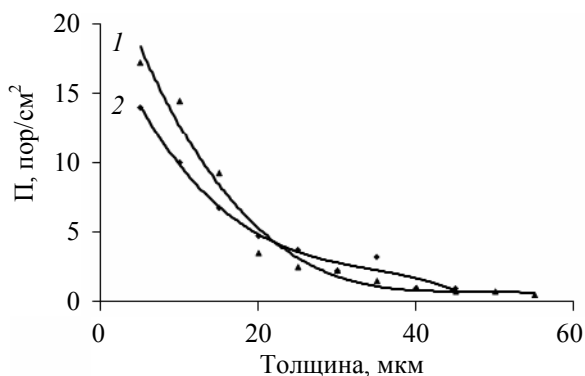


Рис. 6. Зависимость пористости покрытия от толщины при стационарном (кривая 1) и импульсном (кривая 2) электролизе

Как следует из рис. 6, в условиях импульсного электролиза при толщине покрытия менее 20 мкм наблюдается уменьшение пористости до 30% по сравнению с традиционным элек-

тролизом. От толщины 20 мкм режим электролиза практически не сказывается на пористости покрытия.

**Заключение.** Установлено, что применение импульсного режима электролиза позволяет увеличить рабочую плотность тока до  $9 \text{ А/дм}^2$ , получить наноструктурированное никелевое покрытие с максимальным размером кристаллитов 200 нм. Эти данные показывают, что применение импульсного электролиза позволяет уменьшить пористость при толщинах до 20 мкм. Для получения качественных никелевых покрытий при импульсном режиме электролиза в исследуемом электролите предлагаются следующие наиболее оптимальные параметры: импульс – 1 с, паузы – 0,1; 0,05 с или импульс – 0,1 с, паузы – 0,01; 0,005 с при плотности тока  $7 \text{ А/дм}^2$ .

### Литература

1. Павлатоу, Э. А. Влияние условий импульсного осаждения металла на структуру и свойства нанокристаллических покрытий из чистого никеля и никелевых композитов / Э. А. Павлатоу, Н. Спиреллис // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 802–811.
2. Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits / Yuan Xuetao [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202, Issue 9. – P. 1895–1903.
3. Mechanical properties of nanocrystalline nickel films deposited by pulse plating / Y. F. Shen [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202, Issue 21. – P. 5140–5145.
4. Пеганова, Н. В. Электроосаждение никеля из разбавленного ацетатно-хлоридного

электролита в импульсном режиме / Н. В. Пеганова, Т. Е. Цупак // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2007. – Т. 15, № 4. – С. 18–24.

5. Балакай, В. И. Подщелачивание прикатодного слоя при электроосаждении никеля из хлоридного электролита / В. И. Балакай, А. В. Арзуманова, К. В. Балакай // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, вып. 1. – С. 67–73.

6. Особенности массопереноса в ацетатных растворах никелирования / Р. Ю. Бек [и др.] // Электрохимия. – 1985. – Т. XXI, вып. 9. – С. 1190–1193.

7. Целуйкин, В. Н. Получение композиционных электрохимических покрытий никель-фуллерен C<sub>60</sub> / В. Н. Целуйкин, Н. Д. Соловьева,

И. Ф. Гунькин // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, вып. 7. – С. 1106–1108.

8. Электроосаждение никеля из кислых сульфатных электролитов, содержащих молочную кислоту / Ю. П. Перельгин [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. – Т. XVI, № 2. – С. 14–16.

9. Антихович, И. В. Электроосаждение никеля из сульфатно-хлоридных и хлоридных электролитов в присутствии ацетата натрия и аммония / И. В. Антихович, А. А. Черник, И. М. Жарский // Научные стремления – 2011: сб. материалов Респ. науч.-практ. молодеж. конф. с междунар. участием, Минск, 14–18 нояб. 2011 г. – Минск, 2011. – С. 511–515.

*Поступила 01.03.2012*

УДК 544.654.2:546:56

**Е. В. Михедова**, аспирант (БГТУ); **А. А. Черник**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);  
**И. М. Жарский**, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ)

### ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЬНУЮ И ЧУГУННУЮ ОСНОВУ ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Исследован процесс электрохимического осаждения меди на стальную и чугунную основу из цитратного электролита. Установлено, что материал катода существенно влияет на кинетические особенности процесса осаждения меди. Изучено влияние импульсного электролиза на диапазон рабочих плотностей тока, выход по току меди и пористость покрытий. Выявлено, что применение импульсного режима увеличивает рабочую плотность тока и улучшает качество полученных покрытий.

Process of electrochemical deposition of copper on a steel and iron substrate from citrate electrolytes was investigated. It is determined that the material of cathode greatly influences on the kinetics of copper plating process. Influence of pulse electrolysis on a range of working density of a current, an exit on a current of copper and porosity of coatings was investigated. It is determined that application of a pulse mode increases a range of working density of a current and improves quality of the received coatings.

**Введение.** Качество медных покрытий на стали зависит от температуры и состава раствора, плотности электрического тока осаждения и разности равновесного потенциала медного электрода  $E_1$  и стационарного потенциала стального электрода  $E_2$ . Когда разность потенциалов  $E_1 - E_2 > -0,5$  В, происходит быстрая цементация. При быстрой цементации возникают губчатые покрытия со слабой адгезией и когезией. В кислых растворах сульфата меди (II) разность  $E_1 - E_2$  составляет около 0,8 В, поэтому на стали образуются медные покрытия плохого качества. На стали и железе из раствора солей меди (II) невозможно получить гладкие гомогенные медные покрытия с хорошей адгезией по причине быстрой цементации. Если разность потенциалов  $E_1 - E_2 < 0,1$  В, цементация практически не происходит. Электрохимическим путем можно при соответствующей плотности тока получить на стали гладкие гомогенные медные покрытия с хорошей адгезией [1].

Одним из методов выравнивания покрытий, а также интенсификации процесса меднения является нестационарный электролиз – осаждение металлов периодическими токами различной формы [2].

На нестационарных токовых режимах за счет увеличения скорости осаждения и одновременного улучшения физико-механических свойств покрытия можно в 2–3 раза интенсифицировать процесс по сравнению с их осаждением на постоянном токе [3].

Улучшение качества осадка и интенсификацию процесса, полученных при импульсном токе, обычно объясняют двумя причинами: пульсациями тока, позволяющими выровнять диффузионные условия вдоль всей поверхности электрода, что способствует повышению плотности тока (пределный ток возрастает в 2–8 раз) и увеличе-

нию скорости осаждения металла; нестационарностью процессов на электроде, потенциал которого совершает колебания, не достигая своего равновесного значения [4].

На нестационарных токовых режимах производительность процесса и качество покрытий зависят не только от плотности тока и температуры, но и от параметров нестационарности: длительности катодной и анодной поляризации, их отношения, отношения катодной и анодной плотностей тока, длительности импульса и паузы, их отношения [5].

**Основная часть.** Покрытия осаждались из электролита следующего состава:  $\text{CuSO}_4$  – 100 г/л,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 200 г/л,  $\text{NaCl}$  – 26 г/л, лимонная кислота – 48 г/л,  $\text{NaOH}$  до pH 7,5–8,5. Поляризационные измерения и осаждение в импульсном режиме проводились на потенциостате ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод. Все потенциалы, представленные в статье, были пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. Диапазон рабочих плотностей тока определяли с помощью угловой ячейки Хулла объемом 250 см<sup>3</sup>. Выход по току определяли гравиметрически. Пористость медного покрытия определяли в соответствии с ГОСТ 9.302–88.

Время катодного импульса варьировалось в интервале 5–100 мс, время паузы – 2–10 мс.

На рис. 1 приведены катодные поляризационные кривые на электродах из меди, стали и чугуна в исследуемом электролите.

По данным поляризационных измерений катодный процесс на стали наблюдается при значительно большей катодной поляризации в сравнении с медью. Это связано с тем, что первичное

осаждение металла на чужеродную основу требует больших затрат энергии, и как следствие, увеличивается катодное перенапряжение. По мере покрытия стальной подложки медью энергетическая неоднородность подложки и осаждаемого металла нивелируется и поляризация катода уменьшается.

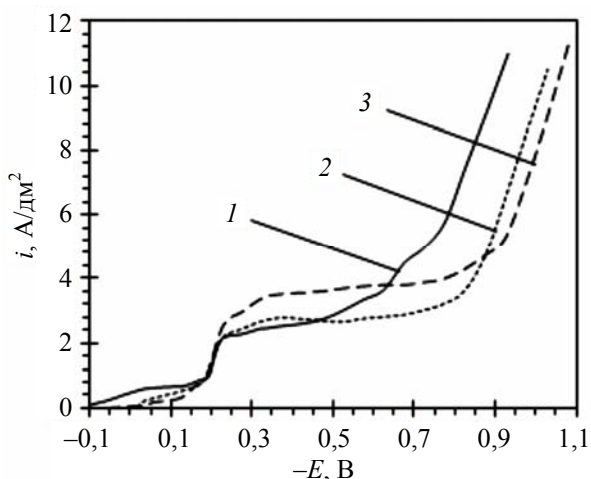


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые на катодах различной природы: 1 – медь; 2 – сталь; 3 – чугун

В области потенциалов от  $-0,3$  до  $-0,6$  В наблюдается площадка предельного тока величиной  $2,2-2,5$  А/дм<sup>2</sup>, что может быть обусловлено конечной скоростью разрушения комплексных ионов у поверхности электрода. Смещение потенциала катода в сторону более электроотрицательных значений приводит к росту плотности тока, что указывает на возможные изменения процесса разряда комплексных ионов меди и участие в катодном процессе частиц другой природы.

Материал электродов оказывает влияние на их поляризационные характеристики только в начальный момент времени, когда поверхность еще не покрылась медью. Однако начальные стадии формирования медного покрытия чрезвычайно важны, поскольку они влияют на сцепление с поверхностью и морфологию медного покрытия.

На рис. 2 представлены поляризационные кривые, характеризующие кинетику анодного растворения железа в электролите без сульфата меди, и катодные поляризационные кривые в электролите того же состава, содержащем сульфат меди.

Анодные кривые железа в комплексных электролитах, в отличие от кислых, имеют область пассивации, что в сочетании с кривыми катодной поляризации и обуславливает адгезию покрытий. Катодная и анодная поляризационные кривые пересекаются в области перепассивации, чему соответствует низкий ток контактного обмена и хорошее сцепление покрытия с основой.

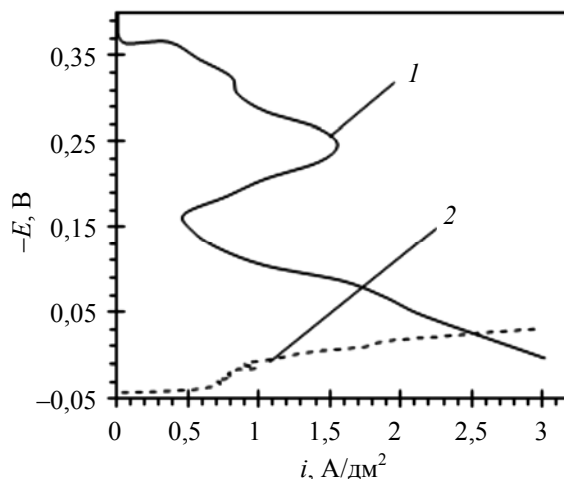


Рис. 2. Кривые анодной (1) и катодной (2) поляризации образца Ст3

Результаты измерений в ячейке Хулла позволили выявить изменение диапазона рабочей плотности тока при различных соотношениях длительности импульса и паузы (таблица).

#### Результаты измерений в ячейке Хулла

$\tau_k$ , мс	$\tau_n$ , мс	$i_{\text{раб}}$ , А/дм <sup>2</sup>
5	2	1,0–3,5
	5	1,2–5,1
	10	2,0–10,2
10	2	1,7–2,9
	5	1,3–3,9
	10	2,0–6,0
20	2	1,3–3,9
	5	2,0–4,5
	10	3,3–7,0
50	2	2,0–3,9
	5	2,4–3,9
	10	1,7–3,9
100	2	2,0–3,9
	5	1,7–3,9
	10	1,7–4,5

В стационарном режиме этот диапазон составил  $1,0-2,3$  А/дм<sup>2</sup>.

Как видно из таблицы, максимальная плотность тока достигается при  $\tau_k = 5$  мс и  $\tau_n = 10$  мс. Верхний предел плотности тока увеличился в 3 раза, а также значительно расширился диапазон рабочих плотностей тока.

При определении выхода по току и пористости осаждение в стационарном режиме проводилось при плотности тока  $2$  А/дм<sup>2</sup>. При осаждении в импульсном режиме эффективная плотность тока имела значение  $2$  А/дм<sup>2</sup>.

Из рис. 3 видно, что наибольшее значение выхода по току меди соответствует длительности паузы в 2 мс. Также явно заметно, что максимальные значения выхода по току достигаются

ются при соотношении  $\tau_k : \tau_{п} = 1 : 2$ . Выход по току при осаждении меди в стационарном режиме имеет значение 80,91%.

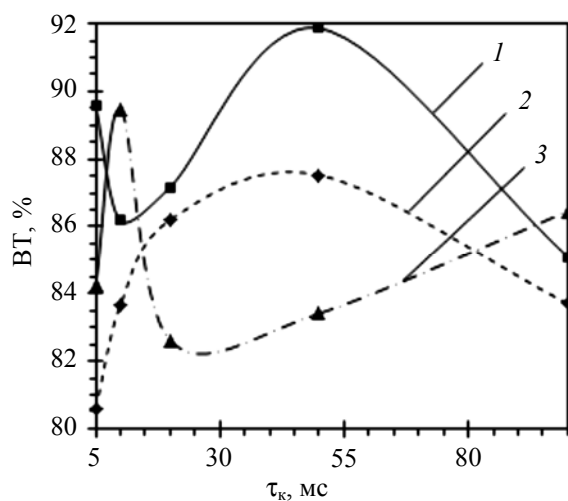


Рис. 3. Зависимость выхода по току меди от длительности импульса при следующих значениях длительности паузы: 1 – 2 мс; 2 – 5 мс; 3 – 10 мс

На рис. 4 представлена зависимость пористости покрытий от длительности импульса.

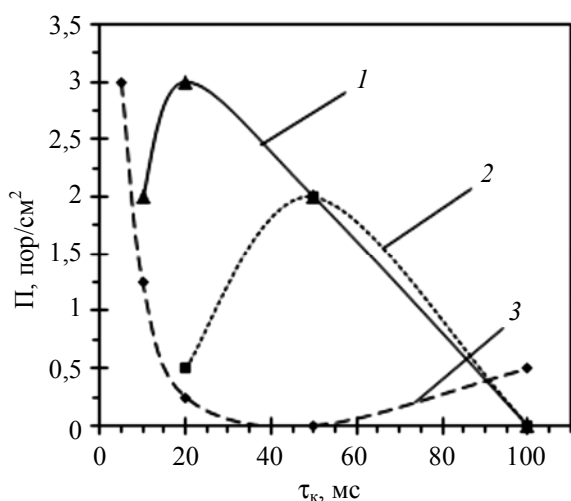


Рис. 4. Зависимость пористости покрытий от длительности импульса при следующих значениях длительности паузы: 1 – 2 мс; 2 – 5 мс; 3 – 10 мс

Как видно из рис. 4, покрытия с минимальной пористостью осаждаются при следующих

значениях длительности импульса и паузы соответственно: 50 : 10, 100 : 2, 100 : 5, 100 : 10.

При использовании импульсного электролиза получают компактные блестящие мелкокристаллические покрытия. По сравнению с покрытиями, полученными в стационарном токовом режиме, данные покрытия имеют меньшие размеры зерен металла.

**Заключение.** Таким образом, в результате исследований установлено, что применение импульсного электролиза при осаждении меди позволяет значительно увеличить рабочую плотность тока. При значениях длительности импульса 5 мс и длительности паузы 10 мс рабочая плотность тока может быть увеличена в 3 раза, что существенно интенсифицирует процесс осаждения меди. А также при оптимальном соотношении времени импульса и паузы является возможным улучшение качества полученных покрытий и их свойств. В частности, увеличение выхода по току и уменьшение пористости покрытий, полученных при любых соотношениях длительности импульса и паузы, в сравнении с их свойствами при стационарных токовых нагрузках.

#### Литература

1. Электрохимическое осаждение меди на стали из раствора диацито-1,3-пропилендиамин- $N,N'$ -диацетато- $N,N'$ -дипропеонотокрупрата(II) / М. Спасович [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, вып. 4. – С. 579–583.
2. Хмелев, А. В. Зависимость структуры и физико-механических свойств медных покрытий от токовых режимов электролиза / А. В. Хмелев, Е. А. Федорова, Л. В. Головушкина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – Т. 7, № 8. – С. 33–37.
3. Поляк, Ю. В. Применение нестационарных токовых режимов в производстве печатных плат / Ю. В. Поляк. – Киев: Знание, 1986. – 20 с.
4. Шалимов, Ю. Н. Особенности эффектов тепловыделения в условиях импульсного электролиза / Ю. Н. Шалимов, Е. Л. Харченко, В. В. Пешков // Технология машиностроения. – 2008. – № 2. – С. 60–66.
5. Озеров, А. М. Нестационарный электролиз / А. М. Озеров. – Волгоград: Нижне-Волжское книжное издательство, 1972. – 343 с.

Поступила 05.03.2012

УДК 667.622.1'37.27

**О. И. Салычиц**, ассистент (БГТУ); **С. Е. Орехова**, кандидат химических наук, доцент, декан факультета химической технологии и техники (БГТУ);  
**В. А. Ашуйко**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **О. В. Оскирко**, аспирант (БГТУ)

### ПИГМЕНТЫ С АНТИКОРРОЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Получен ряд композиций, которые могут быть использованы в качестве пигментной части лакокрасочных материалов с антикоррозионными свойствами. Определены физико-химические свойства полученных композиций: растворимость в воде, маслосъемность I и II рода, pH водной вытяжки. Проведены электрохимические исследования противокоррозионных свойств полученных пигментов. Установлено, что пигменты являются катодными ингибиторами коррозии, в 2–3 раза снижают плотность тока коррозии и имеют защитный эффект 37–94%.

Pigments for corrosion-resisting paint and varnish materials were synthesized. Physicochemical properties (water solubility, oil-absorption power I and type II, pH of the aqueous extract) of the obtained pigments were determined. Corrosion stability of the synthesized pigments are studied by electrochemical method (in sodium chloride NaCl solutions). It is established that the pigments are cathodic corrosion inhibitors. Corrosion current density decreases by 2–3 times and protective effect of 37–68% is observed in the suspension of synthesized pigments in a solution of sodium chloride.

**Введение.** Как известно, разрушение металлов происходит в результате их химического или электрохимического взаимодействия с коррозионной средой. Происходящие на поверхности металлов электрохимические или химические процессы приводят к разрушению металлического оборудования.

Вследствие этого коррозия наносит большой ущерб промышленности, так как требует значительных затрат на восстановление оборудования, различных конструкций и сооружений, изготовленных из металла. В промышленно развитых странах потери от коррозии составляют от 2 до 4% валового национального дохода.

Защита металлических поверхностей от коррозии может быть осуществлена путем нанесения на них защитных покрытий: лака, краски, грунтовки, эмали, других металлов. К преимуществам лакокрасочных покрытий по сравнению с другими относятся низкая газо- и паропроницаемость, водоотталкивающие свойства, препятствующие доступу к поверхности металла воды, кислорода и содержащихся в атмосфере агрессивных компонентов.

Лакокрасочные материалы (ЛКМ), с одной стороны, имеют защитную функцию, а с другой стороны, – декоративную. Сочетание этих функций в большинстве случаев определяет их востребованность. Эффективность и той, и другой функции зависит от состава получаемых материалов и параметров процессов их получения. Цветность любого материала достигается введением в его состав красящих веществ. К числу окрашенных соединений относятся соединения переходных металлов, что обусловлено электронным строением атомов, входящих в их состав. Противокоррозионное действие пигментов обусловлено их способностью создавать в ЛКМ определенную кон-

центрацию пассивирующих ионов, диффундирующих к металлической поверхности и образующих защитные пленки. Ранее основная роль в защите от коррозии отводилась ЛКМ, содержащим пигменты на основе свинца. В настоящее время, в связи с ужесточившимися экологическими требованиями, предпочтение отдается нетоксичным антикоррозионным пигментам.

Однако, как показал анализ научно-технической литературы, известные в настоящее время неорганические пигменты, пригодные для использования в составе антикоррозионных ЛКМ, либо содержат токсичные компоненты, либо обеспечивают весьма скудную цветовую палитру (желтые, красные, коричневые или черные). Таким образом, разработка альтернативных ЛКМ на основе нетоксичных материалов является важной задачей. Добавление соединений переходных элементов в состав пигментов, кроме того, позволяет расширить спектр окраски используемых ЛКМ [1, 2].

Цель настоящей работы – получение пигментов, содержащих соединения переходных элементов, обеспечивающих антикоррозионные свойства ЛКМ, и изучение их свойств.

**Основная часть.** На основании литературных данных для составления композиции пигментов были выбраны некоторые соединения переходных металлов. Основными требованиями, которыми руководствовались при выборе составляющих, являлись: их низкая водорастворимость, препятствующая их распространению в окружающей среде, низкая маслосъемность I и II рода.

Высокая водорастворимость ограничивает возможность применения ЛКМ в агрессивных средах. При высоком содержании водорастворимых веществ в пигменте снижаются изолирующие свойства покрытий. Чем меньше маслосъемность пигмента, тем ниже стоимость ЛКМ.



Таблица 1

## Состав и маслоспособность пигментов

Показатель	Пигмент			
	2	3	4	5
Содержание $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , мас. %	30–40	10–20	40–50	–
Содержание $\text{NiO}$ , мас. %	30–40	30–40	–	–
Содержание $\text{CaTiO}_3$ , мас. %	–	–	–	33,3
Содержание $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , мас. %	–	–	20–30	–
Содержание $\text{ZnO}$ , мас. %	–	–	20–30	–
Содержание $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ , мас. %	–	–	–	33,3
Содержание $\text{WC}$ , мас. %	10–20	30–40	–	33,3
Маслоспособность I рода, г/100 г	11	12	16	16
Маслоспособность II рода, г/100 г	42	38	42	31

Требование нейтральности среды связано с тем, что с уменьшением pH раствора, активность ионов  $\text{H}^+$  возрастает, и, как правило, увеличивается скорость коррозии, за исключением тех случаев, когда агрессивная среда оказывает пассивирующее действие и приводит к образованию на поверхности металла защитной пленки.

Получение композиций осуществляли путем смешения индивидуальных веществ, представленных в табл. 1 (точный состав пигментов не указан). Такие составляющие пигментов, как  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ , были синтезированы по известным методикам [3]. Приготовленные смеси измельчали в планетарной мельнице, просеивали на медных ситах, отбирали фракции менее 0,2 мм. Остаток подвергали повторному помолу и вновь проводили отсев.

Маслоспособность пигментов I и II рода определяли по стандартной методике (ГОСТ 21119). pH 10%-ной водной суспензии устанавливали с использованием прибора для титрования TitroLineEasy.

Коррозионные свойства пигментов исследовали электрохимическим методом по анодным и катодным кривым поляризации стали в суспензиях пигментов в 0,5 моль/л растворе хлорида натрия. Потенциостатические поляризационные кривые снимали в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с платиновым вспомогательным электродом. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Все потенциалы были пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. В качестве рабочего электрода использовали пластинку из стали марки Ст3, площадь поверхности которой была 1  $\text{cm}^2$ .

Состав полученных композиций и их физико-химические свойства представлены в табл. 1. На основании результатов проведенных исследований установлено, что все композиции пигментов обладают низкими водорастворимостью и маслоспособностью I и II рода. pH водных суспензий пигментов находится в пределах 6–8.

На рис. 1 изображены поляризационные кривые, снятые в суспензии пигментов 2, 3, 4, а на рис. 2 – в суспензии пигмента 5.

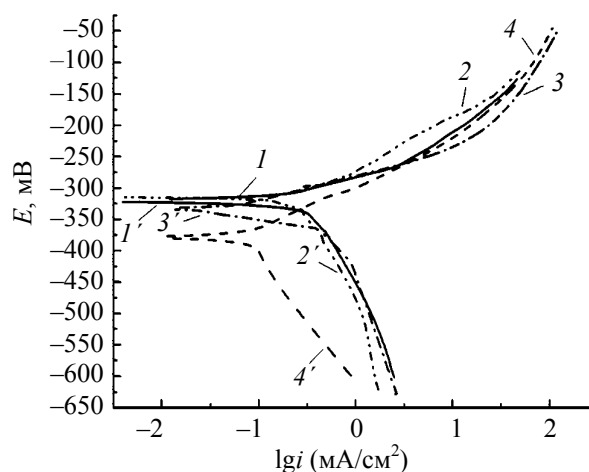


Рис. 1. Анодные (1, 2, 3, 4) и катодные (1', 2', 3', 4') поляризационные кривые, снятые без ингибитора (1 и 1') и в суспензиях пигментов

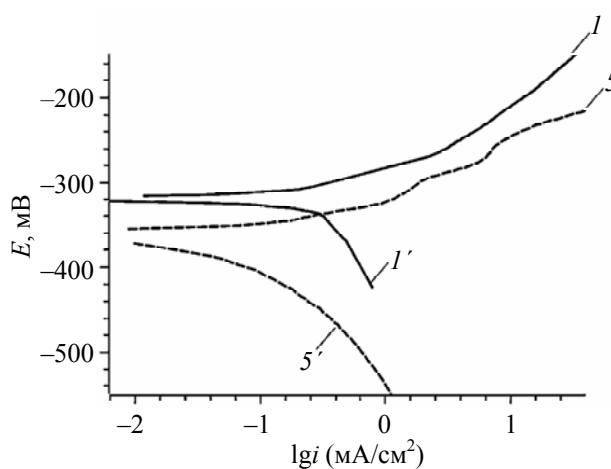


Рис. 2. Анодные (1, 5) и катодные (1', 5') поляризационные кривые, снятые без ингибитора (1 и 1') и в присутствии ингибитора (5 и 5')

Таблица 2

## Антикоррозионные свойства пигментов

Образец	Равновесный потенциал коррозии $-E$ , мВ	Плотность тока коррозии, $\text{mA}/\text{cm}^2$	Скорость коррозии		Эффективность защиты от коррозии	
			Весовой показатель, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{ч})$	Глубинный показатель, мм/год	Защитный эффект, %	Коэффициент защитного действия
1	318	0,126	1,31	1,46	–	–
2	315	0,079	0,82	0,92	37	1,59
3	333	0,039	0,41	0,46	68	3,16
4	378	0,044	0,46	0,51	51,63	2,07
5	365	0,008	0,084	0,093	93,62	15,75

Кривые  $I$  и  $I'$  – анодные и катодные поляризационные кривые, полученные для раствора хлорида натрия без ингибитора. Как видно из представленных зависимостей, в растворах, содержащих пигменты, бесточный потенциал смещается в область отрицательных значений, что, по-видимому, является результатом адсорбции пигментов на поверхности корродирующего металла и, как следствие, приводит к изменению физических и химических свойств его поверхности.

Присутствие частиц пигмента, адсорбированных на поверхности металла, вызывает изменение кинетики парциальных электрохимических реакций. Как видно из приведенной зависимости (рис. 1 и 2), введение пигментов в водные растворы NaCl увеличивает поляризуемость катодного парциального процесса, в то время как ход анодных поляризационных кривых меняется незначительно.

Поэтому можно сделать вывод, что полученные пигменты являются катодными ингибиторами процесса коррозии железа [4, 5]. Скорость коррозии определяли по пересечению линейных участков анодных и катодных поляризационных кривых вблизи стационарного потенциала корродирующего металла. Количество действие ингибиторов на скорость коррозионного процесса характеризуется весовым и глубинным показателями, величиной защитного эффекта и коэффициентом защитного действия. Значения рассчитанных коррозионных показателей представлены в табл. 2. Для оценки противокоррозионных свойств пигментов в табл. 2 приведены характеристики коррозионного процесса стали в среде раствора хлорида натрия без пигмента (образец 1). Как видно из полученных данных (табл. 2), исследуемые пигменты обладают противокоррозионными свойствами, так как в несколько раз снижают плотность тока

коррозии и имеют защитный эффект от 37 до 94%. Из сравнения образцов пигментов 2, 3 и 5, в составе которых содержится карбид вольфрама, следует, что минимальный ток коррозии и максимальная эффективность ингибирования отмечены для образцов 3 и 5, имеющих более высокое содержание в своем составе карбида вольфрама. Для пигмента, имеющего более низкое содержание WC (образец 2), плотность тока коррозии выше. Результаты электрохимического исследования коррелируют с результатами исследования физико-химических свойств исследуемых пигментов, представленных выше.

**Заключение.** Установлено, что все полученные пигменты являются катодными ингибиторами коррозии. Пигменты, содержащие карбид вольфрама, фосфаты никеля и цинка, характеризуются малым током коррозии и высокой эффективностью защиты.

## Литература

1. Противокоррозионные свойства пигментного фосфоната кальция / О. П. Кузнецова [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 5. – С. 14–17.
2. Дринберг, А. С. Неорганические пигменты, производство и перспективы / А. С. Дринберг, Т. В. Калинин, Э. Ф. Ицко // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2007. – № 12. – С. 20–28.
3. Карякин, Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. – М.: Химия, 1974. – 408 с.
4. Розенфельд, И. Л. Ингибиторы коррозии / И. Л. Розенфельд. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
5. Иванов, Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах / Е. С. Иванов. – М.: Металлургия, 1986. – 175 с.

Поступила 01.03.2012

УДК 628.31

**В. А. Ашуйко**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **О. Е. Соколовская**, магистр (БГТУ); **Л. Н. Новикова**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **С. Е. Орехова**, кандидат химических наук, доцент, декан факультета химической технологии и техники (БГТУ)

### ВЫДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ ИЗ МАТОЧНОГО РАСТВОРА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МЕТИЛАКРИЛАТА

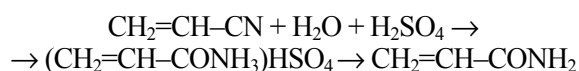
В производстве метилакрилата образуются жидкие отходы, содержащие большое количество серной кислоты и органических соединений. Нейтрализация серной кислоты и удаление из отходящей воды органических соединений – необходимые стадии для получения сульфата аммония. Предложены методы очистки сточных вод, образованных при производстве метилакрилата. Очистку сточных вод проводили методами окисления, флотации и экстракции. Наиболее эффективная очистка достигается при комбинации нескольких физико-химических способов. Очистка сточных вод от органических примесей позволяет получить в качестве побочного продукта сульфат аммония высокого качества.

A liquid waste, containing a considerable quantity of sulfuric acid and organic compounds, is formed in production of methyl acrylate. Neutralization of sulfuric acid and removal from departing organic compounds are necessary stages for reception of ammonium sulfate. Methods of sewage treatment, formed at producing of methyl acrylate have been offered. Sewage treatment spent methods of oxidation, flotation and extraction. The most effective clearing is reached at a combination of several physical and chemical ways. Sewage treatment from organic impurity allows to receive ammonium sulfate of high quality as a by-product.

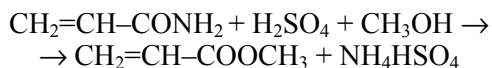
**Введение.** Производство полимерных материалов и сырья для их получения – одна из ведущих отраслей химической промышленности в Республике Беларусь. Широко известный способ получения эфиров акриловой кислоты основан на сернокислотной гидратации нитрила акриловой кислоты в сульфат акриламида с последующим его омылением и эфиризацией в метилакрилат. Этот способ используется при получении метилакрилата на ОАО «Полимир» (г. Новополоцк).

Технологический процесс производства метилакрилата осуществляется в две стадии:

– гидратация нитрила акриловой кислоты в водной среде с не менее чем стехиометрическим количеством серной кислоты, в результате которой происходит образование акриламида:



– этерификация в водной среде акриламида метанолом в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  как катализатора с одновременной отгонкой образующегося метилакрилата. Продуктами этого превращения являются метилакрилат и гидросульфат аммония:

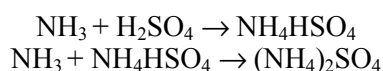


Основные и побочные продукты этих процессов и являются загрязняющими веществами, присутствующими в сточных водах (так называемых маточных растворах). Маточный раствор получения метилакрилата на ОАО «Полимир» (г. Новополоцк) характеризуется следующим составом: серная кислота – до 15 мас. %; гидросульфат аммония – до 30 мас. %; диме-

тилсульфат – до 1 мас. %; метилсульфат – до 2,5 мас. %; метанол и другие органические примеси (в пересчете на углерод) – до 4 мас. %; полимеры – до 5 мас. %.

В результате проведения этерификации акриламида образуется аммиак, который реагирует с серной кислотой с образованием гидросульфата аммония. На предприятии организована линия получения сульфата аммония из сточных вод, образованных в процессе синтеза метилакрилата, путем нейтрализации их аммиаком.

Основное количество сульфата аммония образуется при взаимодействии газообразного аммиака с гидросульфатом аммония и серной кислотой. Реакции идут при атмосферном давлении и температуре до 100°C:



Технологический процесс получения сульфата аммония состоит из следующих стадий:

- 1) прием и нейтрализация отходов производства метилакрилата;
- 2) вакуум-кристаллизация раствора сульфата аммония;
- 3) центрифугирование, сушка, расфасовка, транспортировка сульфата аммония.

Содержащиеся в маточном растворе органические примеси и полимеры в большой степени затрудняют процесс образования и выделения кристаллического сульфата аммония, а полученный сульфат аммония загрязнен органическими веществами, мелкокристаллический, имеет высокую кислотность, что снижает его товарные качества. После отделения сульфата

аммония технологические сточные воды утилизируются путем сжигания, что требует экономических и энергетических затрат.

Для получения продукта высокого качества необходимо очистить маточный раствор от органических соединений, что одновременно позволит использовать значительно меньшее количество воды в технологическом процессе.

Целью исследований является разработка методов очистки сточных вод, образованных при производстве метилакрилата, для получения качественного сульфата аммония.

**Основная часть.** На основании анализа литературы [1–4] были определены приоритетные методы очистки сточных вод, образованных в результате синтеза метилакрилата: флокуляция, экстракция, окисление. В лабораторных условиях были апробированы каждый из этих методов и на основании экспериментальных данных были сделаны выводы относительно эффективности каждого из них.

Хотя процессы флокуляции и коагуляции органических кислот с большей эффективностью протекают в кислых средах, в ходе предварительного эксперимента была установлена необходимость частичной нейтрализации сточных вод. Нейтрализацию проводили концентрированным раствором аммиака до  $\text{pH} = 2\text{--}3$ . Именно в этом диапазоне  $\text{pH}$  наиболее эффективны процессы флокуляции и экстракции.

Поскольку исследуемая сточная вода загрязнена примесями (акриловая кислота и ее производные), то для очистки использовался флокулянт катионного типа. При введении в маточный раствор флокулянта катионного типа происходит образование полиэлектролитных комплексов – в результате формируются хлопья, которые осаждаются в поле гравитационных сил. Таким образом, флокулянт катионного типа действует одновременно и как коагулянт, и как флокулянт и позволяет удалить присутствующие в воде производные акриловой кислоты.

Был проведен экспериментальный подбор флокулянта. Для этого сравнивали флокулирующую способность флокулянтов трех видов: Амифлок (сополимер метакриламида и диэтиламин-этилметакрилата), ППС (полимер пиридиновой соли) и Праестол 230. По 1 мл каждого раствора флокулянта различной концентрации вводили в 100 мл маточного раствора при интенсивном перемешивании. Кривые зависимости содержания органических веществ в пересчете на акриловую кислоту (АК) в маточном растворе от содержания раствора флокулянта представлены на рис. 1.

Из приведенной зависимости видно, что наиболее эффективным флокулянтом является Праестол 230.

Для определения наиболее оптимальной дозы флокулянта была приготовлена серия растворов с разным содержанием флокулянта: от 0,001 до 1 мас. %.

Степень очистки определяли по отношению разницы концентраций органического вещества в исходном и очищенном водном растворе к концентрации органического вещества в исходном растворе.

Результаты анализа представлены на рис. 2.

Как видно из графика, при дозе флокулянта 1 мг/л достигается степень очистки, равная 65%. Это оптимальный результат, так как при дальнейшем увеличении дозы флокулянта до 10 раз наблюдается лишь незначительное улучшение эффективности очистки.

Таким образом, на 1000 м<sup>3</sup> очищаемой сточной воды (частично нейтрализованного маточного раствора) необходим 1 кг флокулянта.

Молекулы органических кислот в кислых водных растворах слабо гидратируются молекулами воды, однако при контакте с органическими растворителями молекулы кислоты легко сольватируются, и поэтому экстрагируются органическим растворителем. Подобрать экстрагент, теоретически можно достигнуть полного удаления акриловой кислоты и ее производных из раствора.

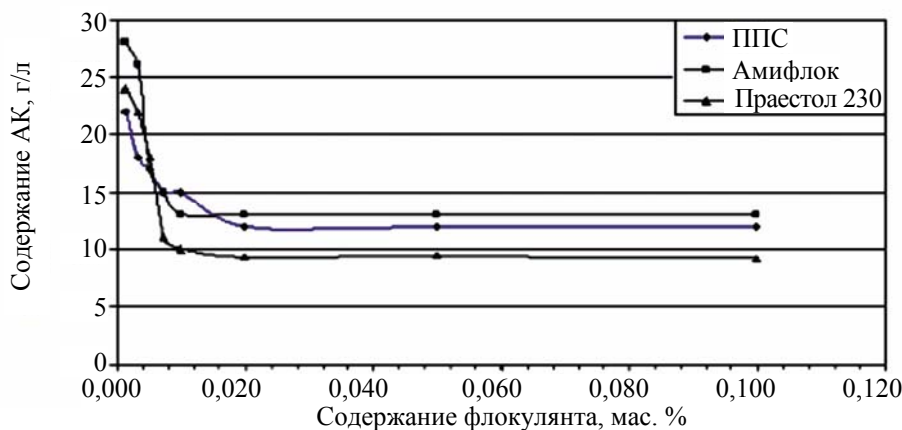


Рис. 1. Изменение содержания органических веществ в маточном растворе от содержания флокулянта

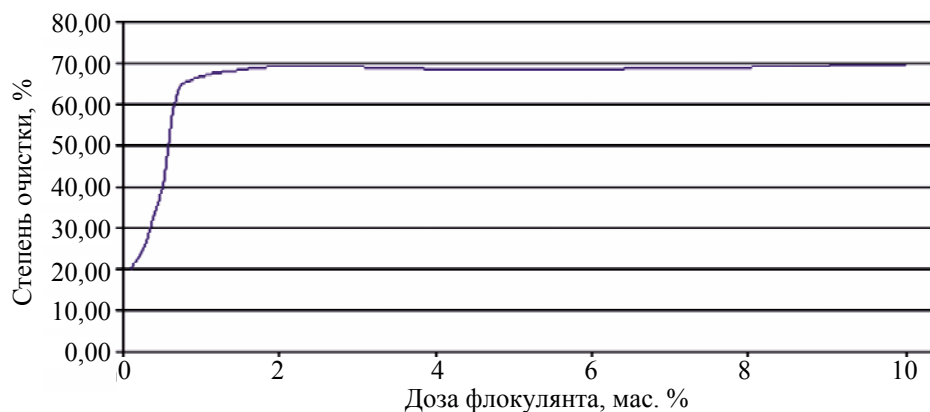


Рис. 2. Зависимость степени очистки маточного раствора от дозы флокулянта

Опыты по экстракции акриловой кислоты и ее производных из маточного раствора позволили подобрать экстрагент – тетрабутилфосфат (ТБФ). К положительным качествам выбранного экстрагента следует отнести его низкую летучесть, негорючесть, нетоксичность. В ходе эксперимента было установлено оптимальное соотношение объемов маточного раствора и экстрагента, равное 5 : 1.

Эффективность метода оценивали путем сравнения содержания органических примесей в пересчете на акриловую кислоту в очищенном растворе – рафинате и содержания акриловой кислоты в экстракте. Степень очистки маточного раствора методом экстракции от органических примесей при использовании ТБФ составила 95% (в пересчете на АК).

Содержание органических соединений в пересчете на АК в рафинате определяли путем окисления раствора перманганатом калия и последующим титрованием избытка окислителя щавелевой кислотой.

Концентрацию АК в экстракте устанавливали титриметрическим методом. Титрование проводили спиртовым раствором гидроксида натрия.

Результаты представлены в табл. 1. (Начальная концентрация органических веществ в пересчете на АК – 26,3 г/л.)

Как видно из табл. 1, степень очистки, рассчитанная по результатам титрования АК, в экстракте несколько меньше, чем степень очистки, рассчитанная по результатам окисления. Это можно объяснить тем, что помимо АК из сточной воды экстрагируются также и другие органические соединения, концентрацию которых нельзя определить методом кислотно-основного титрования.

Отработанный экстрагент подвергали регенерации. В качестве регенерирующего агента использовали насыщенный при 20°C раствор кальцинированной соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Количество соды рассчитывалось из стехиометрического соотношения с 10%-ным избытком. Соотношение объемов экстракта и насыщенного раствора кальцинированной соды составило 20 : 1. Массовая доля соды в насыщенном при 20°C растворе равна 23%.

Отработанный экстрагент после регенерации повторно использовали для очистки сточной воды. В ходе опытов было установлено, что регенерированный экстрагент не теряет своей экстрагирующей способности при его повторном применении более чем в 20 циклах очистки. При этом потери экстрагента после 10 циклов очистки составляли 10%.

Таблица 1

#### Результаты очистки маточного раствора методом экстракции

Номер цикла очистки	Концентрация органических соединений в пересчете на АК в рафинате, г/л	Степень очистки по органическим веществам, %	Концентрация АК в экстракте, г/л	Степень очистки по АК, %
1	1,17	95,55	86,4	65,70
2	1,13	95,70	85,9	65,32
3	1,20	95,43	87,0	66,16
4	1,15	95,62	86,3	65,63
5	1,17	95,55	86,5	65,78
6	1,16	95,58	86,3	65,63
7	1,14	95,66	86,1	65,48
8	1,16	95,58	86,4	65,70
9	1,18	95,51	87,0	66,16
10	1,17	95,55	86,5	65,78
Среднее значение	1,16	95,58	86,4	65,73

Таблица 2

## Результаты использования метода окисления

Стадия очистки	Концентрация органических веществ, г/л	Объем пробы воды на анализ, мл	Объем H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , затраченного на окисление, мл	Концентрация раствора H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	Концентрация органических веществ после окисления, г/л	Степень очистки от органических веществ, %
Маточный раствор частично нейтрализованный	26,3	100	5,20	10	0,54	97,95
Раствор после флокуляции	8,3	100	1,64	10	0,17	97,95
Раствор после экстракции	1,16	100	22	0,1	0,023	98,02
Раствор после экстракции и флокуляции	0,01	500	10	0,01	0,0002	98,00

При разработке режимов очистки маточного раствора метод окисления использовался как дополнительный после экстракции и флокуляции, поскольку полное окисление исходного маточного раствора экономически невыгодно из-за большого расхода окислительных реагентов. В качестве окислителя применяли пероксид водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Процесс окисления проводили в течение нескольких часов, после чего определяли остаточную концентрацию органических веществ методом обратного титрования остатка пероксида водорода перманганатом калия. Результаты представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, средняя степень очистки от органических веществ с использованием пероксида водорода составляет 98%.

После использования каждого из описанных способов очистки и последующей нейтрализации растворов аммиаком до pH = 8,0–8,5 из них выделяли сульфат аммония. Кристаллический сульфат аммония получали на лабораторной установке методом удаления воды под вакуумом при температуре 34°C.

Из 100 мл нейтрализованного раствора в процессе кристаллизации получали порядка 37–40 г сульфата аммония различной степени чистоты в зависимости от способа очистки маточного раствора. При этом кристаллы имели крупные размеры.

Чистоту получаемого сульфата аммония анализировали на основании определения содержания ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в выделенном продукте. В среднем массовая доля азота в пересчете на сухое вещество сульфата аммония, выделяемого из очищенных маточных растворов, составила (при нормативном содержании азота в пересчете на сухое вещество не менее 21%):

20% – при очистке маточного раствора методом флокуляции;

22% – при очистке раствора методом экстракции;

23% – при очистке раствора последовательно методами флокуляции и экстракции;

24% – при использовании в качестве стадии доочистки пероксида водорода (после предварительной очистки экстракцией).

Образующиеся после использования флокулянта и регенерации экстрагента твердые отходы могут быть утилизированы обычным способом в отвалах.

**Заключение.** На основании полученных данных можно сделать вывод, что каждый из предложенных нами способов очистки сточных вод, образованных при производстве метилакрилата, эффективен. Однако лучшим вариантом очистки маточного раствора является комбинация всех рассмотренных методов. Применение перечисленных способов позволит получать сульфат аммония высокого качества и экономить топливо на сжигание сточных вод.

## Литература

1. Вейцер, Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. – М.: Стройиздат, 1975. – 191 с.
2. Яковлев, С. В. Водоотведение и очистка сточных вод / С. В. Яковлев, Ю. В. Воронов. – М.: Ассоциация строительных вузов, 2004. – 236 с.
3. Орловский, З. А. Очистка сточных вод за рубежом / З. А. Орловский. – М.: Стройиздат, 1974. – 192 с.
4. Петряев, Е. П. Новые методы очистки сточных вод / Е. П. Петряев, В. И. Власова. – Минск: БелНИИТИ, 1985. – 52 с.

Поступила 02.03.2012

УДК 541.13

А. К. Болвако, ассистент (БГТУ);  
А. А. Черник, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ Cr (III) НА ДОПИРОВАННЫХ АНОДАХ ИЗ PbO<sub>2</sub>

Электрохимическое окисление Cr (III) имеет большое значение во многих электрохимических производствах. Одним из наиболее распространенных анодных электродных материалов для этого процесса является PbO<sub>2</sub> за счет своей высокой коррозионной устойчивости в кислых средах при высоких анодных потенциалах. В настоящей работе с использованием вращающегося дискового электрода оценены константы скорости анодной реакции переноса кислорода в растворах Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащих Cr<sup>3+</sup>, на объемно-допированных электродах на основе PbO<sub>2</sub>.

The electrolytic oxidation of Cr (III) is of major importance in a wide range of electrochemical applications and PbO<sub>2</sub> has been considered widely as a practical anode material in those processes. The usual conditions for Cr (III) oxidation are highly corrosive because of both the high acidity and the large anodic potential required. Using rotating disk electrode method rate constants for the anode oxygen transfer process in solutions of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, contained Cr<sup>3+</sup> was calculated for doping PbO<sub>2</sub> electrodes.

**Введение.** Для электрохимического окисления Cr (III) требуются электродные материалы, обладающие высокой коррозионной стойкостью, так как процесс протекает в сильноокислой среде, а также значительной устойчивостью при высоких анодных потенциалах. В анодном процессе всегда происходит образование O<sub>2</sub>, что снижает выход по току реакции окисления Cr (III). Поэтому важной задачей является разработка анодных материалов, имеющих высокую коррозионную стойкость и позволяющих осуществлять каталитическое окисление Cr (III) без значительного увеличения скорости образования O<sub>2</sub> [1].

Среди наиболее перспективных электродных материалов для анодного окисления Cr (III) можно выделить аноды на основе PbO<sub>2</sub>. Их широкое распространение обусловлено высоким перенапряжением O<sub>2</sub> на них, значительной электропроводностью, доступностью и высокой механической и химической стойкостью [2]. Кроме того, PbO<sub>2</sub>-электроды имеют высокую электрокаталитическую активность за счет образующихся на поверхности адсорбированных частиц -ОН [3].

Показано [4–7], что некоторые металлы могут включаться в матрицу PbO<sub>2</sub> в процессе анодного осаждения в виде различных оксидов. Такие материалы носят название «допированные PbO<sub>2</sub>-электроды». Скорость реакции анодного переноса кислорода может быть значительно увеличена за счет внедрения в структуру осадка PbO<sub>2</sub> допирующих компонентов Fe, Co, Ni, Bi и др.

Электрохимический синтез PbO<sub>2</sub> проводят преимущественно из разбавленных растворов Pb<sup>2+</sup> в среде азотной кислоты [1, 4–7]. При этом в качестве подложки наиболее часто используются благородные металлы или платинированный титан. В работах [8–11] было показано, что коррозионно-стойкие, обладающие высокой каталитической активностью аноды возможно синтезировать из борфтористоводородных электролитов на графитовой основе.

Целью настоящей работы являлась оценка электрокаталитической активности композиции PbO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> в процессе анодного окисления Cr (III).

**Методика эксперимента.** Исследуемые образцы PbO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> электрохимически осаждались в гальваностатическом режиме согласно [8]. В качестве катодов применялись свинцовые пластины.

Для проведения поляризационных измерений использовался потенциостат ИРС Pro-M с установкой вращающегося дискового электрода ВЭД-06 и комплект программного обеспечения. Измерения проводились в термостатируемой стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке при 20°C. Рабочий электрод – углесталловый с видимой площадью поверхности 0,06 см<sup>2</sup>. В качестве электрода сравнения применялся насыщенный хлорсеребряный электрод. Положительный и отрицательный диапазоны развертки потенциала выбирались исходя из начала анодного образования O<sub>2</sub> и катодного растворения оксидно-покрытия соответственно.

Определение гетерогенной константы скорости (*k*, см/с) осуществлялось по уравнению Коутецкого – Левича [6]:

$$\frac{1}{I/SC} = \frac{1}{nkF} + \left( \frac{1}{0,62nD^{2/3}\nu^{-1/6}} \right) \left( \frac{1}{\omega^{1/2}} \right),$$

где *I* – ток, А; *S* – площадь поверхности диска, см<sup>2</sup>; *C* – объемная концентрация реагента, моль/см<sup>3</sup>; *n* – эффективное число электронов электродного процесса; *F* – постоянная Фарадея, равная 96 480 Кл/моль-экв; *D* – эффективный коэффициент диффузии реагента, см<sup>2</sup>/с; *ν* – кинематическая вязкость раствора, см<sup>2</sup>/с; *ω* – скорость вращения, рад/с.

Значения *I* измерялись при постоянном потенциале и корректировались на величину фонового тока. Значения *D* и *ν* были взяты из справочника [12].



Для приготовления всех растворов использовались реактивы квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.» и дистиллированная вода.

**Результаты и их обсуждение.** Электроосаждение образцов покрытий осуществлялось при плотности тока до  $1 \text{ А/дм}^2$  в течение времени, необходимого для получения покрытия толщиной до  $50 \text{ мкм}$  при скорости вращения рабочего электрода, равной  $1000 \text{ об/мин}$ .

Хронопотенциометрическая зависимость, полученная на стадии электроосаждения (рис. 1), хорошо согласуется с данными [6]. Максимум на кривой, наблюдавшийся в течение первых  $100 \text{ с}$ , может быть обусловлен кристаллизационным перенапряжением образования новой фазы. В дальнейшем значение потенциала электроосаждения стабилизировалось на уровне приблизительно  $1,8 \text{ В}$  и оставалось практически неизменным на протяжении всего процесса формирования активного покрытия.

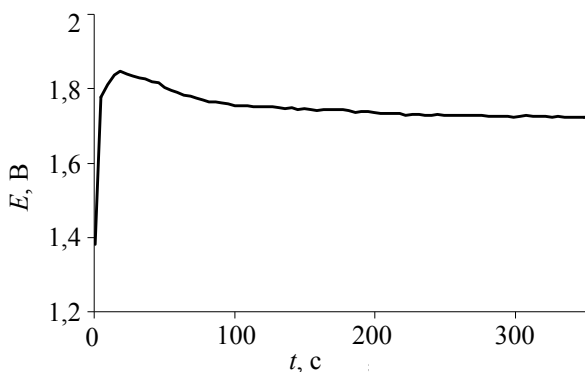
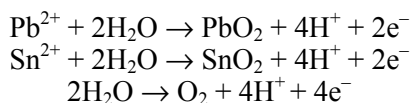


Рис. 1. Изменение анодного потенциала при осаждении  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$

При электрохимическом синтезе композиции  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$  протекают следующие процессы:



Как было показано ранее [8, 9, 11], в этих условиях происходит формирование анодного композиционного покрытия, содержащего до  $3,5 \text{ ат. \% Sn}$ . Образующееся покрытие имеет дефицит по кислороду, при этом за счет использования борфтористоводородного электролита в состав  $\text{PbO}_2$  включается до  $1,86 \text{ ат. \% фтора}$ , что также может способствовать увеличению каталитической активности покрытия. Наличие кислородсодержащих частиц и адсорбированной воды на поверхности такого оксидного электрода имеет важное значение в процессе электрокатализа при высоких положительных потенциалах [4].

Синтезированные таким образом покрытия были использованы для электрохимического

окисления  $\text{Cr}(\text{III})$  в среде  $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  и  $0,5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ . Циклические вольт-амперные кривые (ЦВА), полученные на  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ -электроде ( $\omega = 2000 \text{ об/мин}$ ; скорость развертки потенциала –  $50 \text{ мВ/с}$ , концентрация  $\text{Cr}(\text{III})$  –  $1 \text{ ммоль/дм}^3$ ), в растворе  $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  имели вид, показанный на рис. 2. Как следует из рис. 2, наличие  $\text{Cr}(\text{III})$  в растворе обуславливает возрастание тока на прямом и обратном ходе ЦВА-кривой, что может свидетельствовать о протекании электрохимического процесса с участием ионов  $\text{Cr}(\text{III})$ .

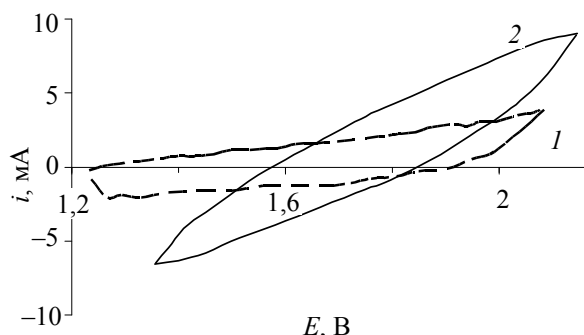


Рис. 2. ЦВА-кривые:  
1 –  $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ ; 2 –  $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ М Cr}(\text{III})$

На основании данных ЦВА-кривых для различных растворов, содержащих  $1 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ Cr}(\text{III})$ , была оценена каталитическая активность покрытия  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$  в процессе окисления  $\text{Cr}(\text{III})$ . Для определения каталитической активности при потенциалах  $1,8$ ;  $1,9$  и  $2,0 \text{ В}$  были рассчитаны значения парциального тока электроокисления  $\text{Cr}(\text{III})$  как разности между величиной тока в растворе, содержащем  $\text{Cr}(\text{III})$ , и величиной тока в фоновом электролите. Полученные значения были обработаны в координатах Коутецкого – Левича. На рис. 3 приведены зависимости  $(I/SC)^{-1} = f(\omega^{-1/2})$  для раствора  $0,5 \text{ М}$  серной кислоты.

Как следует из рис. 3, в области потенциалов  $1,8$ – $3,0 \text{ В}$  происходит некоторое изменение константы скорости анодного процесса.

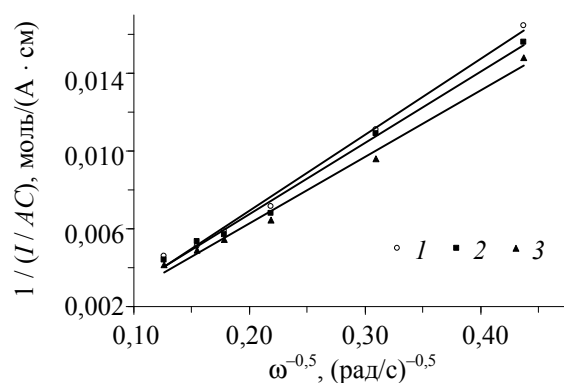


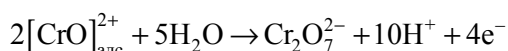
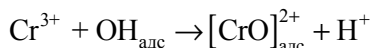
Рис. 3. Графики Коутецкого – Левича для  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$  в растворе  $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ М Cr}(\text{III})$  при потенциалах:  
1 –  $1,8 \text{ В}$ ; 2 –  $1,9 \text{ В}$ ; 3 –  $2,0 \text{ В}$



Можно предположить, что окисление Cr (III) представляет собой многостадийный процесс, включающий взаимодействие с хемосорбированными на поверхности электрода кислородсодержащими частицами. При анодной поляризации на поверхности PbO<sub>2</sub> происходит образование OH<sub>алс</sub>:



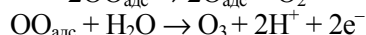
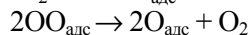
Взаимодействие OH<sub>алс</sub> с ионами Cr (III) по химическому механизму может приводить к образованию адсорбированного продукта, который впоследствии окисляется до Cr (VI) [3]:



При этом в области потенциалов 1,6–1,9 В возрастание количества OH<sub>алс</sub> должно способствовать увеличению скорости образования промежуточного продукта [CrO]<sub>алс</sub><sup>2+</sup>, а при дальнейшем увеличении потенциала OH<sub>алс</sub> будут расходоваться на реакцию образования адсорбированных частиц O<sub>алс</sub>:



которые в дальнейшем расходуются на образование кислорода, а с ростом анодного потенциала – и на все возрастающее количество озона [10]:



Значения констант скорости анодного процесса для исследованных электролитов при концентрации Cr (III), равной 1 ммоль/дм<sup>3</sup>, в зависимости от величины анодного потенциала *E* приведены в таблице.

Константы скорости окисления Cr (III)

Электролит	<i>E</i> , В	<i>k</i> · 10 <sup>3</sup> , см/с
0,5 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH = 2,3	1,8	39 ± 1,0
0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,8	18 ± 0,6
	1,9	19 ± 0,6
	2,0	17 ± 0,6

**Заключение.** Установлено, что допированные электроды на основе PbO<sub>2</sub> обладают достаточно высокой электрокаталитической активностью в процессе окисления Cr (III) в сернокислых растворах.

### Литература

1. Cr (III) oxidation with lead dioxide-based anodes / D. Devilliers [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2003. – Vol. 48. – P. 4301–4309.

2. Коровин, Н. В. Электрокатализаторы электрохимических устройств / Н. В. Коровин, Э. В. Касаткин // *Электрохимия*. – 1993. – Т. 29, № 4. – С. 448–460.

3. Danilov, F. I. Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr (III) oxidation reaction / F. I. Danilov, A. B. Velichenko // *Electrochimica Acta*. – 1993. – Vol. 38. – P. 437–440.

4. Mohd, Y. The influence of deposition conditions and dopant ions on the structure, activity and stability of lead dioxide anode coatings / Y. Mohd, D. Pletcher // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2005. – Vol. 152. – P. D97–D102.

5. Electrosynthesis and physicochemical properties of Fe-doped lead dioxide electrocatalyst / A. B. Velichenko [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2000. – Vol. 45. – P. 4341–4350.

6. Electrodeposition of Co-doped lead dioxide and its physicochemical properties / A. B. Velichenko [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2002. – Vol. 527. – P. 56–64.

7. Comparison of voltammetric responses of toluene and xylenes at iron (III)-doped, bismuth (V)-doped, and undoped β-lead dioxide film electrodes in 0.50 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / S. E. Treimer [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2001. – Vol. 148, № 12. – P. E459–E463.

8. Болвако, А. К. Электрохимический синтез анодов на основе композиции PbO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> / А. К. Болвако, А. А. Черник, И. М. Жарский // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*. – 2010. – № 4. – С. 50–54.

9. Болвако, А. К. Получение PbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> анодов и их применение для электрохимического синтеза озона / А. К. Болвако, А. А. Черник, И. М. Жарский // *Свиридовские чтения: сб. ст.* – Минск, 2008. – Вып. 4. – С. 199–204.

10. Болвако, А. К. Электрохимическое поведение PbO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> в сернокислых электролитах / А. К. Болвако, А. А. Черник, И. М. Жарский // *Свиридовские чтения: сб. ст.* – Минск, 2009. – Вып. 5. – С. 166–174.

11. Болвако, А. К. Электрохимический синтез и свойства анодов на основе композиции PbO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, допированной Co<sup>2+</sup> / А. К. Болвако, А. А. Черник, И. М. Жарский // *Молодежь в науке – 2009: прил. к журн. «Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі»*. В 5 ч. Ч. 1. Серия химических наук / редкол. Н. П. Крутько (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2010. – С. 13–16.

12. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.

Поступила 02.03.2012

УДК 544.654.2

**Н. В. Богомазова**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);  
**Е. В. Остапенко**, аспирант (Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси);  
**И. М. Андрухович**, студент (БГТУ)

### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Исследовано влияние состава комбинированного электролита анодирования с пониженным содержанием органических кислот на скорость формирования, структуру и свойства пленки оксида алюминия. Установлено, что для получения конструктивных элементов электронных устройств с повышенными изоляционными свойствами предпочтительнее использовать растворы с преобладанием менее агрессивной лимонной кислоты. Показано, что кинетические торможения целевого анодного процесса окисления алюминия приводят к повышению плотности барьерного оксида при сохранении скорости роста основного пористого слоя  $Al_2O_3$ .

Influence of structure of the combined electrolyte for anodizing with lowered concentration of organic acids for formation rate, structure and properties of oxide aluminum film is investigated. It is established that for reception of constructive elements of electronic devices with raised dielectrical properties it is more preferable to use solutions with less aggressive lemon acid. It is shown that kinetic braking of target anode process of oxidation of aluminum leads to increase of density barrier oxide at preservation of growth rate of basic porous layer  $Al_2O_3$ .

**Введение.** Современные направления развития электронных устройств часто сопряжены с реализацией интегрированного подхода при создании и изготовлении новых изделий. Это в полной мере относится, например, к микроэлектромеханическим системам (МЭМС), которые объединяют в себе микроэлектронные, микромеханические, сенсорные и другие компоненты. Эти устройства отличаются многофункциональностью, миниатюрностью, низким энергопотреблением, низкой стоимостью, технологичностью. Создание таких изделий выдвигает новые требования к свойствам используемых диэлектрических конструктивных элементов (подложки, мембраны, прокладки). Традиционно эти элементы формируются на основе таких материалов, как  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $Al_2O_3$ .

В последние десятилетия в микро- и наноэлектронике все более активно используются и совершенствуются электрохимические технологические процессы, которые позволяют формировать сплошные и сегментные пленочные и другие структуры различной химической природы (металлы, простые и сложные оксиды, композиты) и размерности. Электрохимическая технология получения анодного оксида алюминия (АОА) позволяет формировать микро- и наноразмерные устройства с планарными и объемными элементами разнообразной пространственной конфигурации [1]. Важно, что она совместима с интегральной планарной технологией микроэлектроники. АОА представляет собой самоорганизующуюся структуру с пространственными параметрами, недоступными для существующих технологий, например литографических. Пленки, подложки и пластины, сформированные на основе АОА, имеют пространственно-

пористое строение. Наличие большого количества микро- и наноразмерных пор, достаточно однородных, регулируемых в широком интервале размеров, перпендикулярных ограничивающим поверхностям, позволяет использовать АОА как функциональный, а также как модельный материал. Возможность целенаправленного управления процессами фазовых превращений в анодном оксиде алюминия позволяет варьировать эксплуатационные характеристики материалов на его основе. Принципиальное отличие АОА от анодных оксидов других металлов – широкий диапазон толщин пленок от 10 до 500 мкм.

Целью исследований являлось изучение влияния состава комбинированного электролита анодирования Al с пониженным содержанием органических кислот на особенности формирования АОА для электронных устройств.

**Основная часть.** Формирование образцов пористого АОА осуществлялось по многостадийной технологии. Исходным материалом служил алюминий марки А99 в виде ленты толщиной от 0,08 до 0,1 мм. Подготовка алюминиевых заготовок включала последовательное обезжиривание в кипящем бензине и ацетоне, сушку, планаризирующую рихтовку между плитами, нагретыми до температуры около 200°C, электрополировку в смеси  $H_3PO_4 : CH_3COOH = 1 : 1$  и отжиг при температуре 220°C. Следующим этапом получения образцов являлось предварительное анодирование в гальваностатическом режиме в 3%-ном растворе щавелевой кислоты при температуре электролита 45°C и плотности тока 15 мА/см<sup>2</sup> в течение 50 с. Далее осуществлялось снятие первичной оксидной пленки в хромово-фосфорнокислом растворе.

Окончательное формирование АОА производилось в комбинированных электролитах, включавших более агрессивную щавелевую  $C_2H_2O_4$  и менее активную лимонную  $C_6H_8O_7$  кислоты в различных соотношениях (табл. 1). По характеру взаимодействия с оксидом алюминия этот электролит относится ко второй группе растворов, слабо растворяющих  $Al_2O_3$ . Такой электролит позволяет наращивать оксиды толщиной 1–300 мкм с высокими диэлектрическими характеристиками [2]. Для использования АОА в качестве диэлектрика необходимо получать оксид с минимально возможным количеством примесей (воды, остатков кислот). Поэтому для процесса анодирования выбран комбинированный электролит при возможно более низких температуре, концентрации кислот и повышенных плотностях тока.

Таблица 1  
Содержание кислот в комплексном электролите анодирования

Номер электролита	$C_2H_2O_4$ , мас. %	$C_6H_8O_7$ , мас. %
1	3	–
2	3	1
3	2	2
4	1	3
5	0,5	1,5
6	0,5	1
7	0,35	1
8	0,2	0,8

Процесс анодирования осуществлялся в опытной ванне с водоохлаждаемой рубашкой и устройством для перемешивания электролита в гальваностатическом режиме при плотности тока  $7 \text{ мА/см}^2$  и температуре  $11\text{--}12^\circ\text{C}$  в течение 200–230 мин. Средняя скорость роста оксидной пленки при этом составляла  $0,23 \text{ мкм/мин}$ . В процессе анодирования фиксировались хроновольтаические зависимости (рис. 1).

Отделение пленки АОА от металлической подложки осуществлялось многостадийным химическим травлением обратной стороны сначала в концентрированном растворе  $NaOH$ , затем в растворе  $HCl + CuCl_2$  и далее в  $HNO_3$  для удаления меди. Завершающим этапом формирования образцов пористого АОА являлась термообработка при температуре  $900^\circ\text{C}$  с целью кристаллизации изначально аморфного продукта. Толщины полученных образцов АОА определяли с помощью цифрового измерителя толщины с индуктивным преобразователем.

Характер полученных хроновольтаических зависимостей процессов анодирования алюминия в различных электролитах (рис. 1) согласуется с данными для процессов анодирования в

гальваностатическом режиме [3]. В этом случае в электролизере в течение 1–5 мин устанавливается начальное напряжение анодирования, затем крутизна хроновольтаической зависимости уменьшается (первый участок на кривых рис. 1) и далее фиксируется постоянное напряжение анодирования, которое в наших экспериментах составляло порядка 100 В.

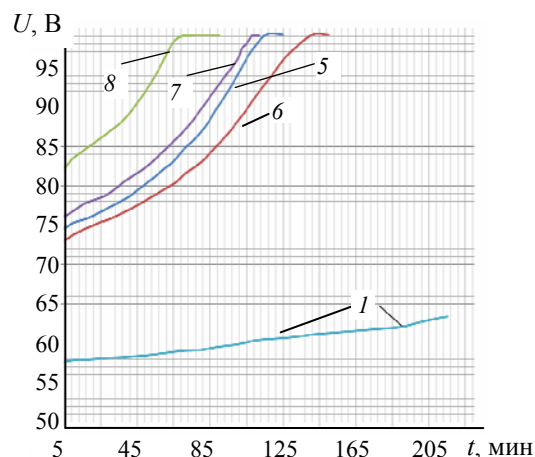


Рис. 1. Хроновольтаические зависимости процесса анодирования в различных электролитах. Номера линий указывают номер электролита по табл. 1

Такой характер зависимостей  $U = f(t)$  обусловлен известной структурой анодного оксида, включающего внутренний беспористый и внешний пористый слой оксида. При получении материалов на основе пористого АОА с регулируемыми размерами микропор следует учитывать протекание четырех этапов роста оксида:

- 1) неравномерное образование барьерной непроводящей оксидной пленки ( $\Omega = 10^{10}\text{--}10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) на поверхности металла;
- 2) перераспределение напряженности электрического поля по поверхности образца, покрытой неэлектропроводным оксидом;
- 3) селективное растворение формирующегося оксида в центрах, приближенных к поверхности металла, за счет увеличения напряженности электрического поля и/или локального разогрева;
- 4) равномерный рост пористого АОА за счет самокомпенсирующейся конкуренции центров растворения оксида на поверхности.

Таким образом, повышение начального напряжения анодирования, величина которого фактически определяется падением напряжения в непроводящем барьерном оксиде, благоприятно отражается на диэлектрических свойствах пористого АОА. В наших экспериментах повышенные значения начального напряжения анодирования зафиксированы в электролитах,

во-первых, с пониженным общим содержанием кислот и, во-вторых, с преобладанием лимонной кислоты (электролиты № 5–8 из табл. 1). Эти электролиты предпочтительны для получения диэлектрических изолирующих элементов. Вместе с тем для использования АОА в качестве подложек важно обеспечение достаточной толщины материала. С учетом этих требований из полученных образцов можно выделить электролит № 5, в котором при достаточно высоком начальном напряжении анодирования порядка 75 В достигается толщина оксида более 40 мкм.

Таблица 2

**Параметры роста оксидных пленок  
в различных электролитах**

Номер электролита	Толщина оксида, мкм	Начальное напряжение анодирования, В
1	45,8	57,6
2	43,3	55,7
3	46,0	57,3
4	44,8	63,8
5	40,1	74,4
6	42,6	73,1
7	33,8	76,2
8	28,8	82,4

Особенности образования пористого АОА в комбинированных электролитах были исследованы с помощью квазистационарных поляризационных кривых. Исследования проводились в трехэлектродной электрохимической ячейке при помощи трех вольтметров и источника питания в потенциостатическом режиме в диапазоне напряжений 2–48 В. В качестве рабочего электрода выступал исходный алюминий, электрода сравнения – насыщенный хлорсеребряный, вспомогательного электрода – Pt. Измерения проводились в электролитах, позволяющих получать пленки с повышенным электросопротивлением и толщиной, т. е. в электролитах № 5–8 (табл. 1). Полученные анодные поляризационные кривые (рис. 2) почти для всех случаев имеют омический характер, что обусловлено доминирующим вкладом падения напряжения в оксидной пленке по сравнению с электродной поляризацией. Наибольшим кинетическим торможением электрохимической природы характеризуется процесс окисления при использовании электролита № 7, что хорошо согласуется с данными табл. 2. Вероятно, в этом электролите формируется барьерный оксид с низкой электропроводностью, на что указывает повышенное

начальное напряжение анодирования. Вместе с тем кинетические затруднения протекания электродных процессов снижают скорость наращивания барьерного оксида на поверхности металла.

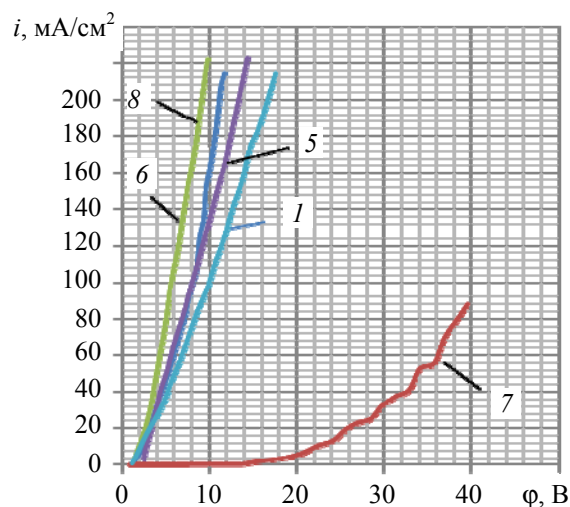


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые алюминиевого электрода в электролитах различного состава. Номера линий указывают номер электролита по табл. 1

**Заключение.** Исследования процессов формирования анодного оксида алюминия из комбинированных электролитов с пониженным содержанием органических кислот показали, что для получения конструктивных элементов электронных устройств, например, МЭМС, газовых сенсоров, с повышенными изоляционными свойствами предпочтительнее использовать растворы с преобладанием менее агрессивной лимонной кислоты. Кинетические торможения целевого анодного процесса окисления алюминия приводят к повышению плотности барьерного оксида при сохранении скорости роста основного пористого слоя  $Al_2O_3$ .

### Литература

1. Мухуров, Н. И. Алюмооксидные микро-наноструктуры для микроэлектромеханических систем / Н. И. Мухуров. – Минск: Бестпринт, 2004. – 166 с.
2. Аверьянов, Е. Е. Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
3. Conditions for fabrication of ideally ordered anodic porous alumina using pret textured alumina / H. Asoh [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2001. – Vol. 148. – P. 152–156.

Поступила 03.03.2012

УДК 54.165+544.022+548.736.442.6+621.78.11

**И. Н. Кандидатова**, аспирант (БГТУ); **Л. А. Башкиров**, доктор химических наук, профессор (БГТУ); **Г. С. Петров**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

### ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ИНДАТОВ ПРАЗЕОДИМА-ЛАНТАНА $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$

Впервые керамическим методом синтезированы твердые растворы индатов празеодима-лантана  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ . Установлено, что в двойной системе  $\text{PrInO}_3 - \text{LaInO}_3$  образуется непрерывный ряд твердых растворов состава  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ , обладающих кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита. Исследовано тепловое расширение синтезированных образцов в интервале температур 400–1120 К. Проведен комплексный термический анализ образцов до температуры 1273 К. На температурных зависимостях относительного удлинения отсутствовали аномалии, вызванные фазовыми переходами. По температурным зависимостям относительного удлинения были рассчитаны средние коэффициенты линейного теплового расширения. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии для всех исследованных индатов отсутствовали тепловые эффекты.

Praseodymium, lanthanum indates solid solutions  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$  were synthesized by ceramic method for the first time. It was found that in  $\text{PrInO}_3 - \text{LaInO}_3$  binary system there is a continuous range of  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$  solid solutions with the structure of orthorhombically distorted perovskite. Thermal elongation of synthesized samples was investigated in 400–1120 K temperature range. Complex thermal analysis up to 1273 K was carried out. Temperature dependences of relative elongation had no anomalies due to the phase transitions and with these dependences average linear coefficients of thermal elongation were calculated. On the DSC curves for all the samples investigated no thermal effects were observed.

**Введение.** Особое место среди современных перспективных материалов занимают соединения оксидов редкоземельных и других металлов со структурой перовскита, которые широко используются в электронной и химической промышленности [1–3]. В частности, твердые растворы алюминатов, скандатов, галлатов, индатов лантана и других редкоземельных элементов (Ln) со структурой перовскита ( $\text{LnMO}_3$ , M – Al, Sc, Ga, In) являются перспективными материалами для изготовления активных элементов лазерной техники [4–6]. Индаты, содержащие редкоземельные ионы, также являются хорошими фото- и катодолюминофорами [7, 8], которые могут быть использованы при создании светодиодов белого света. К их достоинствам, помимо возможности возбуждения излучением видимого либо ближнего УФ-диапазона, относится также стабильность во влажной атмосфере [8, 9].

Цель настоящей работы – синтезировать твердые растворы двойной системы  $\text{PrInO}_3 - \text{LaInO}_3$ , изучить тепловое расширение и провести термический анализ полученных твердых растворов.

**Методика эксперимента.** Индаты  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$  ( $x = 0,0-1,0$ ) получали керамическим методом из оксидов индия  $\text{In}_2\text{O}_3$ , празеодима  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Все реактивы имели квалификацию не ниже «х.ч.». Оксид лантана был предварительно прокален при 1173 К в течение 1 ч. Порошки исходных соединений, взятые в заданных молярных соотношениях, смешивали и молотили в планетарной мельнице Pulverizette 6

с добавлением этанола. Полученную шихту с внесенным этанолом прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем отжигали при 1523 К на воздухе на протяжении 5 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением  $5 \times 5 \text{ мм}^2$ , которые отжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 5 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения в диапазоне углов  $2\theta$  20–80°. Параметры кристаллической структуры исследованных индатов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS) [10].

Дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ, ДТГ) анализы проводили на дериватографе TGA/DSC1 фирмы METTLER TOLEDO (Швейцария) на воздухе до максимальной температуры 1000°C с применением в качестве эталона  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (использовались платиновые тигли; скорость нагревания 10°C/мин; навеска образца 100 мкг). Относительная погрешность определения массы – 0,0001%, относительная погрешность измерения температуры – 0,15%.

Термическое расширение керамических образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К при помощи кварцевого dilatометра (вертикально расположенный толкатель, материал толкателя – плавленый кварц) с индикатором микронным ИГМ (рычажно-

зубчатая многооборотная головка с ценой деления 0,001 мм) в динамическом (скорость нагрева и охлаждения 3–5 К · мин<sup>-1</sup>) режиме. Нагрев и охлаждение осуществляли на воздухе в печи сопротивления.

**Основная часть.** Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что полученные образцы были однофазными. В системе PrInO<sub>3</sub> – LaInO<sub>3</sub> образуется непрерывный ряд твердых растворов Pr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub>, обладающих кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита. При увеличении степени замещения  $x$  ионов Pr<sup>3+</sup> большими ионами La<sup>3+</sup> наблюдается постепенный рост параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объема элементарной ячейки  $V$  (табл. 1) твердых растворов Pr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub>, при этом степень орторомбического искажения  $\varepsilon$  ( $\varepsilon = (b - a) / a$ ) постепенно уменьшается. Параметры кристаллической решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  для индивидуальных индатов LaInO<sub>3</sub> и PrInO<sub>3</sub> равны 0,5718; 0,5932; 0,8214; 0,5653; 0,5905; 0,8150 нм соответственно и хорошо согласуются с литературными данными [3].

Таблица 1

**Параметры кристаллической решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , объем элементарной ячейки  $V$  и степень орторомбического искажения  $\varepsilon$  для твердых растворов индатов празеодима-лантана Pr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub> в зависимости от степени замещения  $x$**

$x$	$a$ , нм	$b$ , нм	$c$ , нм	$V \cdot 10^3$ , нм <sup>3</sup>	$\varepsilon \cdot 10^2$
0	0,5653	0,5905	0,8150	272,06	4,46
0,1	0,5657	0,5910	0,8154	272,61	4,47
0,2	0,5665	0,5911	0,8156	273,11	4,33
0,3	0,5674	0,5914	0,8162	273,89	4,22
0,4	0,5680	0,5919	0,8173	274,78	4,21
0,5	0,5688	0,5921	0,8176	275,40	4,09
0,6	0,5695	0,5926	0,8185	276,23	4,06
0,7	0,5701	0,5928	0,8194	276,96	3,98
0,8	0,5705	0,5928	0,8204	277,49	3,90
0,9	0,5713	0,5930	0,8207	278,04	3,80
1,0	0,5718	0,5932	0,8214	278,62	3,74

В интервале температур 400–1120 К на температурных зависимостях относительного удлинения ( $\Delta l / l_0$ ) керамических образцов твердых растворов индатов празеодима-лантана Pr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub> отсутствуют явно выраженные аномалии. Это указывает на отсутствие в этом интервале температур протекания каких-либо фазовых переходов. Методом наименьших квадратов для образцов индатов Pr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub> были рассчитаны средние коэффициенты линейного термического расширения  $\alpha$  (табл. 2).

Полученные результаты показывают, что средние коэффициенты линейного термического

расширения в зависимости от степени замещения отличаются незначительно и изменяются от  $8,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для PrInO<sub>3</sub> до  $9,19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для LaInO<sub>3</sub>.

Таблица 2

**Средние коэффициенты линейного термического расширения  $\alpha$  образцов индатов Pr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub>**

$x$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ K}^{-1}$
0	8,40
0,2	9,86
0,4	8,96
0,6	9,18
0,8	8,89
1,0	9,19

На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для всех исследованных индатов Pr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub> отсутствуют тепловые эффекты. Однако на кривых ТГ, ДТГ наблюдается сравнительно незначительная потеря массы.

Общая потеря массы  $\Delta m_{\text{общ}}$  при нагревании навески порошков твердых растворов индатов празеодима-лантана до 1273 К в зависимости от степени замещения  $x$  изменяется без определенной закономерности в интервале 0,1803–0,5813 мас. % (табл. 3).

Таблица 3

**Общая потеря массы  $\Delta m_{\text{общ}}$ , наибольшая потеря массы  $\Delta m$ , температуры начала  $T_1$  и конца  $T_2$  этапа наибольшей потери массы, а также температура максимума наибольшей потери массы  $T_{\text{max}}$**

$x$	$\Delta m_{\text{общ}}, \%$	$\Delta m, \%$	$T_1, \text{ K}$	$T_2, \text{ K}$	$T_{\text{max}}, \text{ K}$
0	0,2906	0,0710	533	651	573
0,1	0,2425	0,1038	463	690	548
0,2	0,3043	0,0746	528	642	559
0,3	0,2219	0,1066	443	651	561
0,4	0,2808	0,1058	478	633	563
0,5	0,2061	0,0681	515	667	566
0,6	0,3043	0,1155	483	658	566
0,7	0,5184	0,2276	478	635	563
0,8	0,5813	0,2589	478	653	567
0,9	0,2376	0,1108	443	680	589
1,0	0,1803	0,0614	443	598	532

Следует отметить, что для индатов празеодима-лантана Pr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub> сравнительно резкая потеря массы  $\Delta m$ , составляющая наибольшую часть общей потери массы  $\Delta m_{\text{общ}}$ , наблюдается в области температур 443–690 К, а на дополнительно полученных нами кривых ТГ, ДТГ для индатов самария-лантана Sm<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub> – в области температур 440–683 К, причем для обеих систем твердых растворов значения наибольшей потери массы  $\Delta m$ , температур начала  $T_1$  и

конца  $T_2$  этапа наибольшей потери массы, а также температура максимума наибольшей потери массы  $T_{\max}$  изменяются без определенной закономерности в зависимости от степени замещения  $x$  ионов  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$ .

Вероятно, природа потери массы в интервалах температур 443–690 К и 440–683 К для индатов  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$  и  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$  соответственно одинакова, но в настоящей работе не выявлена.

**Заключение.** Установлено, что в двойной системе индатов  $\text{PrInO}_3 - \text{LaInO}_3$  образуется непрерывный ряд твердых растворов  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$  со структурой орторомбически искаженного перовскита, параметры элементарной ячейки которых при увеличении степени замещения  $x$  ионов  $\text{Pr}^{3+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$  постепенно увеличиваются.

В интервале температур 450–1050 К относительное удлинение  $\Delta l/l_0$  образцов при повышении температуры увеличивается практически линейно, что указывает на отсутствие протекания в исследованных индатах празеодима-лантана каких-либо фазовых переходов в этом температурном интервале. Рассчитанные методом наименьших квадратов по температурным зависимостям относительного удлинения средние коэффициенты линейного теплового расширения  $\alpha$  отличаются незначительно для различных степеней замещения  $x$ .

Проведен комплексный термический анализ синтезированных образцов твердых растворов индатов празеодима-лантана  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ . На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для всех исследованных образцов отсутствуют тепловые эффекты, что свидетельствует об отсутствии в образцах фазовых переходов первого рода и хорошо согласуется с характером полученных дилатометрических зависимостей. На кривых термогравиметрического анализа (ТГ), дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) наблюдается незначительная потеря массы. Общая потеря массы, значение наибольшей потери массы, температур начала и конца этапа наибольшей потери массы, а также температура

максимума наибольшей потери массы для твердых растворов индатов празеодима-лантана  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$  изменяются без определенной закономерности в зависимости от степени замещения  $x$  ионов  $\text{Pr}^{3+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$ .

### Литература

1. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами I–III групп / П. А. Арсеньев [и др.]. – М.: Наука, 1983. – 280 с.
2. Федоров, П. И. Химия галлия, индия, таллия / П. И. Федоров, М. В. Мохосоев, Ф. П. Алексеев. – Новосибирск: Наука, 1977. – 222 с.
3. Портной, К. И. Кислородные соединения редкоземельных элементов / К. И. Портной, Н. И. Тимофеева. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
4. Арсеньев, П. А. Кристаллохимия твердых растворов окисных соединений со структурой перовскита / П. А. Арсеньев, В. В. Фенин, А. В. Потемкин // Межвузовский сборник / Уральск. политехн. ин-т. – Свердловск, 1979. – Вып. 3: Химия твердого тела. – С. 55–59.
5. Писаренко, В. Ф. Скандобораты редких земель – новые лазерные материалы / В. Ф. Писаренко // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 11. – С. 111–116.
6. Boulon, G. Fifty years of advance in solid-state laser materials / G. Boulon // Optical Materials. – 2012. – Vol. 34. – P. 499–512.
7. New opportunities for lanthanide luminescence / J.-C. G. Bünzli [et al.] // Journal of rare earths. – 2007. – Vol. 25, Issue 5. – P. 257–274.
8. Luminescent properties of a new red-emitting phosphor based on  $\text{LaInO}_3$  for LED / A. Tang [et al.] // Optoelectronics and advanced materials – rapid communications. – 2011. – Vol. 5, № 10. – P. 1031–1034.
9. Электрические свойства двойных оксидов индия и РЗЭ / Н. Б. Горюльковская [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1982. – Т. 27, вып. 3. – С. 592–594.
10. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 00-009-0034.

Поступила 01.03.2012



УДК 54-31:536.21:537.31/32:666.654:621.36

**Е. А. Чижова**, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ);  
**А. И. Клындюк**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

### ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПЛЮМБАТОВ БАРИЯ – СТРОНЦИЯ

Твердофазным методом получена керамика состава  $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1+y}O_{3+2y}$  ( $x = 0,6; 0,8; y = 0,00; 0,10; 0,20$ ), изучены ее фазовый состав, кристаллическая структура, электропроводность, теплопроводность и термо-ЭДС. Определены электронный и решеточный вклады в теплопроводность керамики, рассчитаны значения ее фактора мощности ( $P$ ) и показателя термоэлектрической добротности ( $ZT$ ). Установлено, что наилучшими термоэлектрическими характеристиками (при высоких температурах) обладает керамика состава  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,1}O_{3,2}$  ( $P_{1000} = 1,36$  мВт/(м · К<sup>2</sup>), а вблизи комнатной температуры – образец  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,2}O_{3,4}$  ( $ZT_{423} = 0,033$ ). На основе керамики  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,1}O_{3,2}$  (проводник  $n$ -типа) и  $Na_{0,55}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_2$  (проводник  $p$ -типа) изготовлен опытный образец термоэлектрического модуля и определены его рабочие характеристики (выходное напряжение и мощность) при различных температурах.

The ceramics with  $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1+y}O_{3+2y}$  ( $x = 0,6; 0,8; y = 0,00; 0,10; 0,20$ ) composition was prepared using solid-state reactions method and its phase composition, crystal structure, electrical conductivity, thermal conductivity and thermo-EMF was studied. The electronic and lattice parts of the thermal conductivity of ceramics were determined and its power factor ( $P$ ) and figure-of-merit values ( $ZT$ ) were calculated. It was found, that the best thermoelectric characteristics at high temperatures had the ceramics with composition  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,1}O_{3,2}$  ( $P_{1000} = 1,36$  mW/(m · K<sup>2</sup>), but near the room temperature – the  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,2}O_{3,4}$  sample ( $ZT_{423} = 0,033$ ). On the basis of  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,1}O_{3,2}$  ( $n$ -type conductor) and  $Na_{0,55}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_2$  ( $p$ -type conductor) ceramics the prototype of the thermoelectric module was produced and its working characteristics (open-circuit voltage and power) at different temperatures were determined.

**Введение.** Выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий и автотранспорта теплота может быть непосредственно преобразована в электрическую энергию в устройствах, называемых термоэлектрическими генераторами (ТЭГ). Перспективными материалами для разработки высокотемпературных ТЭГ являются оксиды, которые термически и химически (на воздухе) более устойчивы, чем традиционные термоэлектрики на основе халькогенидов свинца, висмута или сурьмы. Потенциальной основой для разработки  $p$ -ветвей таких ТЭГ являются слоистые кобальтиты натрия ( $Na_xCoO_2$ ) или кальция ( $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ ), а  $n$ -ветвей – перовскитные металлюмбаты бария – стронция ( $Ba_{1-x}Sr_xPbO_3$ ) [1], в связи с чем разработка термоэлектрических материалов на основе этих оксидов и исследование их физико-химических и функциональных свойств представляет значительный научный и практический интерес.

Авторами [2] было установлено, что наилучшие термоэлектрические показатели (фактор мощности  $P$  и показатель термоэлектрической добротности  $ZT$ ) в системе  $Ba_{1-x}Sr_xPbO_3$  демонстрируют твердые растворы  $Ba_{0,4}Sr_{0,6}PbO_3$  и  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}PbO_3$  ( $P_{max} \approx 0,40$  мВт · м<sup>-1</sup> · К<sup>-2</sup> при  $T = 700–900$  К,  $ZT_{max} \approx 0,13$  при  $T = 673$  К), а также  $SrPbO_3$  ( $P_{max} \approx 0,38$  мВт · м<sup>-1</sup> · К<sup>-2</sup> при  $T = 1000–1050$  К). Согласно [3, 4], введение избытка оксида свинца в керамику на основе  $Ba_{1-x}Sr_xPbO_3$  улучшает ее спекаемость, а также приводит к значительному росту ее фактора мощности (для составов  $Ba_{0,4}Sr_{0,6}Pb_{1,1}O_{3,2}$  и  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,1}O_{3,2}$  при

$T = 700–750$  К  $P_{max} \approx 0,72–0,77$  мВт · м<sup>-1</sup> · К<sup>-2</sup> [3]) за счет создания в ней фазовой неоднородности, что позволяет рассматривать данный подход как эффективный способ повышения термоэлектрических показателей оксидной керамики.

В данной работе изучено влияние избытка оксида свинца (PbO) на фазовый состав, кристаллическую структуру, тепловое расширение, тепло- и электропроводность, термо-ЭДС и термоэлектрические характеристики керамики на основе плюмбатов бария – стронция ( $(Ba,Sr)PbO_3$ ). На базе керамики  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,1}O_{3,2}$  (проводник  $n$ -типа) и  $Na_{0,55}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_2$  (проводник  $p$ -типа) изготовлен опытный образец термоэлектрического модуля и изучены его рабочие характеристики (выходное напряжение и мощность) при различных температурах.

**Методика эксперимента.** Для получения керамики  $Ba_{0,4}Sr_{0,6}Pb_{1+y}O_{3+2y}$  и  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1+y}O_{3+2y}$  ( $y = 0,00; 0,10; 0,20$ ) использовали шихту из  $BaCO_3$  (ч.),  $SrCO_3$  (ч.) и  $PbO$  (ч.д.а.), которую смешивали при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (Германия) (материал тиглей и мелющих шаров –  $ZrO_2$ ), после чего прессовали в диски диаметром 25 мм и толщиной 3–5 мм под давлением 0,26 МПа и отжигали на воздухе при 1073 К в течение 12 ч. Отожженные на воздухе образцы измельчали в агатовой ступке, после чего повторно перемальывали (с добавлением этилового спирта) на мельнице Pulverizette 6.0 и прессовали в бруски размером 5×5×30 мм и диски диаметром 9 и 15 мм и толщиной 2–3 мм, которые затем спекали на воздухе на протяжении



26 ч при температуре 1123 К. Спеченные образцы шлифовали и обтачивали до придания им правильной геометрической формы.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия),  $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoNicolet).

Кажущуюся плотность образцов ( $\rho_{\text{экср}}$ ) определяли по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, удельную электропроводность ( $\sigma$ ) и термо-ЭДС ( $S$ ) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [4, 5]. Значения коэффициентов линейного теплового расширения (КЛТР) образцов находили из линейных участков зависимостей  $\Delta l / l_0 = f(T)$ . Теплопроводность спеченной керамики ( $\lambda$ ) исследовали на воздухе в интервале температур 298–423 К при помощи измерителя теплопроводности ИТ- $\lambda$ -400. Решеточный ( $\lambda_{\text{реш}}$ ) и электронный ( $\lambda_{\text{эл}}$ ) вклады в теплопроводность вычисляли при помощи соотношений  $\lambda = \lambda_{\text{эл}} + \lambda_{\text{реш}}$ ,  $\lambda_{\text{эл}} = \sigma LT$ , где  $L$  – число Лоренца ( $L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$ ).

Значения фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности образцов рассчитывали по формулам  $P = S^2 \sigma$ ,  $ZT = (PT) / \lambda$ . Мощность термоэлектрического модуля ( $W$ ) определяли из уравнения  $W = U_0^2 / R$ , где  $U_0$  – выходное напряжение модуля, а  $R$  – его сопротивление.

**Результаты и их обсуждение.** Согласно результатам РФА и ИК-спектроскопии поглощения, образцы с  $y \geq 0,1$  содержали примесь –  $\text{PbO}$ , количество которой увеличивалось с ростом  $y$ ; основная фаза керамики – метапльомбат бария – стронция – имела орторомбически искаженную структуру перовскита с параметрами решетки  $a = 0,5913\text{--}0,5957 \text{ нм}$ ,  $b = 0,5945\text{--}0,5954 \text{ нм}$ ,  $c = 0,8375\text{--}0,8418 \text{ нм}$  (табл. 1), которые практически не изменялись при увеличении соотношения  $(\text{Ba,Sr}) : \text{Pb}$  и уменьшались при увеличении степени замещения бария стронцием (рис. 1). Найденные нами значения параметров

кристаллической структуры твердых растворов пльомбатов бария – стронция хорошо согласуются с результатами работ [2, 5].

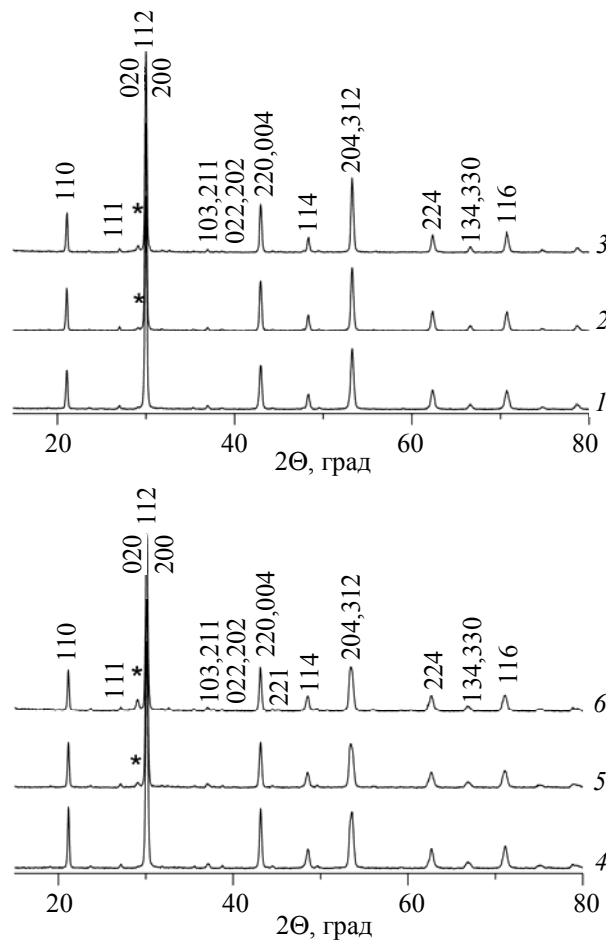


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков состава  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{PbO}_3$  (1),  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$  (2),  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$  (3),  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{PbO}_3$  (4),  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$  (5),  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,2}$  (6), \* – фаза  $\text{PbO}$

ИК-спектры поглощения порошков  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$  содержали одну полосу поглощения с экстремумом при  $584\text{--}588 \text{ см}^{-1}$ , а спектры порошков  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$  – три полосы с экстремумами при  $337\text{--}343 \text{ см}^{-1}$ ,  $395\text{--}397 \text{ см}^{-1}$  и  $570\text{--}574 \text{ см}^{-1}$ , причем положения полос поглощения практически не изменялись с ростом  $y$ .

Таблица 1

**Параметры элементарной ячейки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), объем элементарной ячейки ( $V$ ), соотношение  $c/a$  для основной фазы, а также кажущаяся плотность ( $\rho_{\text{экср}}$ ) керамики  $(\text{Ba,Sr})\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$**

Состав	$a$ , нм	$b$ , нм	$c$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>	$c/a$	$\rho_{\text{экср}}$ , г/см <sup>3</sup>
$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{PbO}_3$	0,5956	0,5954	0,8417	0,2984	1,4133	5,11
$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$	0,5957	0,5952	0,8418	0,2985	1,4130	5,28
$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$	0,5953	0,5952	0,8417	0,2982	1,4141	5,57
$\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{PbO}_3$	0,5913	0,5945	0,8375	0,2943	1,4164	4,92
$\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$	0,5913	0,5945	0,8375	0,2943	1,4164	4,95
$\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$	0,5919	0,5945	0,8379	0,2948	1,4156	4,51

Таблица 2

Величины КЛТР ( $\alpha$ ) керамики  $(\text{Ba,Sr})\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$  при различных температурах

Состав	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$		
	$T < T^*$	$T > T^*$	$T^*, \text{K}$
$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{PbO}_3$	$13,0 \pm 0,7$	$20,6 \pm 1,0$	770
$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$	$13,0 \pm 0,7$	$19,7 \pm 1,0$	745
$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$	$12,5 \pm 0,6$	$19,9 \pm 1,0$	730
$\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{PbO}_3$	$11,3 \pm 0,6$	$18,1 \pm 0,9$	750
$\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$	$11,9 \pm 0,6$	$17,6 \pm 0,9$	770

Усложнение вида спектров при увеличении степени замещения бария стронцием обусловлено увеличением степени тетрагонального искажения кристаллической структуры образцов (ростом соотношения  $c/a$  (табл. 1)). Таким образом, результаты РФА и ИК-спектроскопии полученной керамики находятся в хорошем согласии друг с другом.

Кажущаяся плотность спеченной керамики состава  $(\text{Ba,Sr})\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$  изменялась в пределах  $4,51\text{--}5,57 \text{ г/см}^3$  (табл. 1) и, в целом, возрастала с увеличением  $y$ . Таким образом, полученные нами результаты согласуются с выводами работ [3, 4], в соответствии с которыми введение в керамику на основе плюмбатов бария – стронция оксида свинца ( $\text{PbO}$ ) улучшает ее спекаемость.

На температурных зависимостях относительного удлинения спеченной керамики наблюдали излом при  $T^* = 730\text{--}770 \text{ K}$ , сопровождающийся возрастанием КЛТР образцов в 1,5–1,6 раза (табл. 2), что, согласно [5], вызвано перестройкой кислородной подрешетки образцов, а также началом выделения из их структуры так называемого «слабосвязанного» кислорода. Величина КЛТР керамики  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$  была меньше, чем  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$  (табл. 2), что обусловлено увеличением энергии металл-кислородных взаимодействий в структуре образцов при повышении

степени замещения бария стронцием; результаты дилатометрии согласуются с данными РФА, в соответствии с которыми увеличение содержания стронция в образцах приводит к сжатию их элементарной ячейки.

Исследованные образцы являлись полупроводниками  $n$ -типа, величина термо-ЭДС которых немонотонно изменялась при повышении температуры, достигая минимального значения вблизи  $700\text{--}800 \text{ K}$  (рис. 2, а, б). Учитывая результаты работы [5], возрастание термо-ЭДС образцов при температурах выше  $700\text{--}800 \text{ K}$  можно объяснить уменьшением степени окисления катионов свинца  $\text{Pb}^{4+}$  до  $\text{Pb}^{2+}$  в поверхностном слое зерен керамики, сопровождающимся выделением «слабосвязанного» кислорода из керамики в газовую фазу. Значения электропроводности и термо-ЭДС (по модулю) для образцов серии  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$  были выше, чем для керамики  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ , причем максимальные значения  $\sigma$  и  $S$  наблюдали для керамики состава  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ .

Значения фактора мощности образцов  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$  и  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$  возросли, а остальных – немонотонно изменялись при увеличении температуры (рис. 2, в), причем наибольшее значение фактора мощности зафиксировано для керамики состава  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$  –  $1,36 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{K}^2)$  при температуре  $1000 \text{ K}$ .

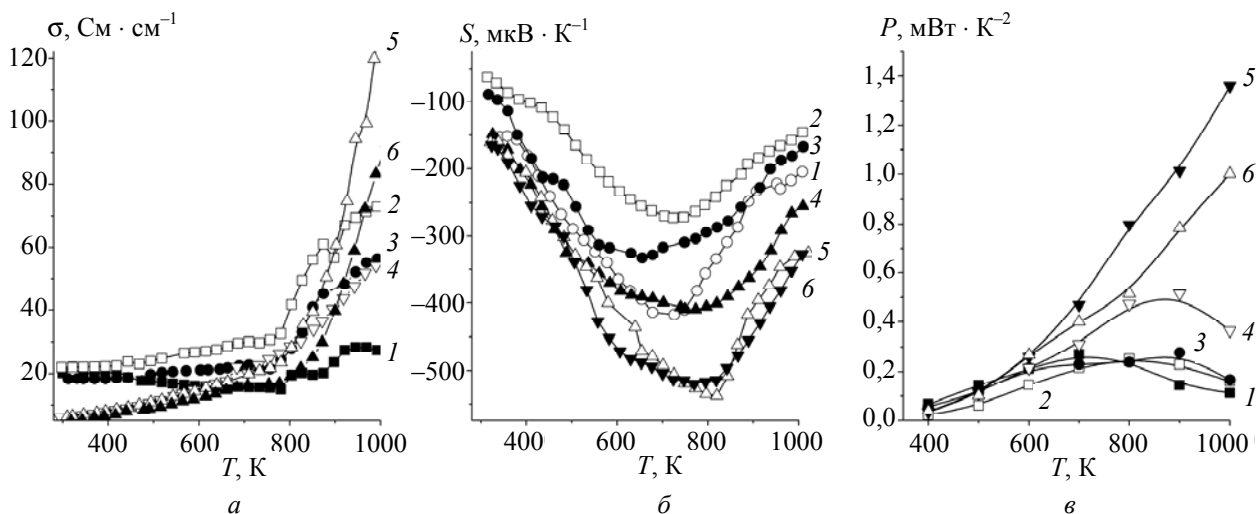


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а), коэффициента термо-ЭДС (б), фактора мощности (в) керамики  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{PbO}_3$  (1),  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$  (2),  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$  (3),  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{PbO}_3$  (4),  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$  (5),  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$  (6)

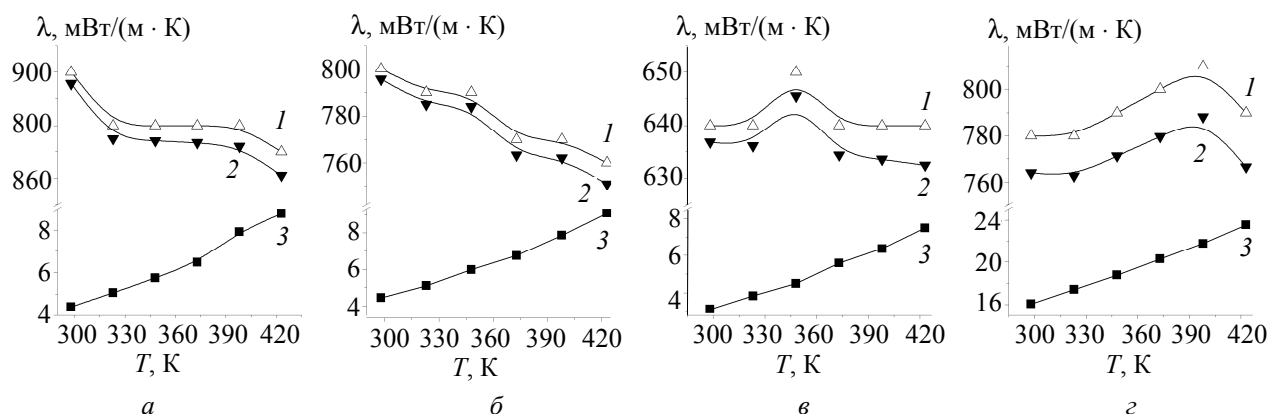


Рис. 3. Температурные зависимости общей теплопроводности ( $\lambda$ ) (1), а также решеточного ( $\lambda_{\text{реш}}$ ) (2) и электронного вклада в нее ( $\lambda_{\text{эл}}$ ) (3) образцов  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{PbO}_3$  (а),  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$  (б),  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$  (в),  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$  (г)

Результаты измерения теплопроводности керамики  $(\text{Ba,Sr})\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$  приведены на рис. 3. Как видно, при увеличении температуры теплопроводность керамики  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$  в целом, уменьшается, а образца  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$  – возрастает. Величина  $\lambda$  керамики заметно снижается при увеличении содержания в ней оксида свинца и, в целом, практически не зависит от соотношения  $\text{Ba} : \text{Sr}$  в образцах.

Электронная составляющая теплопроводности керамики состава  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$  была несколько выше, чем для образцов серии  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$  –  $0,02\lambda < \lambda_{\text{эл}} < 0,03\lambda$  и  $\lambda_{\text{эл}} \leq 0,01\lambda$  соответственно, при этом с ростом температуры во всех случаях  $\lambda_{\text{эл}}$  незначительно и практически линейно возрастала. Таким образом, за счет колебаний решетки (фононов) переносится практически все тепло в образцах  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$  ( $\lambda_{\text{реш}} \approx \lambda$ ) и его преобладающая часть – в керамике  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$  ( $0,97\lambda < \lambda_{\text{реш}} < 0,98\lambda$ ).

На основании полученных данных были рассчитаны значения показателя термоэлектрической добротности (параметра Иоффе) исследованной керамики ( $ZT$ ). Как видно из рис. 4, величина  $ZT$  керамики возрастает при увеличении температуры, причем наиболее сильный рост параметра Иоффе наблюдается для составов  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ , что, в основном, определяется характером температурной зависимости теплопроводности образцов. В исследованном интервале температур наибольшим значением показателя добротности характеризуется керамика  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$ , для которой при температуре 423 К  $ZT$  составляет 0,033.

На основе керамики состава  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3+8}$  (проводник  $n$ -типа) и  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$  (проводник  $p$ -типа) был изготовлен опытный образец термоэлектрического модуля и определены рабочие характеристики этого модуля при различных температурах.

Для изготовления модуля (рис. 5, в) вначале на поверхности непроводящей керамики на осно-

ве титаната-алюмината лантана-кальция (8) размером приблизительно  $0,5 \times 1,0$  см формировали серебряные контакты (7) путем вжигания серебряной пасты ( $T_{\text{вжиг}} = 1073$  К,  $t_{\text{вжиг}} = 15$  мин). Из массивных образцов термоэлектрической керамики ( $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3+8}$  (3) и  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$  (4)) вырезали бруски размером около  $0,5 \times 0,5 \times 0,5$  см каждый, которые затем соединяли с контактами 7 при помощи серебряной пасты, в которую для уменьшения контактного сопротивления на границе раздела фаз «Ag – оксид» добавляли  $\approx 10$  мас. % порошка припекаемого оксида (5 и 6 для  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3+8}$  и  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$  соответственно). Полученное изделие вносили в печь электронгрева и выдерживали в ней при 1073 К до образования прочных межфазных контактов.

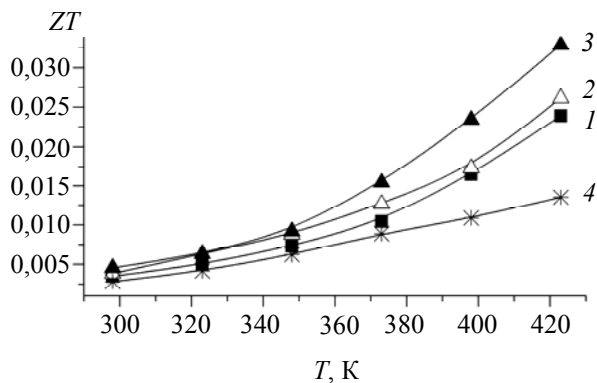


Рис. 4. Температурная зависимость показателя термоэлектрической добротности керамики  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{PbO}_3$  (1),  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$  (2),  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$  (3),  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$  (4)

Выходное напряжение модуля ( $U_0$ ) измеряли при отсутствии тока во внешней цепи при помощи высокоомного вольтметра; сопротивление модуля (с учетом внешних токоподводов) определяли по методу вольтметра-амперметра. Горячую сторону модуля помещали в печь электронгрева, а холодную охлаждали при помощи смеси воды со льдом.

Выходное напряжение модуля ( $U_0$ ) возрастало при увеличении температуры (рис. 5, а), достигая максимального значения  $U_0 = 130$  мВ при  $T_r = 770$  К, а его величина соответствовала ожидаемой:  $U_0 \approx (S_p - S_n)(T_r - T_x)$ , где  $S_p$  и  $S_n$  – средние значения термо-ЭДС  $p$ - и  $n$ -ветвей модуля в интервале температур  $T_x - T_r$ , где  $T_x$  и  $T_r$  – температуры холодной и горячей стороны модуля соответственно.

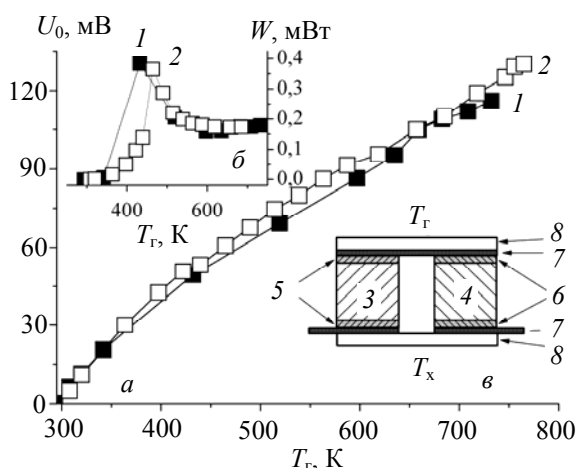


Рис. 5. Зависимость выходного напряжения (а) и мощности (б) термоэлектрического модуля от температуры горячей спая (1 – первый цикл; 2 – второй цикл), а также схема термоэлектрического модуля (3 – керамика  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ ; 4 – керамика  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ ; 5 – композит  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2} - \text{Ag}$ ; 6 – композит  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2 - \text{Ag}$ ; 7 – серебряные контакты; 8 – керамика титаната-алюмината лантана-кальция;  $T_r$  и  $T_x$  – температуры горячей и холодной стороны модуля соответственно)

Мощность модуля немонотонно изменялась с ростом температуры и была максимальной при  $T_r = 400\text{--}500$  К – 370 мкВт (рис. 5, б), что соответствует удельной мощности модуля  $315$  мкВт  $\cdot$  г $^{-1}$  или  $1,2$  мВт  $\cdot$  см $^{-3}$ . Значения  $U_0$  и  $W$  модуля воспроизводились при неоднократном его термоциклировании (на рис. 5 приведены данные, полученные в процессе двух первых циклов нагрева-охлаждения модуля); таким образом, изготовленный нами опытный образец демонстрирует устойчивые во времени характеристики.

Малая мощность модуля обусловлена высокими значениями его электросопротивления, что, по всей видимости, связано с высокими значениями контактного сопротивления на границе раздела фаз «оксид – Ag». Таким образом, повышения рабочих характеристик модуля можно добиться за счет улучшения морфологии межфазных границ «оксид – металл», чего можно достичь, например, за счет изменения составов контактных слоев модуля 5 и 6 (рис. 5, в) или условий формирования

межфазных границ (температура и время вжигания контактов и т. д.).

**Заключение.** Твердофазным методом получена керамика состава  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$  и  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$  ( $y = 0,00; 0,10; 0,20$ ), определен ее фазовый состав, изучены кристаллическая структура, физико-химические и термоэлектрические свойства. Выделены электронный и решеточный вклады в теплопроводность керамики, рассчитаны значения ее фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности. Проанализировано влияние степени замещения бария стронцием, а также количества избыточного оксида свинца в образцах на спекаемость керамики и ее характеристики. Показано, что наилучшими термоэлектрическими характеристиками при высоких температурах обладает керамика состава  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$  ( $P_{1000} = 1,36$  мВт/(м  $\cdot$  К $^2$ ), а при температурах, близких к комнатной, – образец  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$  ( $ZT_{423} = 0,033$ ). На основе керамики  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3+\delta}$  (проводник  $n$ -типа) и  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$  (проводник  $p$ -типа) изготовлен опытный образец термоэлектрического модуля и установлены его рабочие характеристики (выходное напряжение и мощность) при различных температурах.

Авторы благодарят Л. Е. Евсееву (ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси) за измерение теплопроводности образцов и Н. С. Красуцкую (БГТУ) за предоставление керамики  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ . Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X10M-026).

## Литература

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Trivandrum, India, 2002. – 255 p.
2. Yasukawa, M. A promising oxide material for high-temperature thermoelectric energy conversion:  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$  solid solution system / M. Yasukawa, N. Murayama // Mat. Sci. & Eng. – 1998. – B54. – P. 64–69.
3. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А. И. Клындюк [и др.] // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 76–84.
4. Чицова, Е. А. Влияние катионной нестехиометрии на свойства метаплюмбата стронция / Е. А. Чицова, Д. В. Пилипчук, А. И. Клындюк // Труды БГТУ. – 2011. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 61–64.
5. Клындюк, А. И. Аномальные свойства твердых растворов на основе  $\text{V}\text{PbO}_3$  при высоких температурах / А. И. Клындюк, Г. С. Петров, Л. А. Башкиров // Неорган. материалы. – 2001. – Т. 37, № 4. – С. 482–488.

Поступила 03.03.2012

УДК 621.785.36+537.621.4+546.73+54-165

**А. А. Затуно**, аспирант (БГТУ); **Л. А. Башкиров**, доктор химических наук, профессор (БГТУ);  
**Т. А. Шичкова**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);  
**Г. С. Петров**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗНЫХ МЕТОДОВ

С использованием твердофазной и золь-гель технологии были синтезированы твердые растворы системы  $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$ . Определены параметры их кристаллической решетки. В интервале температур 300–1050 К на воздухе исследованы температурные зависимости электропроводности и термического расширения полученных образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 1,0$ ). Показано, что использование золь-гель технологии позволило снизить температуру и время синтеза. При этом полученные твердофазным методом образцы имели меньшее значение коэффициента термического расширения и удельной электропроводности.

Solid solutions of  $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$  system were synthesized using solid-state and sol-gel technology. The parameters of the crystal lattice were determined. Temperature dependences of electrical conductivity and thermal expansion of the samples  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 1,0$ ) were investigated in air in the temperature range 300–1050 K. It is shown that usage of sol-gel technology allowed to reduce the temperature and time of synthesis. At the same time the samples prepared by solid-state method had a lower coefficient of thermal expansion and electrical conductivity.

**Введение.** Мультиферроики, т. е. материалы, в которых сочетаются как ферромагнитные, так и сегнетоэлектрические свойства, представляют большой интерес для создания новых магнитоэлектрических материалов, в которых электрическими свойствами можно управлять с помощью магнитного поля и, наоборот, осуществлять модуляцию магнитных свойств электрическим полем. Это позволяет говорить о том, что сегнетомагнетики с большой величиной магнитоэлектрического эффекта могут найти применение в различных областях сенсорной электроники, для создания устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи, а также являются перспективными не содержащими токсичного свинца пьезоэлектрическими материалами с низкой температурой спекания [1–5].

Наиболее известным среди мультиферроиков является  $\text{BiFeO}_3$ , в котором происходит дипольное упорядочение вблизи 1100 К и антиферромагнитное упорядочение при  $\approx 640$  К, что открывает возможности применения данного материала при комнатной температуре [6, 7]. Более того, на его основе могут быть изготовлены разнообразные твердые растворы, что еще больше расширяет значимость данных соединений. Однако приготовление керамического однофазного  $\text{BiFeO}_3$  несколько затруднено, поскольку на фазовой диаграмме системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  значительные области занимают еще два бинарных соединения –  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  [8, 9].

В связи с этим в данной работе проведены исследования физико-химических свойств твердых растворов ферритов-кобальтитов висмута-лантана  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , образованных в ре-

зультате одновременного изовалентного замещения в  $\text{BiFeO}_3$  ионов  $\text{Bi}^{3+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$  и эквивалентного количества ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Co}^{3+}$ , полученных с использованием золь-гель технологии и твердофазным методом (ТФМ).

**Методика эксперимента.** Для синтеза поликристаллических образцов твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 1,0$ ) методом твердофазных реакций использовали оксиды  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Оксид лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$  предварительно был прокален на воздухе при температуре 1000°C в течение 1 ч. Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи на протяжении 30 мин в планетарной мельнице Pulverizette 6 с добавлением этанола. Полученную шихту с внесенным этанолом прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем обжигали при 800°C на воздухе в течение 8 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup>. Условия синтеза на воздухе в зависимости от состава образцов варьировались в широких пределах:  $T_1 = 800^\circ\text{C}$  (8 ч),  $T_2 = 830^\circ\text{C}$  (30 мин) для образцов  $x = 0; 0,05; 0,1$  и  $T_2 = 1150^\circ\text{C}$  (2 ч) для  $x = 1,0$ .

Для получения ферритов-кобальтитов висмута-лантана  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 1,0$ ) по золь-гель технологии использовалась разработанная ранее методика получения твердых растворов манганитов со структурой перовскита [10]. Порошки, полученные золь-гель методом (ЗГМ), подвергались прессованию в таблетки и обжигу на воздухе при температурах:  $T_1 = 650^\circ\text{C}$  (2 ч),  $T_2 = 750^\circ\text{C}$  (0,5 ч) для  $x = 0$ ,

$T_2 = 800^\circ\text{C}$  (0,5 ч) для  $x = 0,05$ ,  $T_2 = 820^\circ\text{C}$  (0,5 ч) для  $x = 0,1$ ,  $T_2 = 1100^\circ\text{C}$  (2 ч) для  $x = 1,0$ .

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Параметры кристаллической структуры определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS).

Электропроводность измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300–1000 К четырехконтактным методом с использованием серебряных электродов, нанесенных тонким слоем на торцевые поверхности образцов размером  $5 \times 5 \times 4$  мм путем вжигания серебряной пасты.

Термическое расширение образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1000 К при помощи кварцевого dilatометра в динамическом (скорость нагрева и охлаждения  $3\text{--}5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) режиме.

**Результаты и их обсуждение.** В литературе широко представлены результаты исследования твердых растворов двойных систем  $\text{BiFeO}_3 - \text{LnFeO}_3$  (Ln – редкоземельный элемент), в которых  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{LnFeO}_3$  имеют ромбоэдрическую и орторомбическую структуру перовскита соответственно. В системе  $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$  оба компонента имеют кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Рентгенограммы образцов системы  $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$  (рис. 1), полученных методом твердофазных реакций при температуре синтеза  $T_1 = 800^\circ\text{C}$  (8 ч),  $T_2 = 830^\circ\text{C}$  (30 мин) при  $x = 0; 0,05; 0,1$  и  $T_2 = 1150^\circ\text{C}$  (2 ч) при  $x = 1,0$ , показали, что данные твердые растворы  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  имели ромбоэдрическое искажение элементарной ячейки перовскита. Кристаллическая структура  $\text{BiFeO}_3$  характеризовалась следующими параметрами элементарной ячейки:  $a = 3,963 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 89^\circ 44'$ , что согласуется с литературными данными [11]. При этом на рентгенограммах образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,1$ ) присутствовали примесные фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ , количество которых для образца  $\text{BiFeO}_3$  составляло  $\approx 5\%$ . При увеличении степени замещения  $x$  содержание фаз муллита ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) и силленита ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ) немного повышается, что свидетельствует о термической неустойчивости  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  и сложном механизме протекания твердофазных реакций в системах на основе феррита висмута, имеющего температуру плавления ( $T = 950^\circ\text{C}$ ) значительно меньше температуры плавления второго компонента системы  $\text{LaCoO}_3$  ( $1600^\circ\text{C}$ ) [12].

Результаты рентгенофазового анализа образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 1,0$ ), полученных по золь-гель технологии, показали, что

кристаллизационные процессы в порошках ксерогелей начинаются уже при термообработке их в течение 2 ч при  $650^\circ\text{C}$ , о чем свидетельствует появление на рентгенограммах размытых рефлексов, соответствующих по положению рефлексам основной фазы синтезированных твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (рис. 2). Однако образцы со степенью замещения  $x = 0,05$  и  $0,1$  также имели примесные фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ , количество которых было незначительным по сравнению с соответствующими образцами, полученными твердофазным методом.

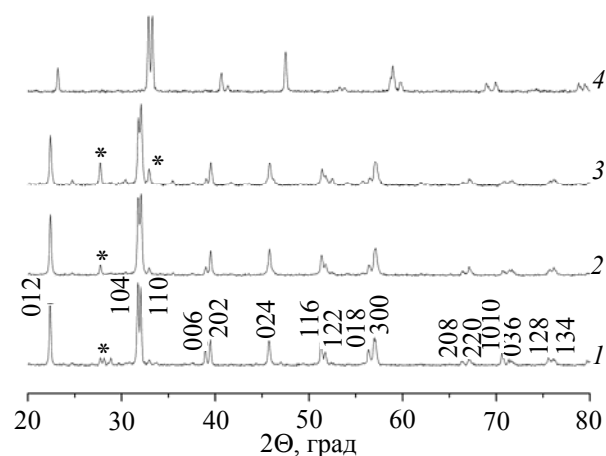


Рис. 1. Рентгенограммы образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , синтезированных твердофазным методом, при различных значениях  $x$ :  
1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 1,0;  
\* – фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

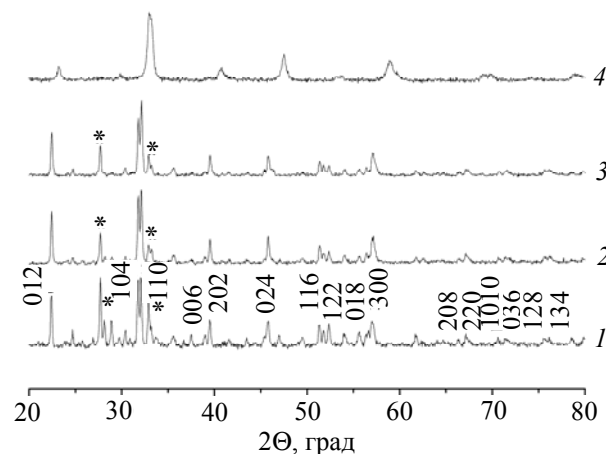


Рис. 2. Рентгенограммы образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , синтезированных золь-гель методом, при различных значениях  $x$ :  
1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 1,0;  
\* – фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

образцы  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 1,0$ ), полученные золь-гель методом при температуре  $650^\circ\text{C}$ , в дальнейшем были дополнительно обожжены при температуре выше  $650^\circ\text{C}$ . Такая термообработка по-разному отра-

зилась на фазовом составе образцов. Так, например, обжиг при 800°C (30 мин) образца с  $x = 0,05$  и при 820°C (30 мин) образца с  $x = 0,1$  привел к существенному уменьшению содержания в них примесей. Для образца, соответствующего по составу чистому ферриту висмута ( $x = 0$ ), после термообработки при 750°C (30 мин) дифрактограммы показали увеличение количества примесей и уменьшение содержания основной фазы. Вероятно, образование феррита висмута начинается при температуре  $T < 650^\circ\text{C}$ , а при  $T > 650^\circ\text{C}$  происходит разложение  $\text{BiFeO}_3$  с образованием примесных фаз. Термообработка порошков, соответствующих кобальтиту лантана  $\text{LaCoO}_3$  ( $x = 1$ ), уже при 650°C (2 ч) позволила получить чистую фазу ромбоэдрически искаженного перовскита (рис. 2). Таким образом, при синтезе образцов ферритов-кобальтитов висмута-лантана  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  по золь-гель технологии происходит снижение температуры и времени синтеза по сравнению с твердофазным методом их получения из соответствующих оксидов металлов.

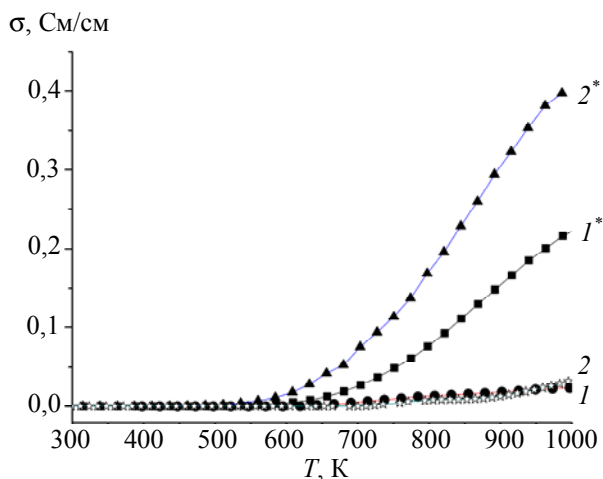


Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности ( $\sigma$ ) образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , синтезированных твердофазным (1, 2) и золь-гель ( $1^*$ ,  $2^*$ ) методами, при различных значениях  $x$ :  $1, 1^* - 0,05$ ;  $2, 2^* - 0,1$

Результаты измерений удельной электропроводности (рис. 3) показали, что  $\sigma$  образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  в интервале температур 300–1000 К растет экспоненциально с повышением температуры, что свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости. Увеличение степени замещения  $x$  ионов  $\text{Bi}^{3+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$  и ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Co}^{3+}$  также приводит к постепенному повышению значения  $\sigma$ . При этом значения  $\sigma$  для образцов твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , полученных с использованием золь-гель метода, несколько выше, чем для соответствующих образцов ферритов-кобаль-

титов висмута-лантана, синтезированных методом твердофазных реакций. Например, при температуре 850 К удельная электропроводность образца  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$  увеличивается от  $1,56 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  для образца, синтезированного методом твердофазных реакций, до  $11,08 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  для соответствующего твердого раствора, полученного по золь-гель технологии (рис. 3, кривые 1,  $1^*$ ). Кроме того, образцы твердых растворов, полученные золь-гель методом, имеют меньшее значение энергии активации электропроводности (рис. 4, табл. 1). Это может свидетельствовать о более высокой концентрации носителей заряда в данных образцах.

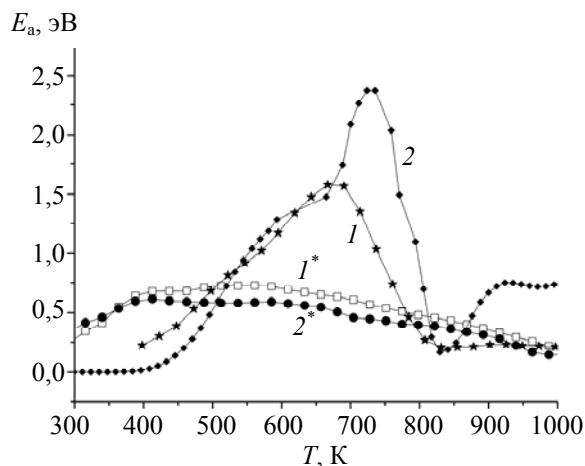


Рис. 4. Температурная зависимость энергии активации электропроводности ( $E_a$ ) образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , синтезированных твердофазным (1, 2) и золь-гель ( $1^*$ ,  $2^*$ ) методами, при различных значениях  $x$ :  $1, 1^* - 0,05$ ;  $2, 2^* - 0,1$

Таблица 1

**Значения энергии активации электропроводности ( $E_a$ ) в области промежуточных температур, рассчитанной по линейным участкам зависимости  $\ln \sigma$  от  $T^{-1}$  для образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$**

$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при $x$	$E_a$ , эВ	$\Delta T$ , К	$E_a$ , эВ	$\Delta T$ , К
	ЗГМ		ТФМ	
0	–	–	0,45	634–776
0,05	0,685	340–800	0,72	445–628
0,1	0,584	360–750	1,26	545–712
1,0	–	–	0,45	396–557

Полученные dilatометрическим методом температурные зависимости относительного удлинения  $\Delta l / l_0$  образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , синтезированных золь-гель методом (рис. 5), показывают, что для всего интервала температур 300–1100 К наблюдается линейная зависимость  $\Delta l / l_0 = f(T)$  для образцов со степенью замещения  $x = 0$ , 0,05 и 0,1. Подобное поведение прослеживается также и для образцов  $x = 0$ ;



0,05 и 0,1, полученных твердофазным методом. Это может свидетельствовать об отсутствии каких-либо фазовых переходов в этих образцах в исследованном интервале температур. Для образца со степенью замещения  $x = 1,0$  в интервале температур 300–1100 К зависимость  $\Delta l / l_0 = f(T)$  носит нелинейный характер, что, вероятно, обусловлено переходом ионов кобальта из низко- в промежуточно и/или высокоспиновое состояние, сопровождающимся увеличением объема элементарной ячейки.

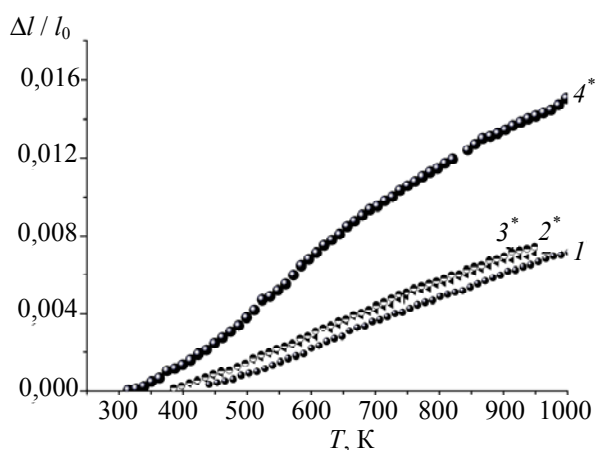


Рис. 5. Температурная зависимость относительного удлинения  $\Delta l / l_0$  образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , синтезированных твердофазным (1) и золь-гель (2\*, 3\*, 4\*) методами, при различных значениях  $x$ : 1 – 0; 2\* – 0,05; 3\* – 0,1; 4\* – 1,0

Таблица 2  
Средние линейные коэффициенты термического расширения ( $\alpha$ ) для образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  в области низких, промежуточных и высоких температур ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  соответственно) и интервалы температур  $\Delta T_1$ ,  $\Delta T_2$ ,  $\Delta T_3$  для низко-, промежуточно- и высокотемпературных линейных участков зависимостей  $\Delta l / l_0$  от  $T$  соответственно

$x$	$\alpha_1 \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup>	$\Delta T_1$ , К	$\alpha_2 \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup>	$\Delta T_2$ , К	$\alpha_3 \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup>	$\Delta T_3$ , К
0 ТФМ	–	–	11,8	415– 955	–	–
0,05 ЗГМ	–	–	13,2	385– 900	–	–
0,05 ТФМ	–	–	10,7	380– 890	–	–
0,1 ЗГМ	–	–	13,8	398– 866	–	–
0,1 ТФМ	–	–	11,6	330– 740	–	–
1,0 ЗГМ	18,9	340– 440	29,3	510– 680	19,7	715– 930
1,0 ТФМ	17,7	300– 430	24,2	450– 700	21,6	710– 1070

Величины среднего линейного коэффициента теплового расширения ( $\alpha$ ) образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , рассчитанные для интервалов температур, в которых наблюдается линейная зависимость  $\Delta l / l_0$  от  $T$ , приведены в табл. 2. В данной таблице указаны также протяженности интервалов температур ( $\Delta T_1$ ,  $\Delta T_2$ ,  $\Delta T_3$ ), для которых наблюдается линейная зависимость  $\Delta l / l_0$  от  $T$ . Значения среднего коэффициента линейного теплового расширения исследованных твердых растворов, полученных с использованием золь-гель технологии, оказались несколько выше, чем для соответствующих образцов, синтезированных методом твердофазных реакций.

**Заключение.** С использованием твердофазной и золь-гель технологии были синтезированы твердые растворы системы  $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$ . Разработанная золь-гель технология получения прекурсоров позволила снизить температуру и уменьшить время синтеза твердых растворов на основе феррита висмута, получить при этом образцы твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  с небольшим количеством примесных фаз. Однако в образце  $\text{BiFeO}_3$ , полученном золь-гель методом, содержание примесных фаз  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  было более значительным, чем для феррита висмута, синтезированного твердофазным методом. По результатам исследований было показано, что значения удельной электропроводности и линейного коэффициента термического расширения для твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , полученных золь-гель методом, оказались несколько выше, а энергия активации электропроводности меньше, чем для соответствующих образцов, синтезированных методом твердофазных реакций.

Работа выполнена в рамках задания 1.02 ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы и технологии, наноматериалы и нанотехнологии в современной технике».

## Литература

- Звездин, А. К. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А. К. Звездин, А. П. Пятаков // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 4. – С. 465–470.
- Слабый ферромагнетизм в мультиферроиках на основе  $\text{BiFeO}_3$  / И. О. Троянчук [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 89, вып. 4. – С. 204–208.
- Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  / А. А. Амиров [и др.] // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, вып. 6. – С. 684–692.



4. Макоед, И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков: монография / И. И. Макоед. – Брест: БрГУ, 2009. – 181 с.
5. Влияние электрического поля на магнитные переходы «несоизмерная – соизмерная фаза» в мультиферроике типа  $\text{BiFeO}_3$  / А. Г. Жданов [и др.] // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, вып. 1. – С. 83–89.
6. Веневцев, Ю. Н. Сегнетомагнетики / Ю. Н. Веневцев, В. В. Гагулин, В. Н. Любимов. – М.: Наука, 1982. – 224 с.
7. Phase Transition, Magnetic and Piezoelectric Properties of Rare-Earth-Substituted  $\text{BiFeO}_3$  Ceramics / I. O. Troyanchuk [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 94, Iss. 12. – P. 4502–4506.
8. Особенности образования  $\text{BiFeO}_3$  в смеси оксидов висмута и железа (III) / М. И. Морозов [и др.] // Журнал общей химии. – 2003. – Т. 73, вып. 11. – С. 1772–1776.
9. Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  / M. S. Bernardo [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 31. – P. 3047–3053.
10. Shichkova, T. A. Synthesis of  $\text{Ln}_{1-x-y}\text{Me}'_x\text{Me}''_y\text{MnO}_3$  (Ln: La, Nd; Me' and Me'': Sr, Pb) solid solutions using sol-gel method / T. A. Shichkova, G. G. Emello, L. A. Bashkurov // Functional Materials. – 2006. – Vol. 13, № 2. – P. 350–354.
11. Оптические свойства керамики  $\text{BiFeO}_3$  в диапазоне частот 0,3–30 ТГц / Г. А. Командин [и др.] // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 4. – С. 684–692.
12. Портной, К. И. Кислородные соединения редкоземельных элементов / К. И. Портной, Н. И. Тимофеева. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.

Поступила 01.03.2012

УДК 536.413:537.31/32:54–31:54.052:666.654

**И. В. Мацукевич**, аспирант (БГТУ); **А. И. Клындюк**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)**ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ  
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТИТОВ (Ca,Bi)<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>**

Твердофазным и цитратным методами получены керамические образцы твердых растворов (Ca,Bi)<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>, изучено влияние метода получения на кристалло- и микроструктурные, физико-химические и функциональные характеристики этих материалов. Подобраны режимы температурно-временной обработки керамики (Ca,Bi)<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>. Установлено, что максимальное значение фактора мощности среди полученной керамики – 240 мкВт/(м · К<sup>2</sup>) при температуре 1100 К – демонстрирует твердый раствор Ca<sub>2,8</sub>Bi<sub>0,2</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>, синтезированный цитратным методом. Показано, что цитратный метод обладает значительными преимуществами по сравнению с твердофазным, поскольку позволяет уменьшить энергозатраты при синтезе и получить при этом более плотную, мелкозернистую и электропроводящую керамику с меньшим значением коэффициента линейного теплового расширения и более высокими значениями фактора мощности.

The ceramic samples of the (Ca,Bi)<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> were prepared using solid-state reactions and citrate methods. The influence of the preparation method on the crystal and microstructural, physicochemical and functional characteristics of these materials was studied. The temperature-time processing regimes of the (Ca,Bi)<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> ceramics were selected. It is found that Ca<sub>2,8</sub>Bi<sub>0,2</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> solid solution, which was prepared by a citrate method, demonstrated the maximal value of the power factor (240 μW/(m · K<sup>2</sup>) at 1100 K) among the ceramics prepared. It is shown that citrate method has significant advantages in comparison with the solid-state reactions one because it allows to reduce energy consumption during the synthesis and at the same time to prepare more dense, fine-grained, and electrically conducting ceramics with a lower linear thermal expansion coefficient and higher power factor.

**Введение.** Слоистый кобальтит кальция Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> представляет собой перспективный материал для высокотемпературной термоэлектронной конверсии, поскольку характеризуется высокими термоэлектрическими показателями, относительно низкой стоимостью и устойчивостью к воздействию атмосферного кислорода [1].

Функциональные характеристики керамики на основе Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> могут быть улучшены за счет частичного замещения катионов кальция катионами висмута в его структуре [2, 3], а также при использовании альтернативных твердофазному «мягких» методов синтеза [3–5], в связи с чем разработка методов химической модификации слоистого кобальтита кальция при помощи «мягких», низкотемпературных методов синтеза имеет большое значение для современного термоэлектрического материаловедения.

В настоящей работе изучено влияние метода получения на кристаллическую структуру, микроструктуру, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС керамических образцов слоистых кобальтитов (Ca,Bi)<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>.

**Методика эксперимента.** Керамику состава Ca<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> (x = 0,0; 0,2) синтезировали твердофазным (образцы А) и цитратным (образцы В) методами.

Образцы А получали из CaCO<sub>3</sub> (ч.), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ч.) и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ч.), которые смешивали в молярном соотношении (9 – 3x) : 3x : 4 в планетарной мельнице Pulverizette 6 (фирма Fritsch, Германия) с добавлением этанола, прессовали под давлением 0,13 МПа в диски диаметром 25 мм

и толщиной 3–5 мм и отжигали в течение 12 ч при 1173 К, перемалывали в мельнице Pulverizette 6 (с добавлением этанола), перепрессовывали под давлением 0,26 МПа в бруски размером 5×5×30 мм, которые спекали на протяжении 4–20 ч при 1193 К.

Для синтеза образцов В готовили водные растворы Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (ч.д.а.) (C = 0,6 М), Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (получали растворением Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ч.) в HNO<sub>3</sub> (конц.)) (C = 0,6 М), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (ч.д.а.) (C = 0,8 М) и C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (ч.) (C = 0,5 М), которые смешивали в объемном соотношении (1 – x) : x : 1 : 5, после чего полученный раствор упаривали при 343 К до образования вязкого фиолетового геля (в процессе выпаривания раствора наблюдалось интенсивное выделение NO<sub>2</sub>, обусловленное разложением входящей в состав раствора HNO<sub>3</sub>).

Полученный гель сушили при 383–403 К на электроплитке до образования карамелеобразной массы, которую измельчали и дополнительно высушивали в муфельной печи в течение 2 ч при 423 К с последующим перетирированием. Образовавшийся грязно-розовый порошок отжигали на протяжении 4 ч при 873 К. Полученный на этой стадии черный порошок тщательно перетирали и прессовали в таблетки и бруски, которые отжигали в течение 4–10 ч в интервале температур 1123–1173 К с последующим спеканием на протяжении 4–20 ч при 1183 К.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия), CuK<sub>α</sub>-излучение) и

ИК-спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoNicolet). Оптическую плотность растворов (образцы *B*) контролировали при помощи фотометра КФК-3-01.

Термический анализ смеси порошков  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , а также порошка прекурсора при синтезе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  цитратным методом после высушивания при 403 К проводили при помощи системы термического анализа Mettler Toledo (Швейцария) на воздухе в интервале температур 298–1173 К со скоростью нагрева  $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Гранулометрический состав смеси порошков  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и порошка прекурсора  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  цитратным методом после его отжига при 873 К определяли при помощи лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 MicroTec Fritsch GmbH (Германия). Микроструктуру спеченной керамики исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония). Кажущуюся плотность образцов ( $\rho_{\text{эксп}}$ ) определяли по их массе и геометрическим размерам.

Тепловое расширение, удельную электропроводность ( $\sigma$ ) и термо-ЭДС ( $S$ ) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [6, 7]. Значение фактора мощности керамики рассчитывали по формуле  $P = S^2\sigma$ . Величины коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР,  $\alpha$ ) и кажущейся энергии активации электропроводности ( $E_a$ ) образцов находили из линейных участков зависимостей  $\Delta l / l_0 = f(T)$  и  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$  соответственно.

**Результаты и их обсуждение.** Как видно из рис. 1, спектры поглощения растворов, используемых при синтезе керамики цитратным методом, в процессе их упаривания практически не изменяются, из чего можно заключить, что «растворная стадия» цитратного метода не со-

провождается химическими превращениями, а сводится только к гомогенизации образцов на молекулярном уровне (наноуровне).

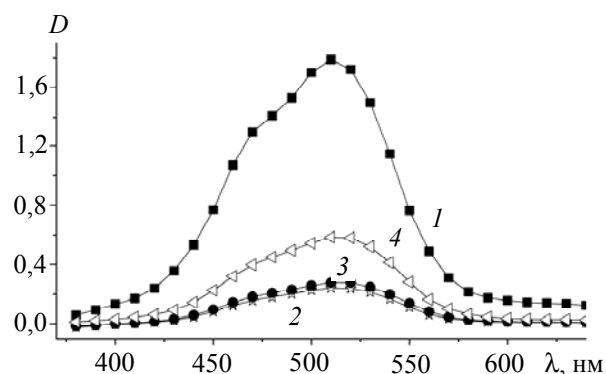


Рис. 1. Спектры поглощения исходного раствора  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1), смеси растворов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (2) и этой же смеси после ее выпаривания в течение 2 ч (3) и 8 ч (4)

Размер частиц порошкообразной смеси  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  после помола в планетарной мельнице варьировался в пределах 0,4–15 мкм с преобладанием фракций с размерами частиц 0,7–0,9 мкм, 2–3 мкм и 7–8 мкм (рис. 2, *a*), а размер частиц порошка прекурсора  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (образец *B*) после отжига при 873 К и перетирания в агатовой ступке изменялся в пределах 0,2–15,0 мкм с преобладанием фракций с размерами частиц 0,6–0,7 мкм, 1–2 мкм и 8–9 мкм (рис. 2, *б*). Учитывая, что крупноразмерная фракция (8–9 мкм) образца *B* представляет собой не отдельные частицы  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , а их агрегаты (агломераты), на основании результатов гранулометрического анализа можно сделать заключение о том, что размер отдельных частиц в порошке *A* больше, чем в порошке *B*.

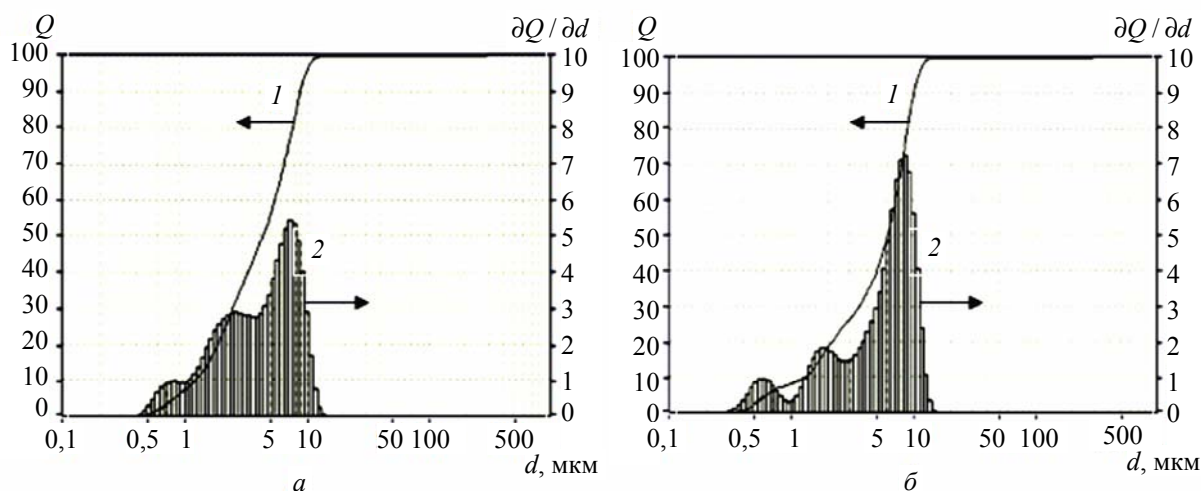


Рис. 2. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения частиц смеси карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  и оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (*a*) и прекурсора  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , полученного цитратным методом (*б*)

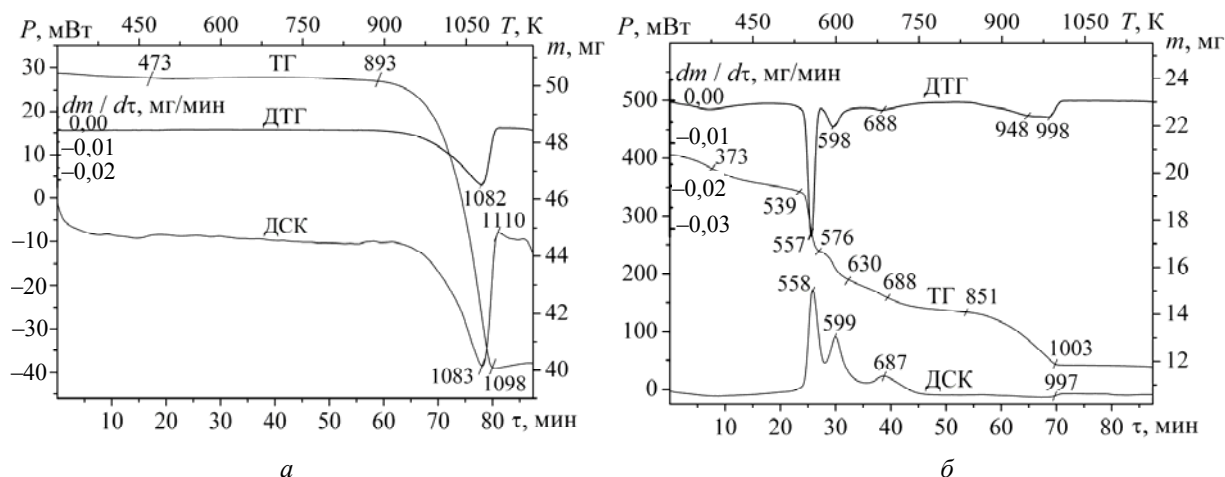
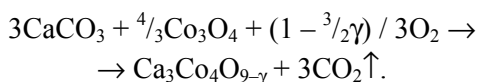


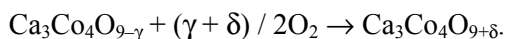
Рис. 3. Результаты термического анализа смеси порошков карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  и оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (а) и прекурсора  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , полученного цитратным методом (б)

Результаты термического анализа реакционных смесей представлены на рис. 3. Как видно, термогравиметрическую (ТГ) кривую смеси порошков  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 3, а) можно разбить на четыре участка, причем на первых трех масса навески уменьшается, а на четвертой – увеличивается.

Потеря массы навески на первых двух стадиях невелика ( $\approx 0,37$  и  $\approx 0,21\%$  в интервале температур  $298 < T < 473$  К и  $473 < T < 893$  К соответственно) и обусловлена, очевидно, выделением из порошка адсорбированной и слабовязанной воды, а также, возможно, разложением частиц  $\text{CaCO}_3$ , входящих в состав малоразмерной фракции ( $0,7 < d < 0,9$  мкм). При 893 К начинается интенсивная ( $\approx 20,06\%$  или  $\approx 10,12$  мг, что близко к расчетной потере массы –  $\approx 10,72$  мг) потеря массы навески, сопровождающаяся выраженным эндотермическим эффектом с экстремумом при 1083 К (рис. 3, а, кривая ДСК) и соответствующая разложению  $\text{CaCO}_3$  (согласно [8], разложение карбоната кальция на воздухе начинается вблизи 900 К) с образованием продукта реакции – слоистого кобальтита кальция:



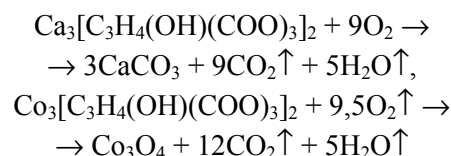
Увеличение массы навески на четвертом участке кривой ТГ ( $1098 < T < 1197$  К) ( $\approx 0,41\%$ ), сопровождающееся небольшим размытым экзотермическим эффектом с экстремумом при 1110 К, происходит вследствие донасыщения кобальтита кальция кислородом:



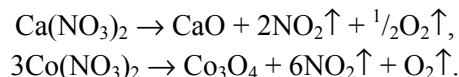
Разложение прекурсора  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , полученного цитратным методом (образец В), протекает сложным образом: кривая ТГ в этом случае состоит из восьми участков (рис. 3, б).

На первых двух стадиях процесса потеря массы составляет  $\approx 2,72\%$  ( $298 < T < 373$  К) и  $\approx 4,83\%$  ( $373 < T < 539$  К), что отвечает выделению из образца соответственно свободной и связанной воды [4].

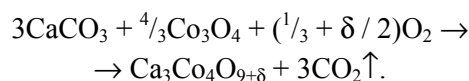
Уменьшение массы порошка на третьей – шестой стадиях ( $\approx 11,95\%$  при  $539 < T < 576$  К,  $\approx 6,03\%$  при  $576 < T < 630$  К,  $\approx 2,92\%$  при  $630 < T < 688$  К и  $\approx 3,79\%$  при  $688 < T < 851$  К), сопровождающиеся выраженными экзотермическими эффектами с экстремумами при 588, 599 и 687 К, происходит вследствие ступенчатого окисления цитратов кальция ( $\text{Ca}_3[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3]_2$ ) и кобальта ( $\text{Co}_3[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3]_2$ ) до  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [4, 5] по реакциям



атмосферным кислородом, а также кислородом, выделяющимся при разложении нитратов кальция и кобальта:



Потеря массы на седьмой стадии ( $\approx 10,70\%$  при  $851 < T < 1003$  К) сопровождается размытым эндотермическим эффектом с экстремумом при 997 К и отвечает разложению карбоната кальция с образованием продукта реакции –  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  [4, 5]:



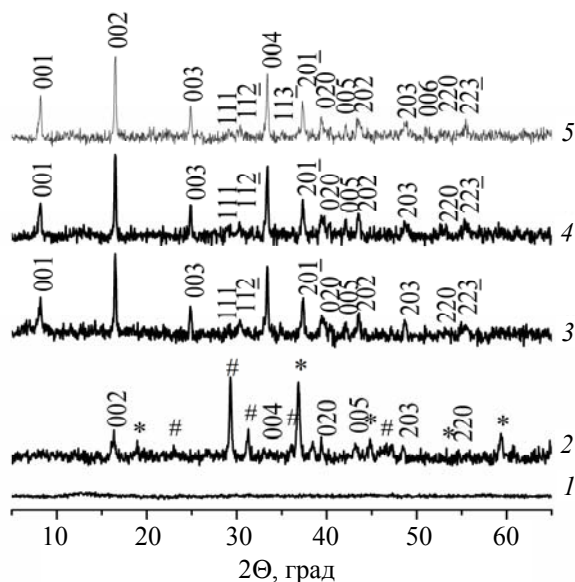
Уменьшение массы на восьмой стадии невелика ( $\approx 0,39\%$  при  $1003 < T < 1197$  К) и отвечает, по всей видимости, завершению реакции образования  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

Таблица 1

Значения параметров кристаллической структуры кобальтитов  $(\text{Ca}, \text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 

Состав	$a$ , нм	$b_1$ , нм	$b_2$ , нм	$c$ , нм	$\beta$ , град	$V$ , нм <sup>3</sup>	$b_1 / b_2$
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (A)	0,4836(5)	0,4561(5)	0,2821(5)	1,083(1)	98,19(5)	0,2365(7)	1,617
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (B)	0,4830(7)	0,4562(8)	0,2812(6)	1,085(1)	98,28(8)	0,2365(10)	1,622
$\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (A)	0,4849(7)	0,4579(7)	0,2833(6)	1,087(1)	98,30(7)	0,2389(9)	1,617
$\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (B)	0,4856(6)	0,4596(7)	0,2854(9)	1,086(1)	98,21(6)	0,2398(8)	1,610

Образец *A* после завершения синтеза был, в пределах погрешности РФА, однофазным и представлял собой кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (рис. 4, кривая 5), а найденные нами параметры его кристаллической структуры (табл. 1) хорошо согласуются с литературными данными, согласно которым параметры элементарной ячейки для  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  составляют  $a = 0,48376(7)$  нм;  $b_1 = 0,45565(6)$  нм;  $b_2 = 0,28189(4)$  нм;  $c = 1,0833(1)$  нм;  $\beta = 98,06(1)^\circ$  [9].

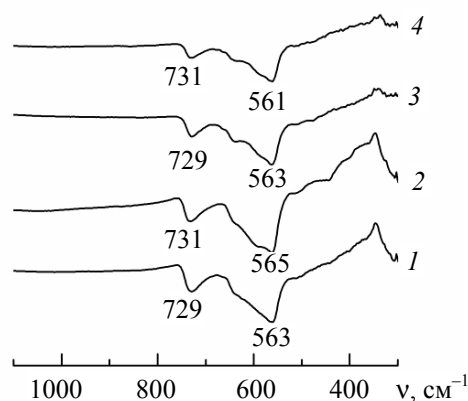
Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы порошков  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ :

- 1 – образец *B*, высушенный при 423 К;  
 2 – образец *B*, отожженный при 873 К в течение 4 ч;  
 3 – образец *B*, отожженный при 1123 К на протяжении 4 ч; 4 – образец *B*, отожженный при 1123 К в течение 10 ч и при 1183 К на протяжении 8 ч; 5 – образец *A*, отожженный при 1173 К в течение 12 ч и при 1193 К на протяжении 12 ч;  
 \* –  $\text{CaCO}_3$ ; # –  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Как видно из рис. 4, образование  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  в образце *B* начинается уже при 873 К (кривая 2) и практически завершается после отжига образца в течение 4 ч при 1123 К (кривая 3). Таким образом, использование цитратной методики позволяет существенно снизить температуру (на 50 К) и время синтеза (в 3 раза) кобальтита кальция.

Из представленных в табл. 1 данных следует, что параметры кристаллической структуры кобальтитов  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0,0; 0,2$ ) практически не зависят от способа их получения и закономерно увеличиваются при частичном замещении кальция висмутом (согласно [10], для к.ч. = 6  $R(\text{Bi}^{3+}) > R(\text{Ca}^{2+})$ ).

На ИК-спектрах поглощения порошков  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  наблюдали две полосы поглощения с экстремумами при  $561\text{--}565\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) и  $729\text{--}731\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ ), соответствующие валентным колебаниям связей  $\text{Co}\text{--}\text{O}$  ( $\nu_1$ ) и  $\text{Ca}(\text{Bi})\text{--}\text{O}$  ( $\nu_2$ ) в их структуре [4]. Результаты ИК-спектроскопии поглощения хорошо согласуются с данными РФА и указывают на идентичность образцов  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , полученных твердофазным и цитратным способами.

Рис. 5. ИК-спектры поглощения порошков  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (1, 2) и  $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (3, 4), полученных твердофазным (1, 3) и цитратным (2, 4) методами

Для использования на практике  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и его производные необходимо готовить в виде высокоплотной керамики. Спекаемость керамики улучшается при увеличении температуры ( $T_{\text{спек}}$ ) и времени спекания. Температура спекания  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ограничена температурой его перитектического плавления (1199 К [11]), влияние же времени спекания на плотность керамики показано на рис. 6, из которого видно, что максимальная плотность керамики *A* составляет  $\approx 2,7\text{ г/см}^3$  и достигается после 12 ч спекания при 1193 К, тогда как плотность керамики *B* достигает значения  $\approx 3,2\text{ г/см}^3$  уже после 8 ч спекания при 1183 К.

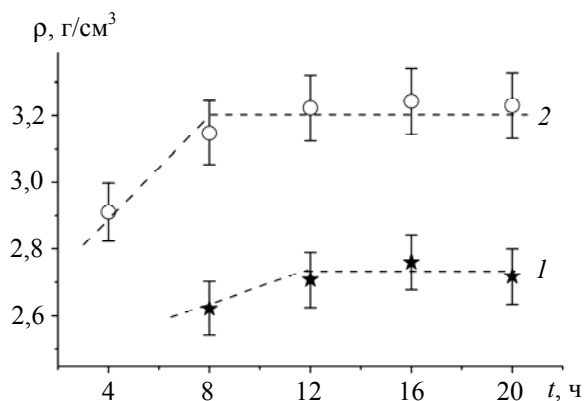
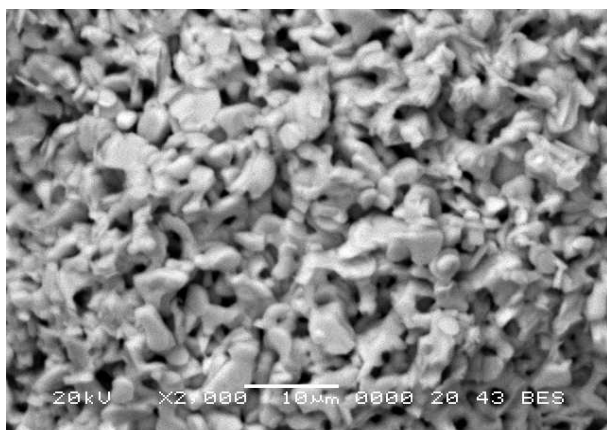


Рис. 6. Зависимость кажущейся плотности ( $\rho$ ) керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  от времени спекания ( $t$ ): 1 – образец *A*,  $T_{\text{спек}} = 1193$  К; 2 – образец *B*,  $T_{\text{спек}} = 1183$  К

Кристаллиты  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  имели форму пластин со средними размерами  $3,1 \times 2,4 \times 0,9$  мкм и  $2,5 \times 1,7 \times 0,5$  мкм для образцов *A* и *B* соответственно; при этом пластины широкой стороной были ориентированы, главным образом, перпендикулярно оси прессования (рис. 7).



*a*



*б*

Рис. 7. Микрофотографии поверхности сколов (перпендикулярно оси прессования) керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ : *a* – образец *B*; *б* – образец *A*

Сопоставляя результаты РФА, денситометрии и электронной микроскопии, можно сделать заключение о том, что применение цитратного метода позволяет получить более плотную и мелкозернистую керамику, причем с меньшими энергозатратами, чем при использовании твердофазного метода.

Зависимости  $\Delta l / l_0 = f(T)$  для исследованных образцов были практически линейными, из чего следует, что в интервале температур 300–1100 К оксиды  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  не испытывают структурных фазовых переходов. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, КЛТР образцов уменьшается при частичном замещении кальция висмутом и для полученной цитратным методом керамики несколько ниже, чем для полученной методом твердофазных реакций; последнее может быть связано с меньшей пористостью керамики, полученной цитратным методом.

Результаты исследования электрофизических и термоэлектрических свойств слоистых кобальтитов  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  представлены на рис. 8. Как видно, исследованные оксиды являются полупроводниками *p*-типа ( $\partial\sigma / \partial T > 0$ ,  $S > 0$ , рис. 8, *a*, *б*), причем характер электропроводности незамещенной фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  при температуре выше 900 К изменяется к металлическому ( $\partial\sigma / \partial T < 0$ ), что, очевидно, вызвано выделением слабосвязанного кислорода ( $\delta$ ) из объема керамики в окружающую среду. Величина проводимости керамики, полученной цитратным методом, выше, чем методом твердофазных реакций (рис. 8, *a*), что, возможно, обусловлено ее меньшей пористостью. Значения кажущейся энергии активации электропроводности исследованных образцов возрастали при замещении кальция висмутом, а для твердого раствора  $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , полученного цитратным методом, были выше, чем для керамики того же состава, синтезированной по методу твердофазных реакций (табл. 2).

Таблица 2

Значения КЛТР ( $\alpha$ ), кажущейся энергии активации электропроводности ( $E_a$ ) и кажущейся плотности ( $\rho$ ) керамики  $(\text{Ca,Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

Состав	$\alpha \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$	$E_a, \text{эВ}$	$\rho, \text{г/см}^3$
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ( <i>A</i> )	1,29	0,069	2,73
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ( <i>B</i> )	1,28	0,065	3,20
$\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ( <i>A</i> )	1,17	0,089	2,36
$\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ( <i>B</i> )	1,15	0,105	2,50

Значения коэффициента термо-ЭДС керамики  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  увеличивались при замещении кальция висмутом (при высоких температурах) и практически не зависели от способа получения керамики (рис. 8, *б*).



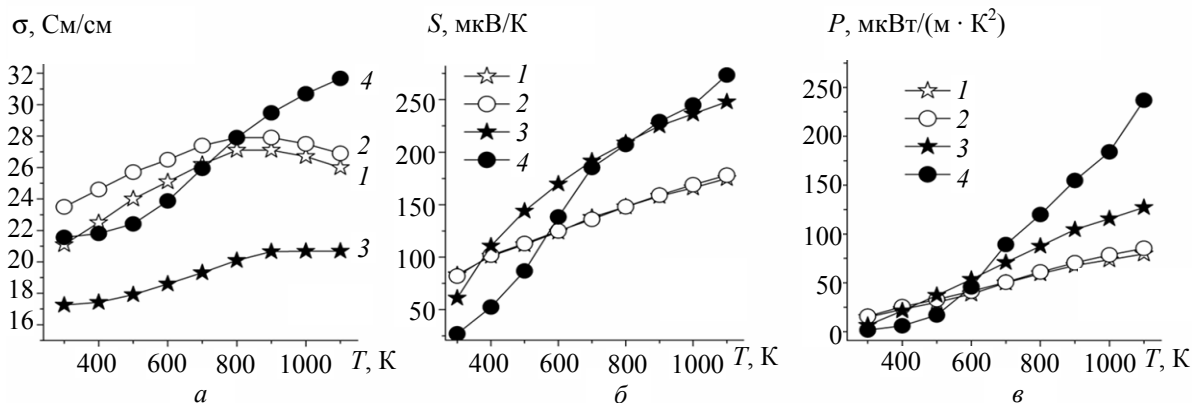


Рис. 8. Температурные зависимости электропроводности ( $\sigma$ ) (а), термо-ЭДС ( $S$ ) (б) и фактора мощности ( $P$ ) (в) керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (1, 2) и  $\text{Ca}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (3, 4), полученной твердофазным (1, 3) и цитратным (2, 4) методами

Величина фактора мощности исследованных термоэлектрических оксидов возрастала при увеличении температуры, при частичном замещении кальция висмутом и для образцов, полученных цитратным методом, была значительно выше, чем для керамики, синтезированной твердофазным способом (рис. 8, в). Наибольшее значение фактора мощности демонстрирует полученная цитратным методом керамика  $\text{Ca}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  – 240 мкВт/(м · К<sup>2</sup>) при температуре 1100 К.

**Заключение.** Изучено влияние метода получения и частичного замещения кальция висмутом на кристаллическую структуру, микроструктуру, физико-химические и термоэлектрические свойства керамических образцов фаз  $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Установлено, что максимальное значение фактора мощности среди полученной керамики (240 мкВт/(м · К<sup>2</sup>) при температуре 1100 К) демонстрирует твердый раствор  $\text{Ca}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , синтезированный цитратным методом. Показано, что использование цитратного метода позволяет уменьшить энергозатраты при синтезе и получить при этом более плотную, мелкозернистую и электропроводящую керамику с меньшим коэффициентом линейного теплового расширения и более высоким фактором мощности.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы и технологии, наноматериалы и нанотехнологии в современной технике», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 1.02).

### Литература

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Trivandrum, India, 2002. – 255 p.

2. Synthesis and Thermoelectric Properties of the New Oxide Materials  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0,0 < x < 0,75$ ) / S. Li [et al.] // Chem. Mater. – 2000. – Vol. 12. – P. 2424–2427.

3. Synthesis and thermoelectric power factor of  $(\text{Ca}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$  composites / Y. Song [et al.] // Mater. Chem. and Phys. – 2009. – Vol. 113. – P. 645–649.

4. Synthesis and characterization of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  nanoparticles by citrate sol-gel method / Y. Zhang [et al.] // Mater. Lett. – 2006. – Vol. 60. – P. 2443–2446.

5. Lerssongkram, N. Synthesis and Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Prepared by Sol-Gel Method Using PVA / N. Lerssongkram, S. Pinitsoontorn, N. Keawprak // KKU Research Journal. – 2011. – Vol. 16(1). – P. 11–19.

6. Клындюк, А. И. Влияние температуры спекания на свойства керамики  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  / А. И. Клындюк, Н. С. Красуцкая, Е. М. Дятлова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 99–102.

7. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А. И. Клындюк [и др.] // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 76–84.

8. Браун, М. Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. – М.: Мир, 1983. – С. 190.

9. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance:  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  / А. С. Michel [et al.] // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62, № 1. – P. 166–175.

10. Shannon, R. D. Revised Values of Effective Ionic Radii / R. D. Shannon, C. T. Prewitt // Acta Crystallogr. – 1969. – Vol. 25B. – Pt. 5. – P. 946–960.

11. Wodermann, E. Phase Equilibria in the System  $\text{CaO}$ -Cobalt Oxide in Air / E. Wodermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – Vol. 32. – P. 1455–1459.

Поступила 01.03.2012

УДК 666.856

**Т. М. Корнилова**, аспирант (БГТУ); **М. И. Кузьменков**, доктор технических наук, профессор (БГТУ); **Е. В. Лукаш**, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ)

### ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛОДОЛОМИТОВЫХ ЛИСТОВ

В статье приведены результаты исследований по получению стеклодоломитовых листов на основе каустического доломита, получаемого из доломита месторождения «Руба», с использованием наполнителей органического и минерального происхождения. Изучено влияние количества каждого компонента сердечника стеклодоломитового листа на его плотность и прочность. Разработан оптимальный состав сердечника стеклодоломитовых листов и изучены его основные физико-механические свойства.

The article contains results of researches at producing glass dolomitic sheets on the basis of the caustic dolomite received from dolomite of a deposit of «Ruba», with use of fillers of an organic and mineral origin. Influence of quantity of each component of the core glass dolomitic sheet on its density and durability is studied. As a result, the optimal composition of the core glass dolomitic sheet is designed and its basic physical and mechanical properties are studied.

**Введение.** Ассортимент отделочных материалов отечественного производства, применяемых в строительном комплексе Республики Беларусь, по сравнению со стеновыми и кровельными материалами невелик. Это касается и листовых отделочных материалов, которые представлены в основном гипсокартонными листами, однако они, как известно, предназначены для внутренних отделочных работ. В последние годы в дополнение к гипсокартонным листам на строительном рынке появились стекломagneзитовые листы китайского производства, которые выгодно отличаются от гипсокартонных листов лучшими физико-механическими свойствами.

Стекломагнезитовый лист – это белый легковесный материал на основе магнезиального цемента с использованием наполнителей органического и минерального происхождения, армированный стекловолоконной сеткой [1].

Строительный рынок России, Украины и Беларуси активно насыщается китайскими стекломagneзитовыми листами, однако высокая стоимость указанного отделочного материала (6–8 дол. США за 1 м<sup>2</sup>) сдерживает его широкое использование в нашей стране.

Сырьем для производства стекломagneзитовых листов служит каустический магнезит, получаемый из природного магнезита, запасы которого в мире ограничены, причем 25% připадает на Китай, что является препятствием для масштабного производства и применения магнезиального цемента.

Другим более доступным сырьем для производства магнезиального цемента может служить доломит, запасы которого в Республике Беларусь в месторождении «Руба» большие. Это создает перспективу получения магнезиального цемента в виде каустического доломита из указанного сырья. Поэтому целью данной работы явилась разработка состава стеклодо-

ломитовых листов с использованием отечественного сырья.

**Основная часть.** При разработке состава стеклодоломитовых листов в качестве аналога был взят стекломagneзитовый лист китайского производства, в состав которого входят следующие компоненты: каустический магнезит, древесные опилки, вспученный перлит, раствор хлорида магния и армирующее покрытие (сетка из стекловолокна) [2].

Большое содержание магнезиального цемента придает материалу высокую прочность, влагостойкость и огнестойкость. Вспученный перлит улучшает звукоизоляционные качества материала, снижает горючесть. Древесные опилки, обладая малой плотностью, обеспечивают хорошие теплоизоляционные свойства. Учитывая, что стеклодоломитовый лист должен работать на изгиб, сердечник армируется с обеих сторон стеклосеткой. Стеклосетка совместно с магнезиальным цементом обеспечивает изделию повышенную прочность на изгиб (гибкость). А для придания материалу водостойкости лицевая сторона листа защищается водонепроницаемой самоклеющейся пленкой [3].

На первом этапе работы исследовали влияние содержания вышеуказанных компонентов на основные эксплуатационные свойства разрабатываемого материала – прочность, плотность.

В качестве вяжущего использовали каустический доломит, полученный обжигом доломитового щебня фракцией 5–10 мм при температуре 835°C, затворение которого осуществляли раствором сульфата и хлорида магния.

Качество сердечника стеклодоломитовых листов оценивали по прочности на сжатие и изгиб и плотности в семисуточном возрасте.

На рис. 1 представлена зависимость свойств сердечника стеклодоломитовых листов от количества вспученного перлита.



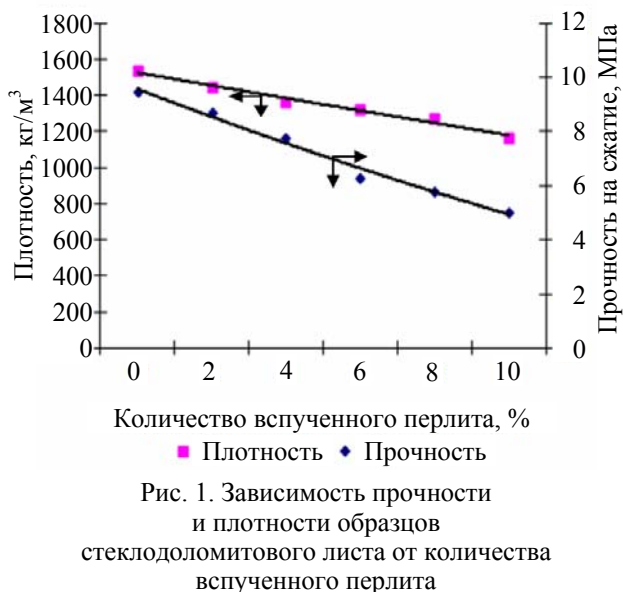


Рис. 1. Зависимость прочности и плотности образцов стеклодоломитового листа от количества вспученного перлита

Из графика видно, что при увеличении количества вспученного перлита изменение свойств образцов сердечника носит линейный характер: прочность уменьшается с 9,45 до 2 МПа, а плотность снижается с 1537 до 1163 кг/м<sup>3</sup>.

Аналогично линейный характер имеет влияние количества древесных опилок на свойства стеклодоломитовых листов (рис. 2).

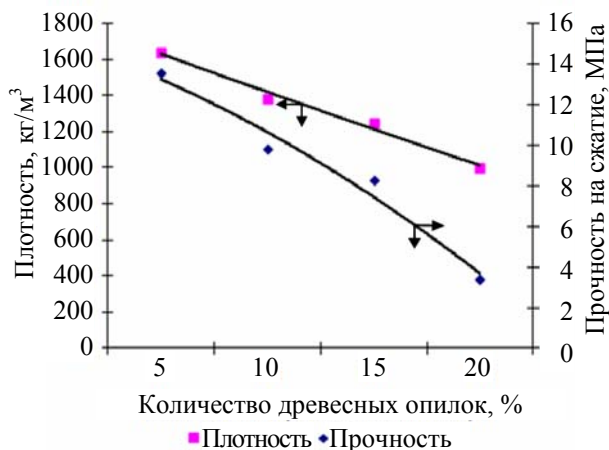


Рис. 2. Влияние количества древесных опилок на свойства образцов стеклодоломитового листа

В отличие от влияния количества наполнителей на свойства стеклодоломитовых листов, влияние количества затворителя носит более сложный характер (рис. 3).

При увеличении количества раствора хлорида магния плотность сердечника повышается с 1227 до 1275 кг/м<sup>3</sup> и одновременно наблюдается рост прочности, поскольку происходит лучшее смачивание каустического доломита и, как следствие, в более полной мере используется его вяжущая потенция.

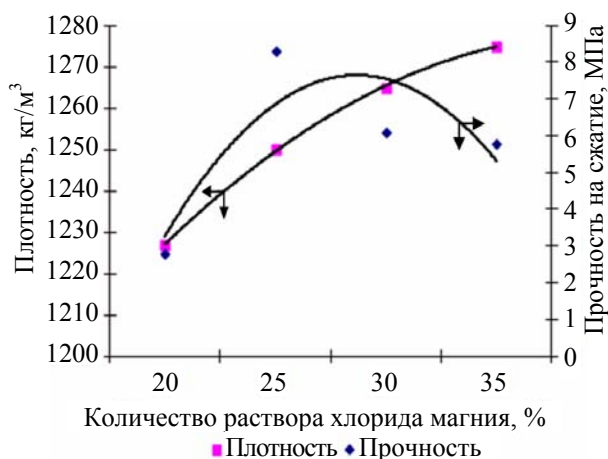


Рис. 3. Зависимость прочности и плотности образцов стеклодоломитового листа от количества раствора хлорида магния

Однако введение раствора хлорида магния более 30% приводит к снижению прочности, это связано с уменьшением концентрации солевого раствора и, как следствие, замедлением процессов зарождения центров кристаллизации новообразований – гидроксихлоридов магния, обеспечивающих благодаря игольчатому строению кристаллов армирование композиционного материала [4].

На основании проведенных исследований разработан оптимальный состав сердечника стеклодоломитовых листов, мас. %: каустический доломит – 50, вспученный перлит – 8, древесные опилки – 15, затворитель – 27.

В табл. 1 приведены свойства стеклодоломитовых листов на различных затворителях.

Таблица 1

Физико-механические свойства стеклодоломитовых листов на различных затворителях

Свойства	Затворитель	
	раствор хлорида магния плотностью 1250 кг/м <sup>3</sup>	раствор сульфата магния плотностью 1300 кг/м <sup>3</sup>
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1256	1117
Прочность на сжатие через 7 сут, МПа	8,30	10,5
Прочность на изгиб через 7 сут, МПа	3,82	5,56

Таблица 2

## Свойства листовых отделочных материалов

Показатели	Стеклодоломитовый лист	Стекломагнезитовый лист китайского производства
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1114	850–1300
Прочность на сжатие, МПа	12,5	–
Прочность на изгиб, МПа	6,4	6–20
Группа горючести	Не горючий	Не горючий
Теплопроводность, Вт/(м · °С)	0,36–0,38	0,32
Водопоглощение, %	24,3	26
Коэффициент размягчения	0,75–0,95	0,75–0,80

Свойства стеклодоломитовых листов, затворенных раствором сульфата магния, наиболее близки к свойствам стекломагнезитовых листов (плотность 850–1300 кг/м<sup>3</sup>, прочность на изгиб 6–20 МПа), поэтому для дальнейших исследований в качестве затворителя использовали раствор сульфата магния в связи с возможностью его получения в процессе сернокислотного разложения доломитовой муки.

Изучение темпа набора прочности стеклодоломитовых листов показало, что с увеличением времени твердения прочность стеклодоломитовых листов повышается, что является следствием роста игольчатых кристаллов новообразований, их срастанием, обеспечивающим плотную структуру композита.

В табл. 2 представлены результаты исследований основных физико-механических свойств стеклодоломитовых листов.

Из приведенных данных видно, что разработанный состав сердечника стеклодоломитовых листов по своим основным физико-механическим свойствам находится на уровне известного аналога.

**Заключение.** Показана перспективность производства и применения в качестве отделочных листовых материалов на магнезиальном цементе, получаемом на базе каустических магнезита или доломита.

В результате исследований разработан состав стеклодоломитовых листов на основе каустического доломита, затворяемого растворимыми солями магния.

Показано, что свойства стеклодоломитовых листов, получаемых из отечественного магнезиального цемента, минерального и органического наполнителей, не уступают по свойствам импортному аналогу, что позволяет рекомендовать их для использования в промышленности строительных материалов.

## Литература

1. Химические основы технологии производства плиточных материалов с использованием каустического магнезита / В. И. Сидоров [и др.] // Технологии бетонов. – 2008. – № 2. – С. 46–49.
2. Стекломагнезитовый лист: пат. 82627 Россия, МПК В32В13/00 / Л. Я. Крамар, А. Н. Чашкин, В. В. Чулков, Т. В. Чулкова; заявитель ООО «ПромтехУрал». – № 2008146688/22; заявл. 26.11.2008; опубл. 10.05.2009.
3. Ажикина, Н. В. Стекломагнезит – новый облицовочный материал / Н. В. Ажикина // Инженерно-строительный журнал. – 2010. – № 1. – С. 32–37.
4. Марчик, Е. В. Твердение магнезиального цемента на основе каустического доломита / Е. В. Марчик // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук. – 2010. – № 3. – С. 9–12.

Поступила 01.03.2012

УДК 666.949:616.314

**А. В. Сушкевич**, аспирант (БГТУ); **М. И. Кузьменков**, доктор технических наук, профессор (БГТУ); **Н. М. Шалухо**, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ);  
**Т. Н. Манак**, кандидат медицинских наук, доцент (БГМУ)

### ПРОЯВЛЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ПАРАГЕНЕЗИСА ПРИ ТВЕРДОФАЗОВОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В СИСТЕМЕ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Представлена краткая характеристика нового вида зарубежных стоматологических цемента Mineral Trioxide Aggregate (MTA) для пломбирования корневых каналов. Изложены результаты экспериментальных исследований по разработке состава и способа получения отечественного стоматологического цемента аналогичного предназначения. Исследовано влияние модифицирующих добавок ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) на процесс спекания клинкеров и установлено проявление метастабильного парагенезиса при твердофазовом взаимодействии в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Полученные результаты позволят более надежно проектировать минералогический состав цементного клинкера.

Presented a brief description of a new kind of foreign dental cement Mineral Trioxide Aggregate (MTA) used for root canal sealing. Discussed the results of experimental studies on the development of the composition and methods for producing the national dental cement for similar purpose. Investigated the effect of modifying additives ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) on the clinker sintering process and founded a manifestation of a solid phase metastable paragenesis in the interaction inside the  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system. The obtained results allowed to design more reliable mineralogical composition of cement clinker.

**Введение.** Данная работа является продолжением системных исследований, проводимых на кафедре химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета совместно с кафедрой общей стоматологии Белорусского государственного медицинского университета, по разработке стоматологических материалов различного предназначения.

На фоне высокой распространенности кариеса зубов у пациентов Республики Беларусь (заболеваемость кариесом у 15-летнего населения составляет 91,7% и достигает 100% в возрастной группе 35–44 года) возникает необходимость проведения хирургического лечения для сохранения зубов. Его успех напрямую зависит от правильного выбора пломбировочного материала [1].

В идеале пломбировочный материал должен обеспечивать герметичную изоляцию корневого канала от проникновения инфекции из кариозной полости, не оказывая раздражающего воздействия на прилегающие ткани, без растворения под действием тканевой жидкости, легко удаляться из канала, поскольку в случае неудачного лечения может потребоваться повторное пломбирование.

В разные годы для этих целей использовались: амальгамы, цинкоксидэвгенольные, полимерные, стеклоиономерные цементы, силеры, содержащие гидроксид кальция, полидиметилсилоксаны и др., однако ни один из них в полной мере не отвечает всем требованиям, предъявляемым к стоматологическому материалу указанного предназначения. Общим недостатком всех перечисленных материалов является их

гидрофобность, в результате чего при их использовании необходимо обеспечить абсолютно сухое рабочее пространство, что не всегда удается достичь при хирургии корневой перфорации, ретроградном пломбировании и др. [2].

В 1993 г. в США был разработан новый материал Mineral Trioxide Aggregate (MTA), представляющий собой кальцийалюмосиликатный цемент, способный твердеть и набирать прочность во влажной среде [3, 4].

Такие цементы в Республике Беларусь не производятся, поэтому потребность в них покрывается за счет импортных материалов «Pro-Root MTA» фирмы Dentsply (США), «Триоксидент» фирмы «ВладМиВа» (Россия) и «Restapex» (Украина) и др.

Однако накопленный опыт применения данных цементов в стоматологических учреждениях Республики Беларусь показал, что они не в полной мере отвечают все возрастающим требованиям. Так, основными недостатками материала «Триоксидент» (Россия) являются длительное время окончательного твердения (24 ч), что делает невозможным пломбирование корневого канала за одно посещение пациента, и наличие в цементе крупных частиц (до 100–150 мкм) рентгеноконтрастного наполнителя, что свойственно и материалу «Restapex» (Украина). Это затрудняет проникновение цементной пасты в узкие корневые каналы, в результате чего не обеспечивается необходимая герметичность. Время окончательного твердения цемента «ProRoot MTA» (США) составляет 4–6 ч, однако его рабочее время длится всего 4–5 мин, что является недостаточным для качественного пломбирования, кроме того, он не обладает необходимой пластичностью.

Поэтому целью настоящего исследования явилась разработка состава и технологического процесса получения, проведение технических и клинических испытаний данного вида стоматологического цемента, свободного от указанных недостатков, присущих импортным аналогам.

**Основная часть.** Анализ литературных и патентных данных показал, что в составе цемента типа МТА присутствуют минералы ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), которые способны при затворении водой подвергаться гидролизу и гидратации с последующим превращением в камневидный материал. Поэтому в качестве базовой для их получения была взята 3-компонентная система  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

Для определения области клинкерообразования в ней из реактивов  $\text{CaCO}_3$  квалификации «ч.»,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  «х.ч.» и  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  «х.ч.» готовили экспериментальные составы. Из шихты полусухим прессованием формовали образцы-таблетки (диаметр 50 мм, высота 5 мм). Обжиг проводили в электрической печи в интервале температур 1300–1450°C в течение 4 ч и с последующим резким охлаждением на воздухе полученных спеков (клинкеров).

На первом этапе экспериментальной работы были установлены концентрационные пределы оксидов, мас. %:  $\text{CaO} - 75-85$ ;  $\text{SiO}_2 - 15-25$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5-25$ , образующих в процессе термообработки клинкера.

Для оценки вязущих свойств обожженные клинкера размалывали в шаровой мельнице до тонкости, обеспечивающей прохождение цемента через сито № 0045 без остатка. Измельченный цемент затворяли дистиллированной водой с водоцементным отношением 0,45, которое обеспечивало необходимую консистенцию цементного теста, и формовали кубики с ребром 10 мм. Прочность на сжатие затвердевшего материала в соответствии с ISO 9917 измерялась через 3 и 28 сут.

В табл. 1 представлена характеристика цементов, которые получены из клинкеров, обожженных при температуре 1450°C, обладающих наилучшими прочностными свойствами.

Из таблицы видно, что полученные цементы как по прочности (23,3 МПа), так и по рабочему времени (6,0–6,5 мин) уступают импортным аналогам, у которых прочность на сжатие составляет 65 МПа («ProRoot МТА»), а рабочее время – 10–15 мин («Триоксидент»).

Исходя из этого, на следующем этапе экспериментальной работы ставилась задача улучшить служебные свойства стоматологического цемента, для чего необходимо было интенсифицировать процесс клинкерообразования.

Известно, что для улучшения обжигаемости цементного клинкера в промышленности повсеместно и эффективно используется  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который, являясь плавнем, существенно снижает температуру клинкерообразования. Однако к стоматологическому материалу помимо прочностных предъявляются высокие требования и к его белизне, так как цемент темного цвета не пригоден с эстетической точки зрения. Следовательно, вышеуказанные эффективные качества этой добавки в данном случае не могут быть использованы.

Поэтому в качестве модифицирующих добавок для 3-компонентной системы были взяты  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , выбор которых был обусловлен нижеследующим. Известно, что фторид кальция ускоряет процессы, протекающие между компонентами обжигаемой смеси, снижает температуру образования основного эвтектического расплава, в результате чего уменьшается вязкость клинкерного расплава, повышается подвижность ионов, ускоряются диффузионные процессы, что способствует ускорению образования клинкера. Пентаоксид фосфора стабилизирует  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  и  $\text{C}_3\text{S}$ , тем самым повышает их гидравлические свойства, что объясняется разрыхлением под влиянием иона  $\text{P}^{5+}$  и, соответственно, увеличением запаса потенциальной энергии кристаллической решетки этих силикатов [5–8]. Оксид висмута, являясь легкоплавким (870°C), одновременно обеспечивает рентгеноконтрастность стоматологического цемента.

Таблица 1

Составы экспериментальных цементов и их свойства

Номер состава	Содержание оксидов, мас. %			Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, сут		Рабочее время, мин
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	3	28	
22	60	20	20	12,7	22,7	1,5
22.1	65	15	20	14,5	21,3	2
21	70	20	10	12,4	17,8	3
21.1	75	5	20	8,3	10,8	6,5
21.2	75	10	15	10,65	16,2	4,5
21.3	65	10	20	6,2	19,5	4
21.4	70	5	25	13,2	23,3	6

Таблица 2

**Прочности цемента в зависимости от вводимых добавок и температуры обжига**

Минерализующая добавка		Содержание добавки, мас. %	Прочность при сжатии, МПа, при температуре обжига, °С					
			1300		1340		1400	
			в возрасте, сут		в возрасте, сут		в возрасте, сут	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,6	4,2	8,57	4,7	9,2	12,4	24,4
CaF <sub>2</sub>		1,5	9,7	18,1	10,3	19,4	14,6	27,1
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5	6,7	18,3	12,5	20,2	16,4	28,2
Совместное введение	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,8	10,1	19,2	12,9	24,3	18,6	29,8
	CaF <sub>2</sub>	1,5						
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0						
Совместное введение	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,0	11,5	22,8	14,9	29,4	21,4	32,1
	CaF <sub>2</sub>	1,5						
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0						
	MgO	0,3						

Результаты экспериментальных данных (табл. 2) показали, что при раздельном введении CaF<sub>2</sub> и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не удалось достичь снижения температуры обжига до 1340°C, так как происходило рассыпание клинкеров в процессе их охлаждения вследствие проявления силикатного распада, т. е. превращения гидравлически активного двухкальциевого силиката β-2CaO · SiO<sub>2</sub> в неактивную модификацию γ-2CaO · SiO<sub>2</sub>. При введении P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и температуре обжига 1340°C этого явления удалось избежать, однако прочность цемента на основе такого клинкера была минимальной, так как при недостаточном количестве образующегося эвтектического расплава процесс клинкерообразования был замедлен.

Поэтому снижение температуры клинкерообразования до 1340°C достигалось при совместном введении Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaF<sub>2</sub>, а для предотвращения указанного силикатного распада дополнительно вводили P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Кроме того, для увеличения прочностных свойств стоматологического цемента вводили MgO, так как ионы магния, изоморфно замещая в кристаллической решетке Ca<sup>2+</sup>, стабилизируют высокотемпературные формы трехкальциевого силиката, который в наибольшей мере вносит вклад в повышение прочности цемента.

Из табл. 2 видно, что цемент, полученный при совместном введении минерализующих добавок, имеет наибольшие прочностные характеристики. Однако стоматологический цемент должен обладать также необходимым временем окончательного отверждения и рабочим временем.

Как известно, первостепенное влияние на свойства цемента оказывает его минералогический состав, следовательно, для осуществления структурно-управляемого синтеза, т. е. формирования нужного минералогического состава, необходимо было изучить очередность образования кристаллических фаз в динамических

условиях, в которых получают промышленный цемент, в том числе и стоматологический.

Сведений в литературе по этому вопросу нами не обнаружено. В то же время известно, что на очередность формирования кристаллических фаз, в частности при кристаллизации «сверху», что имело место при охлаждении магматического расплава, проявляется эффект метастабильного парагенезиса. Под этим понимается закономерное совместное нахождение минералов, связанных общими физико-химическими и термодинамическими условиями образования [9].

Таким образом, установление метастабильного парагенезиса в случае кристаллизации «снизу» позволит создать физико-химическую базу для структурно-управляемого синтеза клинкеров стоматологических цементов.

Сравнительно недавно выполненные исследования в докторской диссертации Е. Н. Потаповой [10] показывают, что свойства цемента (прочность на сжатие, рабочее время, время схватывания и др.) зависят не только от минералогического состава клинкера, но и от его теплового прошлого. Поэтому для более надежного проектирования состава клинкера с целью получения стоматологического цемента на его основе необходимо было установить генетическую взаимосвязь в ряду «шихта → клинкер → расплав» и ее влияние на фазообразование в силикатной системе.

Спрогнозировать последовательность формирования фаз при твердофазовых реакциях и их реализацию позволили результаты термодинамического расчета и экспериментальные данные по определению фазового состава спеков (клинкер) при различных температурах обжига методом РФА.

При температурах обжига до 800°C, когда отсутствует CaO, могут протекать реакции взаимодействия компонентов непосредственно с CaCO<sub>3</sub> [11]. При температурах свыше 800°C,

когда происходит декарбонизация  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  реагируют с  $\text{CaO}$ , а также с образовавшимися первичными низкоосновными соединениями с последующим их насыщением до более высокоосновных.

Анализ изменения энергии Гиббса твердофазовых реакций показывает, что образование основных клинкерных фаз ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) является наиболее вероятным через промежуточные фазы.

В реальных условиях процесс клинкерообразования можно проследить с помощью рентгенофазового исследования. Анализ образцов,

полученных при различных температурах, показал, что фазовый состав их отличается от указанного на диаграмме состояния. Было обнаружено, что на кристаллизационные процессы составов, находящиеся в области мономинеральной фазы, в неравновесных условиях оказывают влияние соседние фазы, образующиеся при более низких температурах.

На рис. 1 представлен фрагмент диаграммы состояния  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  с нанесенными на ней точками исследуемых составов и схема изменения фазового состава в зависимости от температуры обжига образцов (табл. 3).

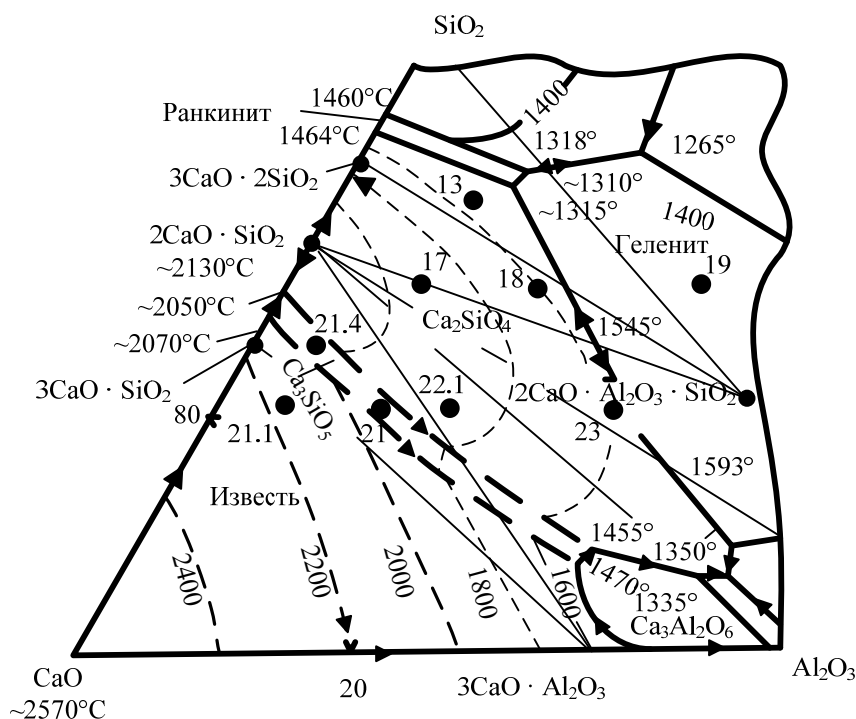


Рис. 1. Диаграмма состояния  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  с нанесенными точками экспериментальных составов

Таблица 3

Изменение фазового состава в зависимости от температуры обжига

Номер состава	Поле кристаллизации на диаграмме состояния	Фазовый состав при температуре обжига, °С		
		1300	1400	1450
19	Г	Г	Г	Г
17	$\text{C}_2\text{S}$	$\text{C}_2\text{S}$ , А	$\text{C}_2\text{S}$ , $\text{C}_3\text{A}$	$\text{C}_2\text{S}$ , $\text{C}_3\text{A}$ , $\text{C}_3\text{S}$
13	$\text{C}_2\text{S} - \text{P}$	Р, $\text{C}_2\text{S}$ , А, Г, П	Р, $\text{C}_2\text{S}$ , Г, П	Р, $\text{C}_2\text{S}$ , Г
18	$\text{C}_2\text{S} - \text{Г}$	Г, $\text{C}_2\text{S}$ , А	Г, $\text{C}_2\text{S}$	Г, $\text{C}_2\text{S}$
23	$\text{C}_2\text{S} - \text{Г}$	$\text{C}_2\text{S}$ , Г, А	$\text{C}_2\text{S}$ , Г	$\text{C}_2\text{S}$ , Г, $\text{C}_3\text{S}$
22	$\text{C}_2\text{S}$	$\text{C}_2\text{S}$ , Г, А, $\text{C}_3\text{A}$	$\text{C}_2\text{S}$ , $\text{C}_3\text{S}$ , $\text{C}_3\text{A}$ , Г	$\text{C}_2\text{S}$ , $\text{C}_3\text{S}$ , $\text{C}_3\text{A}$
22.1	$\text{C}_2\text{S} - \text{C}_3\text{S}$	$\text{C}_2\text{S}$ , Г, А, $\text{C}_3\text{A}$	$\text{C}_2\text{S}$ , $\text{C}_3\text{A}$ , $\text{C}_3\text{S}$	$\text{C}_2\text{S}$ , $\text{C}_3\text{S}$ , $\text{C}_3\text{A}$
21.4	$\text{C}_3\text{S}$	$\text{C}_2\text{S}$ , $\text{C}_3\text{A}$ , $\text{C}_3\text{S}$ , М	$\text{C}_2\text{S}$ , $\text{C}_3\text{S}$ , $\text{C}_3\text{A}$	$\text{C}_3\text{S}$ , $\text{C}_2\text{S}$ , $\text{C}_3\text{A}$
21	$\text{C}_3\text{S} - \text{CaO}$	$\text{C}_2\text{S}$ , $\text{C}_3\text{A}$ , $\text{C}_3\text{S}$ , Г	$\text{C}_2\text{S}$ , $\text{C}_3\text{A}$ , $\text{C}_3\text{S}$	$\text{C}_3\text{S}$ , $\text{C}_2\text{S}$ , $\text{C}_3\text{A}$
21.1	$\text{C}_3\text{S} - \text{CaO}$	$\text{C}_2\text{S}$ , $\text{C}_3\text{A}$ , Г, М	$\text{C}_2\text{S}$ , $\text{C}_3\text{A}$ , $\text{C}_3\text{S}$	$\text{C}_3\text{S}$ , $\text{C}_2\text{S}$ , $\text{C}_3\text{A}$

Примечание. Г – геленит; А – анортит; Р – ранкинит; П – псевдоволластонит; М – муллит;  $\text{C}_3\text{S} - 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $\text{C}_2\text{S} - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $\text{C}_3\text{A} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .



Видно, что при более низких температурах образуются промежуточные фазы, которые переходят в основные при более высоких температурах. Изучая изменение соотношения фаз клинкера в зависимости от температуры обжига и введения добавок, можно получить стоматологический цемент, который будет обеспечивать необходимые свойства.

**Заключение.** На основании системного исследования процессов твердофазового взаимодействия в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , а также модифицированной  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$  разработан стоматологический цемент для пломбирования корневых каналов зубов, обладающий свойствами на уровне лучших импортных аналогов.

Результаты термодинамического расчета и экспериментальные данные по изучению фазообразования методом РФА позволили выявить проявление метастабильного парагенезиса на стадии кристаллизации в динамических условиях. Это послужило основанием для разработки параметров структурно-управляемого синтеза стоматологического цемента.

Выпуск данного цемента расширит ассортимент отечественных стоматологических материалов, производимых в ОАО ГИАП, что позволит обеспечить импортозамещение.

### Литература

1. Леус, П. А. Микробный биофильм на зубах. Физиологическая роль и патогенное значение / П. А. Леус // Стоматологический журнал. – 2007. – № 2. – С. 100–111.

2. Николишин, А. К. Материалы для постоянного пломбирования (обтурации) корневых каналов / А. К. Николишин, С. И. Геранин // Материалы в стоматологии. – 2010. – № 1. – С. 60–61.

3. Atbaei, A. An in-vitro comparative study of sealing ability of pro root MTA in furcation perforations / A. Atbaei, S Sahebi // Journal of dentistry. – 2010. – № 10. – С. 280–285.

4. Торабиньяд, М. Клиническое применение МТА / М. Торабиньяд // Эндодонтия. – 2008. – № 3. – С. 42–44.

5. Костойя, М. Синтез и гидратация трехкальциевого силиката / М. Костойя, Ш. Бишнои // Цемент и его применение. – 2010. – № 5. – С. 18–22.

6. Гуань, Ц. Влияние фосфора на образование портландцементного клинкера с высоким содержанием алита / Ц. Гуань, Я. Чень // Цемент и его применение. – 2011. – № 1. – С. 144–149.

7. Куликов, Б. П. Получение клинкера с использованием минерализатора на основе фторсодержащих отходов / Б. П. Куликов, М. Д. Николаев // Цемент и его применение. – 2010. – № 2. – С. 102–105.

8. Цементы, бетоны, строительные растворы и сухие смеси. В 2 ч. Ч. 2 / Ю. А. Беленцов [и др.]; под ред. П. Г. Комохова. – СПб.: НПО «Профессионал», 2009. – 612 с.

9. Жариков, В. А. Основы физической геохимии / В. А. Жариков. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 654 с.

10. Потапова, Е. Н. Влияние природы цементного сырья на процессы структурообразования при обжиге клинкера / Е. Н. Потапова, Л. М. Сулименко // Цемент и его применение. – 2010. – № 1. – С. 182–186.

11. Зубехин, А. П. Химия твердофазовых реакций в теории клинкерообразования / А. П. Зубехин, С. П. Голованова // ALITIN-FORM международное аналитическое обозрение. – 2009. – № 4–5. – С. 26–30.

*Поступила 01.03.2012*



УДК 666.949:666.767

**Е. И. Румынская**, младший научный сотрудник  
(ГП «Институт жилища – НИПТИС им. Атаева С. С.»);  
**М. И. Кузьменков**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

### ПОЛУЧЕНИЕ ОГНЕЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СТАЛЬНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ НА ФОСФАТНОЙ СВЯЗКЕ

Представлена краткая характеристика средств огнезащиты стальных строительных конструкций. Дано обоснование перспективности использования фосфатных связок для получения огнезащитных покрытий. Разработан состав огнезащитного покрытия на основе фосфатного связующего холодного отверждения и изучены его свойства.

A brief description of fire protection for structural steel construction has been presented. The substantiation of the prospects of using phosphate cover for flame retardants have been made. The composition of flame retardant coatings based on cold cure phosphate binder have been developed. The composition of flame retardant coatings based on phosphate binder cold cure. The properties of flame retardants have been investigated.

**Введение.** Актуальность проблемы обусловлена существующими в Республике Беларусь тенденциями роста социальных и экономических потерь от пожаров. По данным [1], за последние 25 лет количество пожаров в стране утроилось, гибель людей возросла в 4 раза, а потери от этого достигли 1% ВВП.

Согласно статистике МЧС, в Республике Беларусь за 2011 г. произошло около 9 тыс. пожаров, в результате которых погибло свыше 1,2 тыс. человек, уничтожено 1,5 тыс. строений.

Одними из наименее пожарозащищенных строительных элементов являются стальные несущие конструкции. Для большинства сталей критическая температура принята равной 500°C, а после достижения ее происходят деформации строительных конструкций и практически мгновенное их разрушение [2].

Для огнезащиты стальных конструкций требуются материалы 1-й группы огнестойкости, способные обеспечивать при огневом воздействии до 1100°C их теплоизоляцию в течение 150 мин [3, 4].

Основными компонентами средств огнезащиты, обуславливающими их свойства, являются, безусловно, вяжущие вещества. Именно они создают покрытие, определяют его главные физико-химические и эксплуатационные свойства, т. е. обеспечивают его огнестойкость, адгезию к подложке, долговечность и др.

Для придания огнезащитным покрытиям 1-й группы огнестойкости вводят наполнители и модифицирующие добавки, которые препятствуют действию теплового потока на защищаемую конструкцию и сохраняют свои свойства при огневом воздействии.

Огнезащитные составы [5–7] содержат следующие виды ингредиентов:

– тугоплавкие компоненты, способные сохранять свои свойства при высоких температурах;

– вспучивающиеся или вспученные вещества, способные теплоизолировать конструкцию;

– компоненты, содержащие в своем составе химически связанную воду;

– антипирены: легкоплавкие соли борной, фосфорной и кремниевой кислот и/или вещества, при нагревании разлагающиеся с выделением газов, не поддерживающих горение.

При разложении антипиренов часть тепла расходуется на подавление эндотермического процесса, что повышает температуру воспламенения. Выделяющиеся при этом негорючие газы препятствуют распространению пламени.

В настоящее время в СНГ производятся и применяются различные виды огнезащитных материалов, отличающихся по степени огнестойкости. Их изготавливают на основе органических и неорганических вяжущих, наполнителей и модифицирующих добавок.

Вспучивающиеся покрытия на основе органических связующих [8, 9] технологичны, обладают высокими архитектурно-декоративными и техническими характеристиками. Однако они обеспечивают повышение предела огнестойкости конструкций только до 1 ч, а продукты горения таких покрытий токсичны и могут привести к массовому удушью людей в случае пожара. Покрытия демонстрируют недостаточно высокую стойкость к воздействию производственной атмосферы и повышенной влажности, в результате чего на поверхности стальной конструкции и под покрытием в течение длительной эксплуатации (более 3 лет) возникают и развиваются очаги коррозии, снижается адгезионная прочность, происходит отслоение и растрескивание покрытий, что ведет к снижению длительности огнезащиты.

К таким покрытиям относятся следующие материалы отечественных и зарубежных торговых

марок: Агнитерм М (Республика Беларусь), Агнитерм МР (Республика Беларусь), Синатерм 1 (Республика Беларусь), ГАРД (Республика Беларусь), Протерм СЕ (Россия), Феникс СТС (Россия), Феникс СТВ (Россия), Unitherm ADR (Германия), Tikra Termstop (Словения).

Огнезащитные смеси на жидком стекле (ОПВ-1, ОФП-МВ, ОПВ-180, ВПМ и др.) могут использоваться в помещениях с относительной влажностью не более 60%, что исключает их применение вне помещений. В то же время огнезащита многих технических сооружений снаружи еще более востребована, чем внутренняя защита. Кроме того, у них короткие сроки хранения, они менее технологичные, чем сухие смеси, хрупкие, характеризуются низкой адгезией, недостаточной климатической стабильностью и долговечностью. Со временем такие составы в затвердевшем состоянии покрываются пятнами (белесый налет) и трещинами, что ухудшает декоративные и эксплуатационные свойства обработанных поверхностей. Причиной этого является карбонизация – химическое взаимодействие составов с содержащимися в воздухе углекислым газом и другими агрессивными газами.

Огнезащитные средства на основе фосфатных связующих используются в качестве защитных покрытий по стали [10]. Огнезащитные средства на фосфатных связках [11], сохраняющих свои свойства и при воздействии температурных нагрузок до 1600°C, обладают пределами огнестойкости не менее 150 мин, водостойкие, что позволяет их использовать как для внутренних, так и для наружных работ. Составы на основе фосфатных связующих нашли широкое промышленное применение за рубежом, особенно в таких странах, как США, Китай, Япония, что подтверждается многочисленными патентами и публикациями [12–15]. Кроме того, фосфатные соединения, в качестве антипиренов в промышленном масштабе используются во многих огнезащитных составах на основе органических связующих.

На основе вышеизложенного следует заключить, что в Республике Беларусь существует острая проблема огнезащиты металлоконструкций, и в то же время отсутствуют материалы отечественного производства с пределами огнестойкости 150 мин.

Исходя из вышеизложенного, целью исследования явилась разработка доступных и эффективных материалов 1-й группы огнестойкости для огнезащиты стальных конструкций и изучение их свойств.

**Основная часть.** Рассмотрев все основные виды связующих и средств огнезащиты на их основе, можно сделать вывод, что основными требо-

ваниями, предъявляемыми к огнезащитным составам 1-й группы огнестойкости, являются:

- способность сохранять свои свойства при температурном воздействии до 1100°C в течение не менее 150 мин;

- способность изолировать тепловой поток огневого воздействия, препятствовать разрушению защищаемого материала;

- долговечность;

- водостойкость;

- адгезия к стальным конструкциям;

- способность ингибировать коррозию стальных конструкций;

- отсутствие выделения токсичных веществ при огневом воздействии.

Всем требованиям в наибольшей мере соответствуют огнезащитные составы на фосфатных связующих. Данные типы связующих обеспечивают наибольшие пределы огнестойкости, так как они являются в большинстве своем тугоплавкими соединениями, не разрушаются под действием теплового потока, сохраняют свою структуру и свойства при требуемом термическом воздействии.

Для использования в огнезащитных составах наиболее подходящими являются мономерные фосфаты. Это объясняется тем, что исходный мономерный анион, входящий в состав кислой соли (ортофосфат), при повышении температуры способен к поликонденсации. При температуре 150–170°C вследствие реакции поликонденсации выделяется химически связанная вода, в результате чего образуется димер (пирофосфат). Процесс дегидратации является эндотермическим, что снижает теплоту горения при пожаре. Выделяющиеся пары воды блокируют доступ теплового потока к конструкции и кислорода к очагу горения. Выделение химически связанной воды продолжается до температуры 450°C, при которой образуются метафосфаты (полифосфаты). Кроме того, еще одним достоинством мономерного аниона является тот факт, что мономер, входящий в состав кислой соли, будет проявлять адгезионные свойства. Причем адгезия будет обусловлена химическим взаимодействием кислой соли с поверхностной пленкой оксида железа на поверхности стальных строительных конструкций.

В качестве катиона в фосфатных связующих можно использовать металлы (такие как натрий, кальций, магний, алюминий), катионы которых при взаимодействии с фосфатами проявляют в какой-то мере сходные свойства, или аммонийную соль. Фосфаты аммония в данном случае использовать предпочтительней, так как катион аммония при воздействии высоких тем-

ператур сам способен разлагаться с выделением газообразных продуктов (аммиак), не поддерживающих горение, и таким образом вносить свой вклад в блокирование очагов горения. К тому же при дальнейшем температурном воздействии разложение аммиака на азот и водород идет с затратами энергии, что также снижает температуру пожара.

Резюмируя все вышеизложенное, а также принимая в расчет и экономический фактор, можно заключить, что сырьевым компонентом может быть аммофос, состоящий в основном из дигидрофосфата аммония, при небольшом содержании гидрофосфата аммония.

Однако применение аммофоса не получило широкого распространения для огнезащиты стальных строительных конструкций по причине того, что фосфаты аммония не устойчивы к климатическим воздействиям, не влагостойки, а их отверждение происходит при термообработке.

Для придания огнезащитному составу способности отверждаться на холоду производилось введение в базовый состав магнийсодержащего соединения. Однако сроки схватывания магнийфосфатных связующих составляют 1–2 мин даже с использованием замедлителя (5–10% по массе). Введение большого количества замедлителя является технически и экономически нецелесообразным.

Учитывая это обстоятельство, разработку огнезащитного состава вели на основе магнийхромфосфатной связки, так как она обладает большими сроками схватывания и, кроме того, лучшими антикоррозионными свойствами для стальных конструкций. При получении таких связок в качестве нейтрализующего агента фосфорной кислоты может быть использован вторичный огнеупор (переклазохромитовый, хромитопереклазовый и др.) [16]. Следует отметить, что система  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  не изучена, сведений о характере кристаллизационных процессов, лежащих в основе тверде-

ния этой композиции, в литературе не обнаружено. Проведение исследований процесса фазообразования в вышеуказанной системе в неравновесных условиях представляет научный интерес. Результаты позволят управлять процессом получения связующего и внесут определенный вклад в химию и технологию фосфатных материалов.

Исходя из вышеизложенного, разработку огнезащитного состава проводили на основе отработанного переклазохромитового огнеупора, аммофоса и вермикулита.

Для увеличения адгезии покрытия к стальным конструкциям и повышения «технологичности» процесса его нанесения были использованы полимерные добавки – редиспергируемый полимерный порошок и эфиры целлюлозы. Для регулирования рабочего времени, т. е. времени схватывания и твердения, в композицию вводили борную кислоту.

Оптимизацию состава огнезащитного покрытия производили путем изменения содержания указанных компонентов в следующих пределах: связующее – 50–60 мас. %, отвердитель связующего – 40–50 мас. %. Содержание вермикулита варьировалось от 5 до 30 мас. %, содержание борной кислоты – 3–7 мас. %, полимерных добавок – 0,2–4,0 мас. % от связующего. Результаты исследований представлены на рис. 1–4.

В результате исследований установлено, что при температурах 300 и 900°C наблюдается снижение показателей адгезии и прочности при сжатии, что связано со структурными и фазовыми превращениями, происходящими в композиции.

По мнению авторов [17], при температуре примерно 300°C происходит образование магнийаммонийного ортофосфата  $\text{MgNH}_4(\text{PO}_4)_3$  и MgO, а при 900°C регистрируется рентгенографически образование ортофосфата  $\beta\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ , что объясняет полученные результаты.

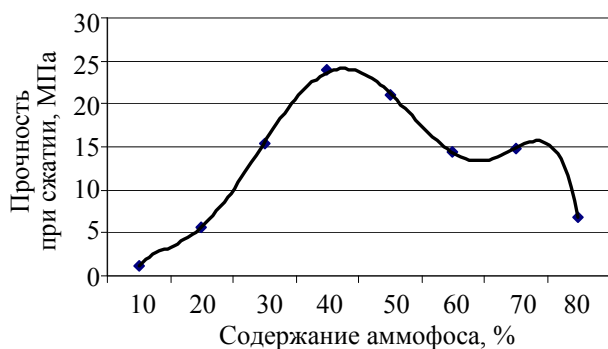


Рис. 1. Зависимость прочности при сжатии огнезащитной композиции от содержания аммофоса

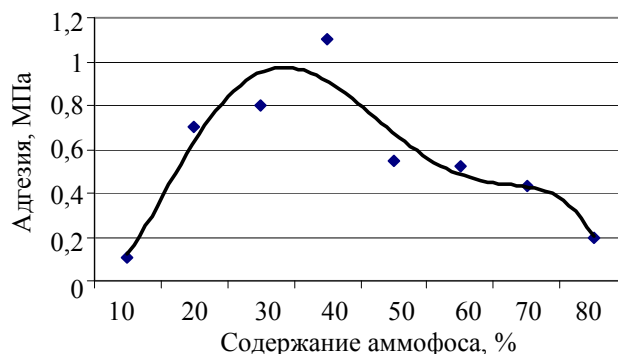


Рис. 2. Влияние количества аммофоса на адгезию огнезащитной композиции

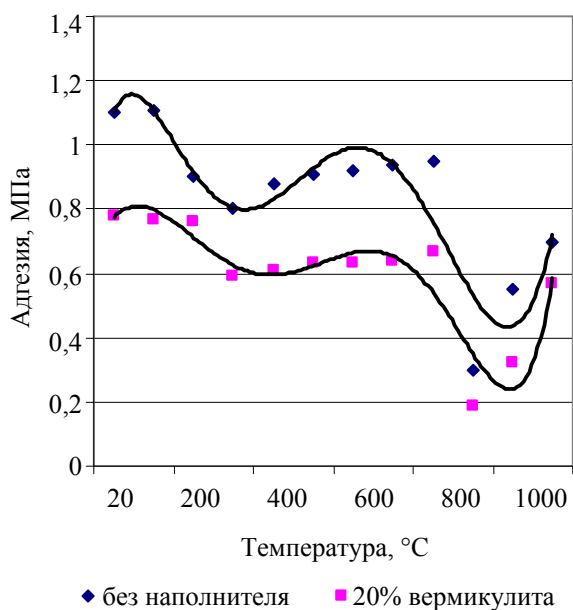


Рис. 3. Зависимость адгезии огнезащитной композиции от температуры

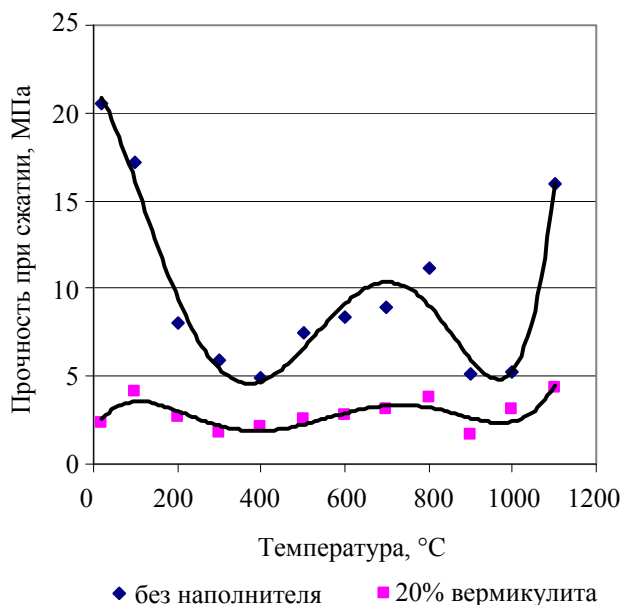


Рис. 4. Влияние температуры на прочность при сжатии огнезащитной композиции

В результате исследовательских работ установлено, что при толщине нанесенного слоя разработанного покрытия до 5 см и расходе 5–15 кг/м<sup>2</sup> предел огнестойкости стальной конструкции составляет не менее 150 мин, что дает основание рекомендовать покрытие для применения снаружи зданий и сооружений.

Результаты дальнейших исследований огнезащитных покрытий для стальных конструкций на фосфатной связке будут представлены в следующих публикациях.

**Заключение.** Разработан состав огнезащитного покрытия, включающий: молотый переклазохромитовый огнеупор, аммофос, борную кислоту, редиспергируемый полимерный порошок и эфиры целлюлозы. Изучены его показатели эксплуатационных свойств. Предварительные экономические расчеты стоимости покрытий на фосфатной связке показали, что по сравнению с составами на жидком стекле они дешевле в 5–10 раз, а по сравнению с вспучивающимися органическими огнезащитными составами – в 30 раз. Разработанные материалы являются эффективными и доступными и могут быть использованы в строительном комплексе страны.

#### Литература

1. Полева, И. И. Огнестойкость изгибаемых железобетонных конструкций из высокопрочного бетона: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.01 / И. И. Полева; БНТУ. – Минск, 2004. – 23 с.

2. Пожарная безопасность строительства: Г. И. Касперов [и др.]. – Минск: КИИ МЧС Республики Беларусь, 2007. – 266 с.

3. Нормы пожарной безопасности Республики Беларусь. Огнезащитные средства для стальных конструкций. Общие требования. Методы определения огнезащитной эффективности: НПБ 12-2000. – Введ. 01.03.2000. – Минск: КИИ МЧС Республики Беларусь, 2000. – 9 с.

4. Нормы пожарной безопасности Республики Беларусь. Огнезащитные составы для стальных конструкций. Общие требования. Метод определения огнезащитной эффективности: НПБ 236-97. – Введ. 01.06.1997. – Минск: КИИ МЧС Республики Беларусь, 1997. – 8 с.

5. Страхов, В. Огнезащита строительных конструкций: современные средства и методы оптимального проектирования / В. Страхов, А. Гаращенко // Строительные материалы. – 2002. – № 6. – С. 2–5.

6. Филимонов, В. П. Тенденция развития рынка материалов для пассивной огнезащиты / В. П. Филимонов // Пожаровзрывобезопасность. – 2003. – № 4. – С. 49–55.

7. Новые огнезащитные покрытия / Н. М. Иванова [и др.] // Строительные материалы. – 1998. – № 12. – С. 12.

8. Гузий, С. Г. Способность огнезащитных геоцементных покрытий к вспучиванию после искусственного старения / С. Г. Гузий // СтройПРОФИль. – 2010. – № 2. – С. 14–16.

9. Огнезащитная композиция для гибких элементов конструкций: пат. 2084476 Россий-

ская Федерация, МПК C08L027/18 C08K013/02 C09K021/14 / А. Я. Сарган, Ю. П. Богданова, В. Е. Грушко, В. И. Пашинин, И. А. Смирнова. – № 94017174/04; заявл. 20.07.1997; опубл. 10.03.1998.

10. Kalleder, Axel. Non-flammable materials by nanotechnology / Axel Kalleder // Proceedings of Conference "Fire Retardant Coatings III". – Berlin: Vincentz. – P. 77–85.

11. Судакас, Л. Г. Фосфатные вяжущие системы / Л. Г. Судакас. – СПб.: РИА «Квинтет», 2008. – 260 с.

12. Yang, Q. Characteristic and durability test of magnesium phosphate cement-based material for rapid repair of concrete / Q. Yang, B. Zhu, X. Wu // Materials and Structures. – 2000. – Vol. 33. – P. 229–234.

13. Thai lam Phuong. The effect of fillers on the properties of inorganic phosphate cement (IPC): master dissertation in partial fulfillment

of the requirements for the Degree of Master of Science in Physical Land Resources / Thai lam Phuong. – Brussel: Universiteit Gent, 2004. – 106 p.

14. Ding, Zhu. High Early Strength Magnesium Phosphate Cement with Fly Ash / Zhu Ding, Li Zongjin // ACI Materials Journal. – 2005. – № 103. – P. 45–46.

15. Property Assessment of Magnesium Phosphate Cement / Fei Qiao [et al.] // Key Engineering Materials. – 2009. – Vol. 400–402. – P. 115–120.

16. Бычек, И. В. Технология получения фосфатного связующего и жаростойких бетонов холодного отверждения из хромсодержащих отходов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / И. В. Бычек. – Минск, 2004. – 21 с.

17. Констант, З. А. Фосфаты двухвалентных металлов / З. А. Констант, А. П. Диндуне. – Рига: Зинатне, 1987. – 371 с.

*Поступила 02.03.2012*

УДК 661.863/868

**И. Ю. Козловская**, аспирант (БГТУ);**В. Н. Марцуль**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ)**ВЫДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНА ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА  
КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ**

В статье представлены результаты работы по выделению лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти обработкой минеральными кислотами. Обоснованы методы получения соединений лантана в виде нерастворимых соединений (карбонатов и гидроксидов) из кислотных экстрактов. Приведены экспериментальные данные, характеризующие состав и свойства полученных осадков, позволяющие судить о возможности использования отработанного катализатора крекинга в качестве сырья для получения редкоземельных элементов.

The paper represents results of the selection of lanthanum from the spent catalyst of petroleum hydrocarbon cracking with mineral acids, gives science credence of methods of preparing compounds of lanthanum in the form of insoluble compounds (carbonates and hydroxides) from acid extracts. The experimental data characterize the composition and properties of the sediments and indicate the possibility of using of the spent catalyst of petroleum hydrocarbon cracking as a raw material for production of rare earth elements.

**Введение.** Соединения и материалы, содержащие редкоземельные элементы (РЗЭ), применяются в нефтехимии, стекольной и керамической промышленности, металлургии, в производстве электронных приборов. Рост потребления редкоземельных элементов идет опережающими темпами по сравнению с другими, что связано с развитием высокотехнологичных отраслей промышленности и появлением новых сфер их применения. По оценкам Industrial Mineral Company of Australia, спрос на редкоземельные оксиды к 2015 г. возрастет на 50% (по сравнению с 2010 г.) и достигнет 200 тыс. т в год [1].

Основным сырьем для получения РЗЭ являются минералы: бастнезит, монацит, лопарит (преобладают элементы цериевой группы), а также ксенотим, эвксенит (преобладают элементы иттриевой группы). Содержание РЗЭ в них изменяется в пределах от 3 до 75%\* (в пересчете на оксиды) [2]. В настоящее время разрабатываются в основном монацитовые и бастнезитовые месторождения. На практике используют кислотный и щелочной способы их переработки.

Технология получения РЗЭ – это многостадийный процесс, включающий разложение измельченного сырья растворами кислот или щелочей, отделение радиоактивных элементов (преимущественно тория и урана) и основной массы обычных примесей, разделение РЗЭ на группы, получение индивидуальных соединений РЗЭ и целевых продуктов [2].

Эти процессы являются энерго- и трудоемкими, требуют использования концентрированных кислот и щелочей, связаны с образованием

отходов пустой породы и радиоактивного концентрата.

Актуальным является поиск альтернативных источников РЗЭ, в качестве которых могут рассматриваться отходы производства (фосфогипс [4], шламы глиноземных производств [5], золошлаковые отходы [6]).

Однако получение из этого сырья продуктов высокой степени чистоты представляет сложную задачу по причине многокомпонентного состава и образования большого количества вторичных отходов.

Перспективным сырьем, возможность использования которого для получения соединений редкоземельных элементов мало изучена, является отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти. Содержание РЗЭ в нем выше, чем в отходах, перечисленных выше (таблица).

**Содержание редкоземельных элементов  
в отходах, используемых для их получения**

Отход	Содержание РЗЭ, %
Отработанный катализатор крекинга	1,7–2,0
Фосфогипс	0,3–0,6
Шламы глиноземных производств	Менее 0,1
Золошлаковые отходы	0,5–0,9

**Основная часть.** В отработанном катализаторе, который является объектом исследования, РЗЭ представлены лантаном, количество которого достигает до 2%.

Кроме относительно высокого содержания РЗЭ, отработанный катализатор характеризуется еще рядом особенностей: постоянным составом

\* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание.

вом, представленным небольшим числом элементов; ионы лантана входят в структуру катализатора по ионно-обменному механизму.

Ранее нами были изучены условия извлечения редкоземельных элементов из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти [7]. Установлено, что при использовании в качестве выщелачивающего агента азотной кислоты степень извлечения лантана составляет 85,0–99,9%, серной – 45–53%.

Целью работы является выделение из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти соединений лантана в виде концентратов, пригодных для дальнейшего применения.

Известны различные способы выделения РЗЭ из кислотных экстрактов: осаждение в виде труднорастворимых соединений (гидроксидов, карбонатов, фосфатов, фторидов), экстракция три-*n*-бутилфосфатом, избирательное окисление-восстановление, сорбция на ионно-обменном материале с последующим элюированием [2, 3].

Экстракционные методы разделения характеризуются многостадийностью, но позволяют получить продукты высокой степени чистоты. Ионно-обменный метод отличается низкой производительностью, необходимостью многократного повторения циклов сорбции-десорбции. Метод селективного окисления-восстановления используется только для выделения Се, Еu и Yb [2].

В работе выделение концентратов РЗЭ проводили из экстрактов (экстрагент – растворы серной и азотной кислот), полученных в условиях, описанных в [7]. В них лантан представлен соответствующими солями (нитрат, сульфат). Концентраты получали в виде твердой фазы (осадка) путем осаждения в виде гидроксидов и карбонатов. В качестве осадителя использовали соответственно раствор аммиака концентрацией 25% и насыщенный раствор карбоната натрия.

Выбор такого варианта разделения обусловлен простотой реализации, доступностью используемых реагентов, а также возможностью получения оксидов лантана при нагревании гидроксидов и карбонатов.

Для определения особенностей состава концентрата, обусловленных присутствием в катализаторе алюминия, кремния, микропримесей в условиях, аналогичных кислотному выщелачиванию и осаждению лантана в виде карбонатов и гидроксидов, обрабатывали  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ТУ 48-4-523-90 с содержанием основного вещества 99,9%). При этом получали растворы нитрата и сульфата лантана.

Состав осажденных концентратов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на сканирующем электронном микроскопе

JSM 5610 LV с системой химического анализа EDX JED 2201 JEOL. Идентификацию кристаллических фаз проводили с помощью рентгенофазового анализа на приборе D8 ADVANCE Bruker AXS. На приборе TGA Standard с программным обеспечением TGA V5.1A был выполнен термогравиметрический анализ образцов, получены дифференциальные термогравиметрические кривые, изучены тепловые эффекты реакций разложения осадков соединений лантана.

В концентратах, полученных осаждением из растворов аммиачной водой, соотношение  $\text{Al} : \text{La}$  составляет для азотнокислых растворов – 5,8 : 1, для сернокислых растворов – 12 : 1 (в отработанном катализаторе это соотношение равно 15,3 : 1).

Рентгенограммы осадков, полученных из азотнокислых растворов, показали наличие в них аморфной и кристаллической фаз. Сравнение рентгеновских дифрактограмм концентрата лантана, осажденного из отработанного катализатора, и гидроксида лантана, полученного из нитрата лантана (рис. 1), подтверждает наличие в осадке ионов алюминия.

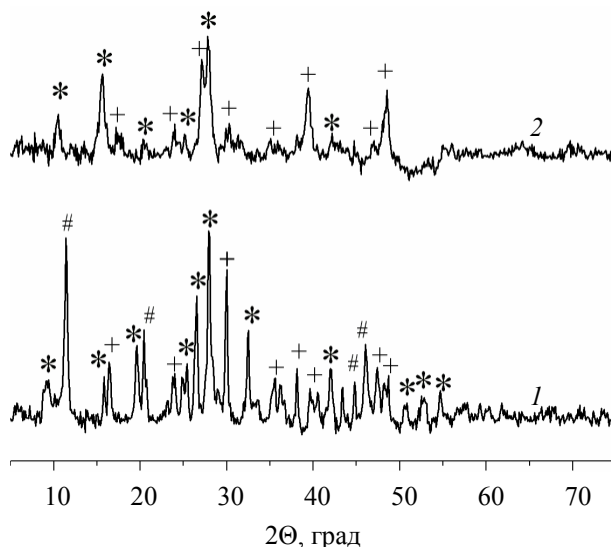


Рис. 1. Рентгенограммы осадков, полученных из кислотного концентрата отработанного катализатора (1) и нитрата лантана (2) при осаждении аммиачной водой:

\* – фаза  $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; + – фаза  $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ;  
# –  $\text{LaAl}(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$

Полученные при осаждении из азотнокислого экстракта отработанного катализатора кристаллические фазы имеют сложный состав. Они сформированы нитратом гидроксолантана  $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ , гидратом этой соли  $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а также гексагидратом гексанитроалюминия и лантана  $\text{LaAl}(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$ .

По известным данным [8], гидроксид лантана выделяется в виде аморфного, объемного



осадка при действии водного (газообразного) аммиака или щелочей на растворы солей гидроксид лантана в диапазоне pH = 7,28–8,16 ( $PR = 1 \cdot 10^{-19} - 0,9 \cdot 10^{-22}$ ). При осаждении из растворов нитратов и сульфатов осадки выделяются в виде средних солей, лишь при избытке гидроксильных групп происходит постепенный обмен анионов и переход в гидроксиды. Микроколичества РЗЭ сосаждаются вместе с гидроксидом алюминия (его осаждение происходит в диапазоне pH = 3,5–5,2).

Данные о составе концентрата, полученного из отработанного катализатора, согласуются с литературными. Образование сложной соли алюминия и лантана объясняется особенностями сырья, используемого для получения РЗЭ, и высоким содержанием алюминия в экстракте.

Кривые термогравиметрического анализа концентрата лантана, полученного при действии водного раствора аммиака (рис. 2), свидетельствуют о преобладании эндотермических процессов.

Значительная потеря массы образцов наблюдается в трех температурных диапазонах и связана с разложением основной соли и отщеплением воды (265–351°C), разложением  $LaAl(NO_3)_6(H_2O)_6$  (380–480°C) и гидроксид лантана (504–567°C).

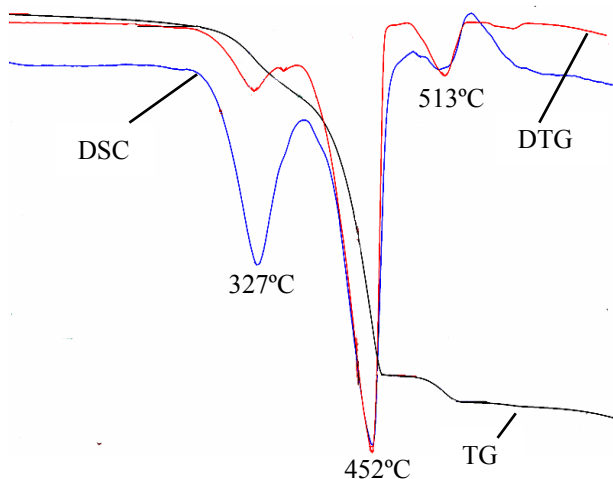


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа концентрата лантана (осаждение раствором аммиака)

При нагревании образца осадка, полученного из нитрата лантана, наибольшая потеря массы (7,3%) зафиксирована в диапазоне температур 515–567°C. Из этого можно сделать вывод, что разложение гидроксид лантана происходит в температурном интервале 500–570°C.

В концентратах, полученных осаждением из растворов насыщенным раствором карбоната натрия, отношение Al : La для азотнокислых

растворов составляет 3,20 : 1, для сернокислых растворов – 4,85 : 1.

Осадки, полученные из кислотных экстрактов, представляет собой аморфное вещество с включениями кристаллической фазы – восьми-водного карбоната лантана  $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ , что соответствует данным, приведенным в литературе [9], а также карбоната оксида лантана  $La_2O_2CO_3$ . Концентрат, осажденный из сульфата – гидратированный карбонат лантана (рис. 3).

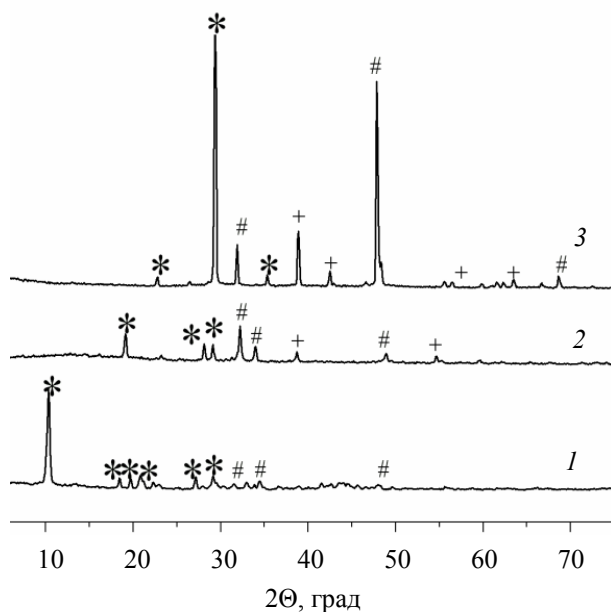


Рис. 3. Рентгенограммы осадков, полученных из сульфата лантана (1), сернокислого (2) и азотнокислого (3) концентратов отработанного катализатора при осаждении карбонатом натрия: \* – фаза  $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ ; # – фаза  $La_2O_2CO_3$ ; + – фаза примесей

Соединения такого состава со структурой типа лантанита образуют легкие РЗЭ, к которым относится и лантан, в температурном интервале 20–80°C. Полное осаждение лантана достигается при молярном соотношении  $CO_3^{2-} : La = 1,5$ . Необходимо избегать большого избытка осадителя и условий, способствующих гидролизу карбонатов (повышенных температур, длительного времени проведения процесса). В присутствии больших количеств алюминия степень осаждения карбонатов может изменяться в пределах 90–99% при повышении pH от 5 до 6 [9].

Кривые термогравиметрического анализа гидратированного карбоната лантана показывают, что потеря гидратной влаги происходит в интервале температур от 64 до 180°C, разложение карбоната лантана – 378–510°C.

Для концентрата, полученного из сульфата лантана, диапазоны температур уменьшения



массы совпадают с приведенным выше: разложение карбоната – 365–535°C, удаление воды – 56–200°C (рис. 4).

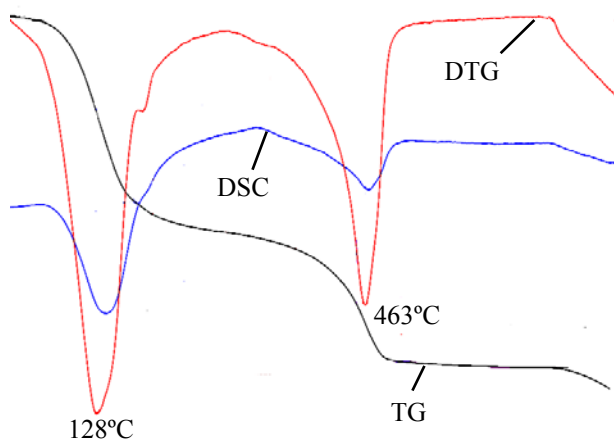


Рис. 4. Кривые термогравиметрического анализа концентрата лантана (осаждение раствором карбоната натрия)

**Заключение.** Установлена возможность получения концентратов РЗЭ из отработанного катализатора крекинга, содержание лантана в которых до 5 раз выше, чем в исходном отходе. Данные количественного и качественного состава осадков свидетельствуют о том, что более однородный концентрат можно получить при осаждении лантана в виде карбоната (в сравнении с гидроксидом).

#### Литература

1. Косынкин, В. Д. Возрождение российского производства редкоземельных металлов – важнейшая задача отечественной экономики / В. Д. Косынкин // Пленарный доклад на III Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» [Электронный ресурс]. – 2010. – Режим доступа: <http://www.ntsр.info/nor/structure/sections/atom/3101.htm>. – Дата доступа: 29.02.2012.

2. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: в 3 кн: учеб. для вузов / С. С. Коровин [и др.]; под ред. С. С. Коровина. – М.: МИСИС, 1996. – Кн. 1. – 376 с.

3. Зеликман, А. Н. Металлургия редких металлов: учеб. пособие / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. – М.: Metallurgy, 1991. – 432 с.

4. Зык, В. В. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса / В. В. Зык // Природные ресурсы. – 2001. – № 1. – С. 43–49.

5. Способ извлечения алюминия, кальция и редкоземельных металлов из красных шламов глиноземных производств: пат. 2034066 РФ, МПК 6 С 22 В 21/00, 26/20, 59/00, С 01 F 7/02 / П. В. Комаров, В. К. Молотилкин, М. С. Поляков, А. Ю. Шильников; заявитель производственно-коммерческая фирма «ТНП-Индастри». – № 92010983/02; заявл. 01.12.92; опубл. 30.04.95 // Бюл. – 1995. – № 12.

6. Способ извлечения редкоземельных металлов и иттрия из углей и золошлаковых отходов от их сжигания: пат. 2293134 РФ, МПК С 22 В 59/00, С 22 В 3/06, С 22 В 3/26 / В. И. Кузьмин, Г. Л. Пашков, Н. В. Карцева, С. С. Охлопков, В. Р. Кычкин, А. М. Сулейманов; заявитель ИХХТ СО РАН, ОАО «Ниже-Ленское». – № 200511610/02; заявл. 26.05.2005; опубл. 10.02.2007 // Бюл. – 2007. – № 4.

7. Козловская, И. Ю. Кислотное выщелачивание редкоземельных элементов из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти / И. Ю. Козловская, В. Н. Марцунь // Труды БГТУ. – 2011. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 75–78.

8. Рябчиков, Д. И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д. И. Рябчиков, В. А. Рябухин. – М.: Наука, 1966. – 455 с.

9. Химия и технология редких и рассеянных элементов: в 2 ч.: учеб. для вузов / К. А. Большаков [и др.]; под ред. К. А. Большакова. – М.: Высш. шк., 1976. – Ч. 1. – 368 с.

Поступила 01.03.2012

УДК 628.162

**В. И. Романовский**, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ);  
**Н. А. Андреева**, студентка (БГТУ)

### ОЧИСТКА ПРОМЫВНЫХ ВОД СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ

Представлены результаты по использованию отходов водоподготовки – отработанных ионитов КУ-2-8 и АВ-17-8 в качестве коагулянта для очистки промывных вод станций обезжелезивания. В работе определена оптимальная доза предлагаемых коагулянтов, степень осветления промывных вод, остаточная концентрация железа в промывной воде после 2 ч отстаивания, установлено удельное сопротивление фильтрованию получаемого осадка, предложено его использование в технологии изготовления керамических изделий.

Results on use of a waste water preparation – used-up ionites КУ-2-8 and АВ-17-8 in quality of coagulants for clearing of washing waters of iron removal stations are presented. In work the optimum dose offered coagulants is defined, degree of clarification of washing waters, residual concentration of iron in washing water after 2 hours of upholding, specific resistance to filtering of a received deposit is defined, the direction of its use in manufacturing techniques of ceramics is offered.

**Введение.** Для хозяйственно-питьевого водоснабжения населения Республики Беларусь в основном используется вода подземных источников. В подземной воде республики наблюдается повышенное содержание железа (до 20 мг/л), а также других соединений, которые ухудшают ее показатели и свойства [1]. Технические нормативно-правовые акты Республики Беларусь регламентируют содержание железа в питьевой воде не более 0,3 мг/л [2].

В Республике Беларусь наиболее распространенным методом обезжелезивания воды является фильтрование через зернистую загрузку с предварительной глубокой либо упрощенной аэрацией [3]. Регенерация фильтров осуществляется водовоздушной либо водяной промывкой [4]. Доля воды, расходуемой для промывки, может достигать до 10% от общего расхода очищаемой воды [5]. Промывные воды, образующиеся в процессе регенерации, характеризуются высоким содержанием железа, концентрация которого достигает 300 мг/л [6].

По истечении рекомендуемого времени отстаивания в статических условиях концентрация железа в промывной воде велика. Остаточное содержание железа при этом составляет до 35 мг/л, дальнейшее снижение концентрации железа замедляется. Количество осадка влажностью 98–99%, образующегося после двухчасового отстаивания, достигает 3–5% объема промывных вод [5].

Сегодня промывные воды станций обезжелезивания, как у нас в стране, так и за рубежом, в большинстве случаев сбрасываются в водные объекты либо на городские канализационные очистные сооружения. Этот способ применяется как после предварительного отстаивания промывных вод, так и без него. Однако при этом способе происходит значительное загрязнение почвы, поверхностных и подземных вод.

Следует отметить, что безотходным и эффективным является метод обезжелезивания воды в пласте при использовании метода «Веридокс» [7]. Однако в настоящее время лишь на некоторых водозаборах Республики Беларусь внедрена данная технология.

Таким образом, для повышения эффективности работы сооружений повторного использования промывных вод станций обезжелезивания необходимо принять меры по совершенствованию технологического режима работы с помощью перспективных методов осветления промывных вод.

Анализ информации, приведенной в литературе, и современного положения дел на станциях обезжелезивания свидетельствует об актуальности и целесообразности создания высокоэффективных технологий обработки промывных вод и использования железосодержащего осадка. Это позволит сократить расходы воды на собственные нужды станции, снизить себестоимость водоподготовки, предотвратить воздействие на окружающую среду, уменьшить забор подземных вод.

Цель выполняемых исследований – определить эффективность очистки промывных вод станций обезжелезивания с использованием в качестве коагулянта отработанных ионообменных смол АВ-17 и КУ-2 [8], образующихся в процессе водоподготовки.

В работе [8] установлено, что с повышением степени дисперсности изменяется распределение функциональных групп, расположенных на поверхности и в объеме зерна отработанного ионита, в сторону увеличения их концентрации на поверхности. Измельченный до определенной степени дисперсности ионит проявляет свойства, близкие к свойствам полимерных флокулянтов.

В соответствии с поставленной целью решалась задача исследования процесса интенсификации

фикации очистки промывных вод станций обезжелезивания с использованием в качестве коагулянта отходов отработанных ионообменных смол и свойств образующихся осадков.

Для решения поставленных задач в качестве объектов исследования применялись высококонцентрированные железосодержащие промывные воды станций обезжелезивания.

**Методика проведения исследований.** Вода промывки фильтров станции обезжелезивания (станция обезжелезивания Березовской ГРЭС) использовалась с усредненной концентрацией 200 мг/л в пересчете на железо (усредненная концентрация железа в промывных водах [9]).

При выполнении экспериментальных исследований применялись титриметрический и фотокolorиметрический анализ, метод микроэлектрофореза, микрофотографирование, элементный анализ методом рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектроскопии и др.

**Результаты исследований.** Для обоснования выбора коагулянта необходимо знать величину его электрокинетического потенциала (дзета-потенциала), а также коллоидных частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в промывных водах станций обезжелезивания.

Дзета-потенциал коллоидных частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , определенный методом электрофореза, составляет  $-40,45$  мВ, что обуславливает агрегативную устойчивость системы и возникновение межмолекулярных сил отталкивания частиц. Заряд коллоидных частиц можно снизить до нуля или очень малых значений путем обработки воды различными коагулянтами, которые нарушают агрегативную устойчивость примесей, либо образуют вследствие гидролиза коллоиды, на которых сорбируются примеси [10].

В работе исследовали реагентную очистку промывных вод станций обезжелезивания с использованием в качестве коагулянта отходов отработанных ионитов АВ-17-8 и КУ-2-8. Значение дзета-потенциала для предварительно измельченного катионита достигает  $-47,8$  мВ, а для анионита  $+96,3$  мВ [8]. Противоположно заряженные дисперсные частицы измельченных ионитов в результате гетерокоагуляции образуют комплекс [9]. Поэтому представляет интерес применение в качестве коагулянта гетерокоагуляционного комплекса, для получения которого использовались измельченные иониты АВ-17-8 и КУ-2-8. Для сравнения эффективности выбранных коагулянтов были взяты результаты исследований применения сульфата алюминия, коагулянта «Аква-Аурат – 30» и коагулирования сульфатом алюминия в присутствии фосфатов [9].

Коллоидные частицы катионита, комплекса анионит – катионит в определенном соотношении и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  имеют знак заряда одинаковый с

коллоидными примесями  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Коагуляция соединений железа при введении перечисленных коагулянтов будет происходить вследствие фиксации (закрепления) соединений железа на сорбционной поверхности коллоидной частицы коагулянта, а не из-за сил межмолекулярного взаимодействия. Однако для более эффективного удаления соединений железа из промывных вод потребуются более высокие дозы перечисленных коагулянтов, что вызовет перезарядку зелей и в итоге их взаимную коагуляцию.

В качестве коагулянта были использованы предварительно измельченные отходы отработанных ионообменных смол, с содержанием частиц медианым диаметром 10 мкм не менее 60%:

- коагулянт № 1 – катионит;
- коагулянт № 2 – катионит и анионит (соотношение 4 : 1);
- коагулянт № 3 – катионит и анионит (соотношение 2 : 1);
- коагулянт № 4 – катионит и анионит (соотношение 1 : 1);
- коагулянт № 5 – катионит и анионит (соотношение 1 : 2);
- коагулянт № 6 – катионит и анионит (соотношение 1 : 4);
- коагулянт № 7 – анионит.

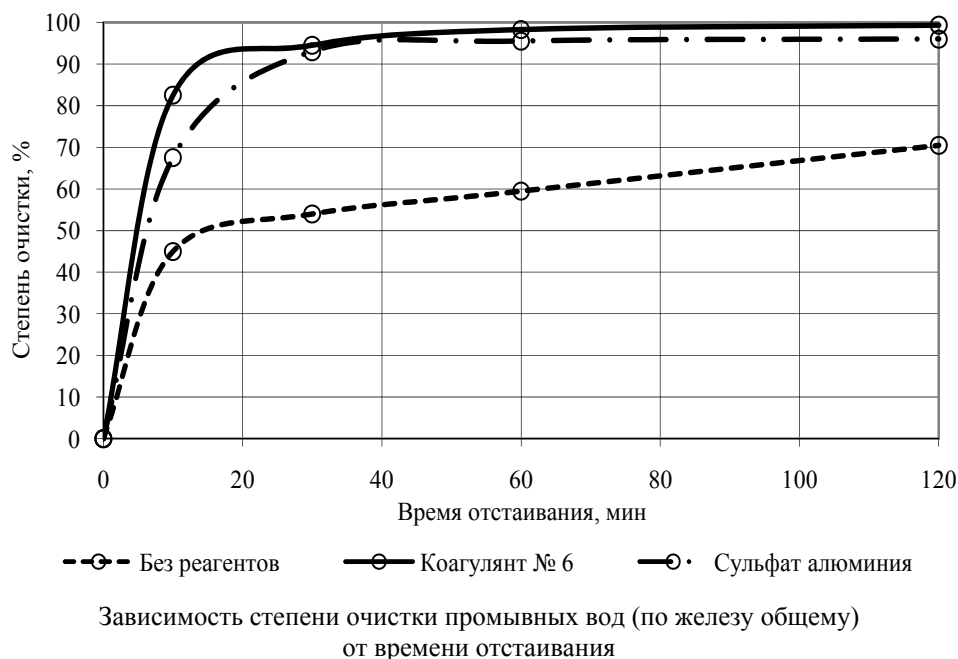
Доза коагулянта составляла 1, 2,5 и 5 г/л. Исследуемое время отстаивания – 10, 30, 60 и 120 мин.

Известно, что гравитационное осаждение взвешенных частиц завершается практически после 1,5–2,0 ч, а большая часть взвеси выпадает в осадок за 15–40 мин отстаивания [9]. При безреагентном осаждении взвешенных веществ и соединений железа в промывных водах в течение 2 ч эффект осветления составил 64,2%. Наилучший эффект реагентного осветления на протяжении 2 ч был достигнут с использованием следующих доз коагулянтов:

- 1) коагулянт № 1 – 5,0 г/л – 64,4%;
- 2) коагулянт № 2 – 1,0 г/л – 65,2%;
- 3) коагулянт № 3 – 1,0 г/л – 69,6%;
- 4) коагулянт № 4 – 1,0 г/л – 86,5%;
- 5) коагулянт № 5 – 1,0 г/л – 93,2%;
- 6) коагулянт № 6 – 1,0 г/л – 99,3%;
- 7) коагулянт № 7 – 1,0 г/л – 78,6%.

Невысокая степень очистки по взвешенным веществам объясняется остаточным содержанием взвешенных частиц измельченных ионитов с размерами частиц менее 5 мкм, так как силы диффузии в данном случае преобладают над силами тяжести.

Остаточная концентрация железа общего в осветленном слое жидкости по истечении 2 ч отстаивания составила: для коагулянта № 1 – 35,2 мг/л; № 2 – 23,4 мг/л; № 3 – 14,6 мг/л; № 4 – 3,7 мг/л; № 5 – 2,2 мг/л; № 6 – 1,3 мг/л; № 7 – 5,6 мг/л.



#### Зависимость содержания железа в промывной воде от продолжительности отстаивания, мг/л

Коагулянт	Продолжительность отстаивания, мин				
	0	10	30	60	120
Без добавления реагентов	200	110	95	81	59
Исследуемые:					
Коагулянт № 1, 5 г/л	200	101	65	52	35,2
Коагулянт № 2, 1 г/л	200	88	49	31	23,4
Коагулянт № 3, 1 г/л	200	76	37	20	14,6
Коагулянт № 4, 1 г/л	200	58	18	5	3,7
Коагулянт № 5, 1 г/л	200	49	16	4,5	2,2
Коагулянт № 6, 1 г/л	200	35	11	3,4	1,3
Коагулянт № 7, 1 г/л	200	66	20	9	5,6
В качестве сравнения [9]:					
Сульфат алюминия, 100 мг/л	200	65	14	9	8
Коагулянт «Аква-Аурат – 30», 50 мг/л	200	78	21	5	2,9
Фосфат натрия и сульфат алюминия, по 100 мг/л	200	74	19	10	0,9

На рисунке представлена зависимость степени очистки промывных вод (по железу общему) от времени отстаивания по лучшим результатам таблицы.

Наилучший результат в течение 2 ч отстаивания наблюдается при использовании коагулянта № 6 расходом 1 г/л. Остаточная концентрация железа составила 1,3 мг/л, эффект очистки при этом достиг 99,35%. Дальнейшее снижение концентрации железа резко замедляется.

Следует отметить, что после фильтрования концентрация железа общего в воде значительно уменьшается: при использовании коагулянта «Аква-Аурат – 30» до 0,1 мг/л. Следовательно, можно предположить и снижение концентраций до нормативных при фильтрации очищенной воды с использованием отработанных ионов.

Важной задачей при обработке промывных вод станций обезжелезивания является не только осаждение соединений железа, но и обезвоживание и утилизация образующихся осадков. При использовании традиционных сооружений по очистке промывных вод количество осадка достигает 5% объема промывных вод [6].

Железосодержащий осадок представляет собой массу с влажностью около 60%. Элементный анализ осадков обезжелезивания (мас. % на сухое вещество): С – 4,65; О – 32,01; Mg – 0,48; Al – 0,60; Si – 2,79; P – 2,16; Ca – 9,04; Mn – 2,05; Fe – 45,80.

Удельное сопротивление осадка, образующегося при безреагентном осветлении промывных вод станций обезжелезивания, составило  $27,6 \cdot 10^{10}$  см/г, а при использовании сульфата алюминия –  $33,4 \cdot 10^{10}$  см/г, сульфата алюминия

в присутствии фосфатов –  $14,0 \cdot 10^{10}$  см/г, коагулянта «Аква-Аурат – 30» –  $35,0 \cdot 10^{10}$  см/г. Для осадка, образующегося при использовании коагулянта № 6 (катионит : анионит = 1 : 4), удельное сопротивление фильтрованию равно  $6,8 \cdot 10^9$  см/г, т. е. в 41 раз ниже.

**Заключение.** Для интенсификации процесса очистки промывных вод станций обезжелезивания опробованы реагенты, приготовленные из отходов водоподготовки – отработанных ионообменных смол.

В результате проведенных экспериментов выявлено, что при обработке промывных вод реагентом, приготовленным из отработанных катионитов и анионитов в соотношении 1 : 4, эффект очистки составляет 99,35%.

В настоящий момент продолжается работа по подбору оптимальной дозы реагентов, порядку ввода реагентов в обрабатываемую промывную воду, определению основных свойств образующихся осадков.

Образующийся обезвоженный осадок промывных вод станций обезжелезивания целесообразно использовать в технологии изготовления керамических изделий в качестве железосодержащего пигмента. Элементный состав воздушно-сухого осадка, образующегося при использовании коагулянта № 6 (мас. %): углерод – 26,8; кислород – 21,0; магний – 0,2; алюминий – 0,3; кремний – 1,4; фосфор – 1,1; кальций – 4,5; марганец – 1,0; железо – 22,9. Влажность равна 20,8%.

Размер частиц осадка составляет менее 500 мкм.

Экспериментально показано (ОАО «Керамика», г. Витебск), что использование осадка станции обезжелезивания, осажденного отработанными ионообменными смолами, дает более интенсивную темную окраску черепка, чем отдельно используемый осадок станции обезжелезивания. Наличие выгорающего компонента – ионообменных смол многофункционально. При обжиге продуктов выделяется дополнительное количество тепла, что приводит к более равномерному обжигу и снижению температуры обработки (экономия энергии).

## Литература

1. Состояние природной среды Беларуси. Экологический бюллетень, 2009 / под общ. ред. В. Ф. Логинова. – Минск: Минприроды, 2010. – 394 с.
2. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества: СанПиН 10-124 РБ 99. – Введ. 26.11.06. – Минск: Министерство здравоохранения Республики Беларусь, 2006. – 112 с.
3. Николадзе, Г. И. Технология очистки природных вод: учеб. для вузов / Г. И. Николадзе. – М.: Высш. шк., 1987. – 497 с.
4. Николадзе, Г. И. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения / Г. И. Николадзе, Д. М. Минц, А. А. Кастальский. – М.: Высш. шк., 1984. – 368 с.
5. Любарский, В. М. Осадки природных вод и методы их обработки / В. М. Любарский. – М.: Стройиздат, 1980. – 128 с.
6. Житенев, Б. Н. Проблемы повторного использования промывных вод станций обезжелезивания воды / Б. Н. Житенев, Л. Е. Шеина // Вестник БГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и экология. – 2002. – № 2 (14). – С. 31–32.
7. Станкевич, Р. А. Обезжелезивание подземных вод в водоносном пласте: предпосылки и методы / Р. А. Станкевич // Вода. – 2001. – № 10. – С. 22–23.
8. Романовский, В. И. Термохимическая и механохимическая переработка отходов сетчатых полимеров: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.36 – Геоэкология; 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов / В. И. Романовский. – Минск, 2008. – 178 л.
9. Науменко, Л. Е. Технология очистки промывных вод станций обезжелезивания коагулированием в присутствии фосфатов: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.04 – Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов / Л. Е. Науменко. – Минск, 2009. – 190 л.
10. Бабенков, Е. Д. Очистка воды коагулянтами / Е. Д. Бабенков. – М.: Наука, 1977. – 356 с.

Поступила 03.03.2012

УДК 504.064.47:621.357.7

**В. Н. Марцуль**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);  
**О. С. Залыгина**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**Л. А. Шибка**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);  
**А. В. Лихачева**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**В. И. Романовский**, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ)

### НЕКОТОРЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В работе рассмотрены различные направления использования отходов гальванического производства. В результате их анализа и экспериментальных данных сделан вывод о невозможности применения осадков сточных вод гальванического производства в качестве добавки при получении бетонных смесей вследствие их экологической опасности. Однако данные осадки сточных вод могут использоваться в производстве керамического кирпича и цветной глазури при условии обязательного экологического контроля готовой продукции. Предпочтительным является использование рассматриваемого отхода для цветных глазурных покрытий, так как при этом возможна замена пигментов на отход производства. Также перспективно извлечение из осадков сточных вод гальванического производства содержащихся в них металлов. Реализация названных направлений позволит превратить данные отходы в ценное вторичное сырье, расширить сырьевую базу промышленности, снизить негативное воздействие на окружающую среду.

In work various directions of use of a waste of galvanic manufacture are considered. As a result of their analysis and experimental data the conclusion is drawn on impossibility application of deposits sewage galvanic manufacture as the additive at reception of concrete mixes owing to their ecological danger. However the given deposits of sewage can be used in manufacture of a ceramic brick and colour glaze under condition of the obligatory ecological control of finished goods. Use of a considered withdrawal for colour glaze coverings since replacement of pigments by a manufacture withdrawal is thus possible is preferable. Also extraction from deposits of sewage galvanic manufacture metals containing in them is perspective. Realisation of the named directions will allow to transform the given waste into valuable secondary raw materials, to expand an industry raw-material base, to lower negative influence on environment.

**Введение.** В настоящее время в Республике Беларусь образуется около 30 млн. т отходов производства, причем уровень их использования остается невысоким – около 40% [1]. Наибольшую трудность представляет переработка опасных отходов, имеющих сложный химический состав, к которым относятся отходы гальванического производства. Законом Республики Беларусь «Об обращении с отходами» устанавливается приоритетность использования отходов по отношению к их обезвреживанию или захоронению. Поэтому целью данной работы является поиск наиболее рациональных направлений использования отходов гальванического производства.

**Основная часть.** Отходы гальванического производства условно можно разделить в зависимости от источников образования и от предполагаемой технологии их последующей переработки на несколько видов: отработанные концентрированные технологические растворы (электролиты нанесения покрытий, растворы снятия покрытий, щелочные и кислые травильные растворы и др.), промывные воды, гальванические шламы, осадки сточных вод.

На рис. 1 представлены наиболее часто применяемые на практике методы обезвреживания отходов гальванического производства.

Из рисунка видно, что используемые на практике методы обезвреживания отходов не позволяют рационально применять компоненты, которые в них присутствуют (никель, хром, медь, цинк, железо и др.). Уровень использования отходов гальванического производства остается низким, и основная масса отходов хранится на территории предприятий, реже – на объектах размещения за пределами предприятий. Хотя объем образования отходов гальванических производств на ряде предприятий не превышает 10 т/год, из-за отсутствия систем обезвреживания этих отходов предприятия вынуждены много лет хранить их на своей территории.

Проблема обезвреживания и использования отходов гальванического производства осложнена рядом факторов:

- разнообразным составом образующихся шламов и осадков сточных вод;
- значительными колебаниями химического состава отходов даже в пределах одного предприятия во времени;
- неоднородностью шламов по консистенции (от жидкой суспензии до пастообразного состояния);
- присутствием веществ (примесей), входящих в состав гальванических ванн, и т. д.



Рис. 1. Методы обезвреживания отходов гальванического производства

В данной работе более подробно рассмотрены возможные направления использования осадков сточных вод гальванического производства, так как этот вопрос на сегодняшний день наиболее остро стоит перед предприятиями.

В настоящее время в большинстве случаев осадки сточных вод гальванического производства после обезвреживания хранятся на территории предприятия. При этом не только возникает реальная угроза загрязнения окружающей среды, но и теряются ценные дефицитные металлы – хром, никель, медь, цинк и др. На сегодняшний день в Республике Беларусь имеются только три предприятия, перерабатывающие отходы гальванических производств, – ЧПУП «Силикатный завод» (г. Бобруйск), Петриковский керамзитовый завод, ПЧУП «Катпромстрой» (г. п. Коханово, Витебская обл.). Вместе с тем, как показывает анализ литературы, осадок сточных вод гальванических производств может успешно использоваться в различных отраслях промышленности [2, 3]. В настоящее время существуют следующие направления применения осадков сточных вод гальванических производств:

- 1) извлечение металлов из отхода;
- 2) получение пигментов;
- 3) получение цветных глазурных покрытий;
- 4) получение сорбентов;
- 5) получение катализаторов;
- 6) использование в качестве добавок в металлургической промышленности;
- 7) получение бетонов и асфальтобетонов;
- 8) получение строительных керамических материалов.

В большинстве случаев предлагается использовать осадок сточных вод гальванического производства в промышленности строительных материалов – при изготовлении бетонных смесей, стеновых керамических материалов, заполнителей для легких бетонов (керамзита, аглопорита), лицевого керамических изделий.

В работе представлены результаты исследования по возможности получения бетона с использованием осадка сточных вод гальванического производства Борисовского завода пластмассовых изделий (БЗПИ), содержащего гидроксида хрома, меди и цинка. Для получения бетонной смеси применялись цемент марки 400, песок в качестве заполнителя и вода. Предварительно высушенный и измельченный осадок сточных вод добавлялся к бетонной смеси в количестве от 5 до 20 мас. % (в пересчете на сухое вещество) вместо песка. Из полученных бетонных смесей были изготовлены образцы кубической формы размером 10×10×10 см. Образцы твердели при комнатной температуре в течение 28 сут.

Исследование физико-механических свойств полученных образцов (плотность и прочность при сжатии) показало, что они практически не изменяются в названном диапазоне концентраций по сравнению с бетонной смесью, полученной без использования осадка сточных вод гальванического производства БЗПИ. Однако в данном случае возникает опасность вымывания тяжелых металлов и загрязнения ими окружающей среды, в первую очередь подземных вод и

почвы. Для определения опасности полученных образцов осуществлялось их экстрагирование в различных средах (кислой, щелочной и нейтральной) при температуре 20°C при соотношении образец : вода – 1 : 10. Пробы отбирались через 30 сут и анализировались на содержание тяжелых металлов химическими методами анализа. В кислой среде (рН = 4,8) для образцов, содержащих 10 мас. % рассматриваемого отхода, наблюдалось интенсивное вымывание ионов тяжелых металлов (концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  – 0,5 мг/л,  $\text{Zn}^{2+}$  – 0,05 мг/л,  $\text{Cr}^{3+}$  – 0,02 мг/л), что свидетельствует о невозможности использования рассматриваемого отхода в производстве бетона в случае его контакта с данной средой.

Известно, что введение осадка сточных вод гальванических производств в количестве до 20 мас. % (по сухому веществу) при производстве грубой керамики и заполнителей для легких бетонов (например, керамзита) позволяет улучшить физико-механические свойства керамических изделий [4–6].

В данной работе для получения лицевого керамического кирпича применялась глина месторождения «Заполье» и обезвоженные осадки сточных вод гальванических производств различных белорусских предприятий. Как видно из таблицы, в большинстве случаев оптимальное количество отхода составляло 10–20 мас. %. Это может быть обусловлено достижением при данном содержании осадка сточных вод оптимального химического состава, обеспечивающего максимальное количество образующегося при обжиге расплава.

Определение устойчивости образцов осуществлялось по вышеописанной методике. Ионы цинка, хрома и никеля в полученных экстрактах обнаружены не были. Максимальное содержание ионов железа наблюдалось при экстрагировании образцов, содер-

жащих осадок сточных вод гальванического производства ОАО «БелВАР» в кислой среде (2,5 мг/л).

Для более полного исследования прочности связи тяжелых металлов в кирпиче было проведено экстрагирование полученных образцов, содержащих 20 мас. % осадка сточных вод гальванического производства ОАО «БелВАР» в наиболее жестких условиях – в раздробленном состоянии при температуре 100°C в различных средах (кислой, щелочной и нейтральной) в течение 8 ч при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 10. Пробы отбирались через каждый час и анализировались на содержание тяжелых металлов атомно-абсорбционным методом. Результаты анализов с учетом фоновых концентраций представлены на рис. 2–4.

Из графиков видно, что концентрация ионов хрома и цинка в экстрактах даже в наиболее жестких условиях очень мала (не более 3,5 мкг/л), ионы никеля не обнаружены вовсе. По-видимому, это связано с переходом тяжелых металлов в прочные и труднорастворимые соединения – силикаты и алюмосиликаты – в процессе высокотемпературной обработки. Относительно большие концентрации ионов железа обусловлены его высоким содержанием в исходном сырье: концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  после экстрагирования образцов кирпича, содержащих осадок сточных вод гальванического производства, и без отхода практически не отличаются (кривые 1 и 3 на рис. 4).

Однако использование осадков сточных вод гальванических производств при изготовлении керамических материалов не является наилучшим решением, так как при этом только в незначительной степени реализуются полезные свойства металлов, входящих в состав отходов, и навсегда теряется возможность их извлечения и использования в качестве вторичного сырья.

**Свойства образцов лицевого керамического кирпича, полученных с использованием осадков сточных вод гальванического производства**

Осадок сточных вод гальванических производств	Оптимальное содержание, мас. %	Свойства образцов		
		прочность при сжатии $\sigma$ , МПа	водопоглощение $W$ , %	плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
ОАО «БелВАР»	20	33	15,2	1750
ЗАО «Атлант»	20	35	14,1	1800
Минский мотовелозавод	20	34	15,3	1760
УП НПО «Центр»	10	30	19,4	1680
Минский моторный завод	20	31	18,7	1700
Завод «Электормодуль»	15	32	16,4	1720
ОАО «Борисовский завод пластмассовых изделий»	20	35	14,3	1790
Без отхода	–	30	19,1	1700



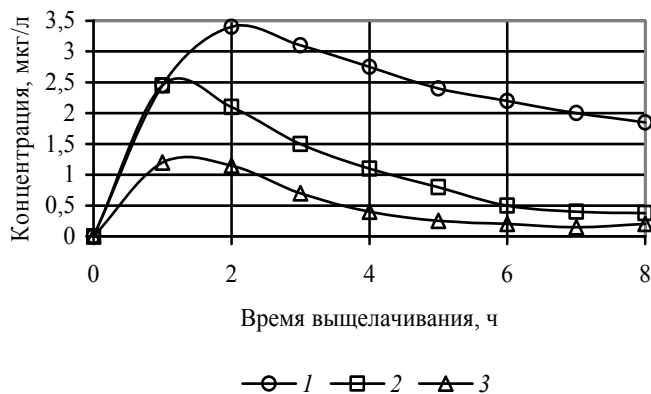


Рис. 2. Кинетика экстрагирования  $\text{Cr}^{3+}$  из кирпича в различных средах: 1 – кирпич с 20 мас. % осадка сточных вод гальванического производства ОАО «БелВАР» (pH = 4); 2 – кирпич с 20 мас. % осадка сточных вод гальванического производства ОАО «БелВАР» (pH = 7); 3 – кирпич без осадка (pH = 4)



Рис. 3. Кинетика выщелачивания  $\text{Zn}^{2+}$  из кирпича в различных средах: 1 – кирпич с 20 мас. % осадка сточных вод гальванического производства ОАО «БелВАР» (pH = 4); 2 – кирпич с 20 мас. % осадка сточных вод гальванического производства ОАО «БелВАР» (pH = 7); 3 – кирпич без осадка (pH = 4)



Рис. 4. Кинетика экстрагирования  $\text{Fe}^{3+}$  из кирпича в различных средах: 1 – кирпич с 20 мас. % осадка сточных вод гальванического производства ОАО «БелВАР» (pH = 4); 2 – кирпич с 20 мас. % осадка сточных вод гальванического производства ОАО «БелВАР» (pH = 10); 3 – кирпич без осадка (pH = 4)

В настоящее время также предлагается использовать осадки сточных вод гальванических производств для получения цветных глазурей [7].

В данной работе были получены глазурные покрытия на основе фриттованной глазури ОАО «Березастройматериалы» с добавлением

предварительно высушенных осадков сточных вод гальванических производств вышеназванных предприятий (таблица), а также Минского завода печатных плат (МЗПП). Осадок сточных вод добавлялся в количестве 10 мас. % по сухому веществу, глазурь наносилась методом полива, температура обжига составляла 1000°C. Были получены глазурные покрытия хорошего качества различной цветовой гаммы (коричневой, горчичной, бирюзовой) в зависимости от состава отхода (содержания в нем красящих ионов железа, хрома, меди и т. д.). При этом также обеспечивается устойчивость глазурных покрытий к факторам окружающей среды, что подтверждается экспериментальными данными. В работе исследовалась экологическая безопасность глазури, полученной с добавлением 10 мас. % осадка сточных вод гальванического производства МЗПП, содержащего гидроксид меди. В керамическую чашку с данным глазурным покрытием помещали раствор моющего средства или кислый раствор (рН = 4). Экстрагирование осуществляли в течение 8 ч при температуре 100°C, пробы анализировали на содержание ионов меди атомно-абсорбционным методом. Концентрация ионов меди в кислой среде выше, чем в растворе моющего средства (2,4 и 1,6 мкг/л соответственно), однако в обоих случаях она крайне мала, несмотря на жесткие условия экстрагирования.

Осадки сточных вод гальванического производства также могут быть использованы в производстве пигментов, так как большинство тяжелых металлов, входящих в их состав, обладают хромофорными свойствами и являются составляющими промышленными керамическими пигментами. С использованием рассматриваемых отходов для изготовления керамических пигментов решается не только экологическая проблема, но и появляется возможность уменьшить или полностью исключить расход дорогостоящих, дефицитных соединений тяжелых металлов, не производящихся в Беларуси. Это снижает себестоимость изготовления минеральных пигментов черного, коричневого и желто-коричневого цветов [8].

Одним из наиболее перспективных направлений переработки осадков сточных вод гальванического производства является извлечение из них тяжелых металлов, концентрация которых зачастую превышает их содержание в природных рудах. Разработаны пирометаллургический и гидрометаллургический методы получения металлов из рассматриваемых отходов [9].

Среди термических (пирометаллургических) технологий можно отметить способ переработки отходов, содержащих тяжелые цветные

металлы, путем восстановительной плавки с последующей ректификацией и отдельным получением металлов в виде товарных продуктов. В настоящее время также разработаны технологии, предполагающие последовательное проведение следующих стадий: обезвоживание и сушка осадков, низкотемпературная восстановительная обработка с получением порошковых металлических концентратов, их переплавка с получением чистых металлов и сплавов. Основным недостатком данных технологий является высокая энергоемкость и большое количество вторичных отходов.

Суть гидрометаллургических методов заключается в извлечении металлов из руд, концентратов и отходов при их обработке водными растворами химических реагентов с последующим выделением из раствора металла или его химического соединения.

Интересную схему переработки осадков сточных вод гальванического производства предложили сотрудники Нидерландского института прикладных естественнонаучных исследований и технологического института в Эйндховене [10]. Согласно разработанному ими процессу, после выщелачивания тяжелых металлов экстрактивно выделяется железо, далее хром окисляют до шестивалентного состояния и в результате взаимодействия с ионами свинца последние осаждаются в виде хромата.

При необходимости выделения марганца его осаждают путем окисления белильным щелоком. Затем раствор подщелачивают и с помощью анионообменной смолы удаляют остатки хрома, далее в две стадии методом экстракции извлекают медь и другие цветные металлы (кобальт, цинк, кадмий и никель). Разделение последних осуществляется методами ионного обмена и экстракции.

Данная технология позволяет индивидуально выделить практически все полезные металлы из осадка сточных вод гальванического производства, однако это достигается большим разнообразием используемых физико-химических методов, что усложняет аппаратное оформление процесса и требует высококвалифицированного обслуживания.

Для извлечения тяжелых металлов из осадков сточных вод гальванического производства в данной работе предлагается на первом этапе организовать раздельное отведение различных сточных вод данного производства с их последующей очисткой и извлечением металлов из образующихся осадков.

**Заключение.** Проведенный анализ направлений использования осадков сточных вод гальванического производства свидетельствует

о возможности применения рассматриваемого отхода в качестве добавки при получении керамического кирпича и цветных глазурей при условии обязательного экологического контроля готовой продукции. Предпочтительным является использование осадка сточных вод гальванического производства для цветных глазурных покрытий, так как при этом происходит замена дорогих импортных пигментов на отход. Также перспективно извлечение из осадков сточных вод гальванического производства содержащихся в них металлов.

### Литература

1. Состояние природной среды Беларуси. Экологический бюллетень, 2009 / под общ. ред. В. Ф. Логина. – Минск: Минприроды, 2010. – 395 с.
2. Утилизация осадков сточных вод гальванических производств / Х. Н. Зайнуллин [и др.]. – М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2003. – 272 с.
3. Шелег, В. К. Переработка гальваноотходов / В. К. Шелег. – Витебск: ВГТУ, 2004. – 185 с.
4. Богдан, Е. О. Получение объемно окрашенной архитектурно-строительной керамики на основе полиминерального глинистого и техногенного сырья: дис. ... канд. техн. наук / Е. О. Богдан. – Минск, 2011. – 200 л.
5. Кучерова, Э. А. Некоторые направления использования отходов гальванического производства для получения керамических материалов и изделий / Э. А. Кучерова, Л. Н. Тацки, А. Ю. Паничев // Рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей

среды: сб. науч. ст. – Л., 1987. – Вып. 10. – С. 24–36.

6. Кузнецов, Ю. С. Твердые отходы в технологии грубой строительной керамики / Ю. С. Кузнецов, Б. Р. Простушкин, С. Ю. Тимофеев // Обезвреживание и утилизация твердых отходов: тез. докл. – Пенза, 1991. – С. 85–88.

7. Бурученко, А. Е. Оценка возможности использования вторичного сырья в керамической промышленности / А. Е. Бурученко // Строительные материалы. – 2006. – № 2. – С. 44–46.

8. Дятлова, Е. М. Синтез цветных глазурей с использованием отходов электрохимических производств / Е. М. Дятлова, Т. Н. Юркевич, И. А. Левицкий // Стекло и керамика. – 1994. – № 7–8. – С. 5–6.

9. Ещенко, Л. С. О критериях, определяющих состав и свойства пигментных материалов на основе гальваношламов / Л. С. Ещенко, Е. В. Махрова // Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий: материалы семинара. – Минск, 2011. – С. 115–119.

10. Смирнова, В. М. Разработка технологии энергосберегающей и экологически безопасной комплексной утилизации медьсодержащих гальваношламов: дис. ... канд. техн. наук / В. М. Смирнова. – Н. Новгород, 2000. – 173 л.

11. Reinhardt, H. Am-MAR концепция регенерации отходов металлов / H. Reinhardt // Solv. Extr. Process Ind. Pap, ISEK93, York, 9–15 sept. 1993. – Vol. 3. – P. 1625–1632.

*Поступила 03.03.2012*

УДК 504.064.47:621.357.7

**В. Н. Марцуль**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);  
**А. В. Лихачева**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**Л. А. Шибка**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);  
**О. С. Залыгина**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**В. И. Романовский**, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ);  
**В. В. Ходин**, РУП «Бел НИЦ «Экология»

## ИНВЕНТАРИЗАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ И ОСАДКОВ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

В статье приведены результаты инвентаризации гальванических шламов и осадков очистных сооружений, образующихся на предприятиях Республики Беларусь. Выполнен анализ представленной информации и сделаны выводы, позволяющие заключить, что, несмотря на существующую систему учета образующихся на предприятиях отходов, имеет место несоответствие задекларированного вида отхода фактически хранящемуся на территории промышленного объекта. Это связано, в первую очередь, с длительным периодом накопления и хранения отходов гальванического производства, за который происходило репрофилирование работы предприятия, изменение технологических процессов гальванического производства, смена собственника, утеря документов и т. д. Помимо этого, при хранении шламов и осадков сточных вод гальванического производства зачастую происходит их подсушка, что изменяет массу отходов. Такое положение дел вызывает необходимость детальной инвентаризации накопившихся отходов, уточнение их состава и количества.

In article results of inventory galvanic sludge and deposits of the treatment facilities formed at the enterprises of Byelorussia are presented. The analysis of the presented information is carried out and the conclusions are drawn, allowing to conclude, that, despite existing system of the account of a waste formed at the enterprises, discrepancy of the declared kind of a withdrawal actually stored on industrial target territory takes place. It is connected, first of all, with the long period of accumulation and storage of a waste of galvanic manufacture for which there was a reshaping of work of the enterprise, change of technological processes of galvanic manufacture, change of the proprietor, loss of documents etc. Besides it at storage sludge and deposits of sewage of galvanic manufacture frequently occurs them pre-drying, that changes weight of a waste. Such state of affairs causes of detailed inventory of the collected waste, specification of their structure and quantity.

**Введение.** В составе крупнейших предприятий машиностроения, приборостроения, металлургии Беларуси используются процессы нанесения металлических покрытий и обработки поверхности с целью придания ей необходимых свойств. Электрохимический (гальванический) способ нанесения покрытий является наиболее распространенным и применяется для нанесения металлических покрытий, а также для получения оксидных пленок при анодной обработке изделий.

По сравнению с другими этот способ является наиболее совершенным. Основным его преимуществом является возможность получать покрытия заданной толщины – от нескольких до десятков и даже сотен микрометров.

В процессах обработки поверхности с целью придания ей антикоррозионных и декоративных свойств используются разнообразные реагенты, содержащие тяжелые металлы. Они входят в состав побочных продуктов этого производства – твердых и жидких отходов, сточных вод, выбросов в атмосферу.

В результате предприятия, в составе которых функционируют гальванические участки, являются основными источниками поступления токсичных тяжелых металлов в объекты

окружающей среды. Установленные нормативы допустимых концентраций по ионам тяжелых металлов для сточных вод, отводимых в канализационные сети, часто не выполняются, что затрудняет работу городских очистных сооружений. При очистке сточных вод на локальных очистных сооружениях образуются осадки, которые относятся к отходам третьего-четвертого классов опасности. В процессе использования технологических растворов образуются шламы, которые практически не используются и хранятся на площадках предприятий. На платежи за превышение установленных нормативов допустимых концентраций и хранение шламов на площадке предприятия расходуют значительные средства, которые переносятся на себестоимость продукции.

В Республике Беларусь оценка гальванического производства с позиций его воздействия на окружающую среду не проводилась. Работы по совершенствованию технологии и оборудования очистки сточных вод гальванического производства не координируются на уровне республики, что приводит к использованию на практике устаревших технологий и оборудования, неоправданному расходованию средств.

Таблица 1

**Динамика образования, использования и удаления отходов  
на предприятиях Республики Беларусь за 2009 и 2010 гг., т [1, 2]**

Регион	Количество образующихся отходов		Использовано, передано, реализовано отходов		Количество удаленных отходов		Наличие отходов на конец года	
	2009 г.	2010 г.	2009 г.	2010 г.	2009 г.	2010 г.	2009 г.	2010 г.
Брестская область	94,33	83,27	38,40	21,30	67,73	64,73	402,22	401,34
Витебская область	39,17	38,62	0,00	0,18	39,17	71,84	485,20	505,52
Гродненская область	21,84	27,23	8,42	16,99	13,84	14,04	286,58	316,64
Гомельская область	4401,23	5070,26	3421,13	3401,40	1116,50	1885,36	1361,35	2772,54
Минская область	103,76	90,18	45,70	76,18	59,05	46,44	604,43	606,03
г. Минск	1218,56	1385,03	300,58	385,99	927,70	1109,31	1787,54	1064,98
Могилевская область	45,83	67,26	15,80	15,00	55,74	55,76	72,22	79,14
Республика Беларусь	5924,71	6761,85	3830,04	3917,04	2279,73	3247,48	4999,53	5746,19

**Основная часть.** Основой для целенаправленной работы по решению проблемы отходов гальванических производств на уровне республики является достоверная информация по их количественному и качественному составу, поэтому нами была проведена работа по инвентаризации гальванических шламов и шламов очистных сооружений, хранящихся на площадках предприятий Республики Беларусь.

В процессе выполнения работы использовали объем информации, содержащейся в отчетности предприятий, результаты обследования отдельных предприятий, научно-техническую информацию. Проведенный анализ данных статистической отчетности промышленных предприятий [1, 2] показал, что в 2010 г. на 142 промышленных предприятиях Республики Беларусь образовалось 6,8 тыс. т отходов гальванических производств (для сравнения в 2009 г. – 5,9 тыс. т на 145 предприятиях). За прошедший год в результате изменения производственной деятельности на 45 предприятиях страны отходы гальванического производства не образовывались, но на 42 из них до сих пор хранятся отходы, накопленные ранее. Таким образом, несмотря на то, что количество предприятий, на которых образовались гальванические отходы, уменьшилось, общее количество отходов увеличилось на 15%, что обусловлено ростом производственных мощностей. Динамика образования, использования и удаления отходов на предприятиях Республики Беларусь за 2009 и 2010 гг. представлена в табл. 1.

По данным за 2010 г. наибольшее количество гальванических отходов (74,98%) образовалось в Гомельской области. Значительное количество отходов образовалось в городе Минске (20,48%). Наименьшее количество отходов образовалось в Гродненской (0,40%) и Могилевской областях (0,99%).

Количество использованных, переданных, реализованных отходов гальванических производств увеличилось на 2% в 2010 г. по сравнению с 2009 г. При этом 87% от всех использованных, переданных и реализованных отходов в 2010 г. приходится на Гомельскую область. Для Брестской, Могилевской и Гомельской областей наблюдалось снижение использования отходов в 2010 г. по сравнению с 2009 г. Количество использованных, переданных, реализованных отходов гальванических производств для Брестской области в 2010 г. по сравнению с 2009 г. сократилось на 45%, для Могилевской области – на 5%, для Гомельской области – на 1%. Существенное увеличение количества используемых отходов в 2010 г. по сравнению с предыдущим годом имело место в Гродненской (в 2 раза), в Минской области (в 1,7 раза), в городе Минске (в 1,3 раза).

Количество отходов, удаленных с территории предприятий в места хранения отходов в 2010 г., увеличилось на 42% по сравнению с 2009 г. По данным за 2010 г. наибольшее количество удаленных отходов приходится на Гомельскую область (58% от всех удаленных отходов) и город Минск (34%). Для остальных областей Республики Беларусь количество удаленных отходов составляет 1–2%.

Количество отходов, хранящихся на территории предприятий, на начало 2010 г. на 17% больше, чем на начало 2009 г., в то время как на конец 2010 г. на 15% больше, чем на конец 2009 г. Установлено, что в Гомельской области этот показатель на 01.01.2010 г. увеличился в 2,5 раза по сравнению с 01.01.2009 г., а в городе Минске уменьшился в 1,5 раза. На 31.12.2010 г. по сравнению с 31.12.2009 г. эти цифры составили 2 и 1,7 раза соответственно. В целом наблюдается устойчивый рост отходов гальванического производства, хранящихся на территории предприятий. За рассматриваемый период времени с

01.01.2009 по 31.12.2010 г. (2 года) общее увеличение гальванических отходов, хранящихся на промышленных объектах, составило 1440,91 т.

В соответствии с «Классификатором отходов, образующихся в Республике Беларусь» все отходы гальванического производства можно разделить на гальванические шламы и осадки сточных вод [3]. Как видно из рисунка, всего насчитывается 22 наименования шламов и 7 наименований осадков.

В табл. 2 представлена информация о накопленных и образовавшихся на предприятиях Беларуси отходах.

Из данных табл. 2 видно, что большая доля отходов относится к гальваническим шламам –

19 наименований, в то время как к осадкам сточных вод – лишь 5. Чаще других на предприятиях образовывались:

– в 2009 г. – смесь гальванических шламов (на 19 предприятиях; 0,37% от общего количества всех отходов гальванического производства) и осадки очистных сооружений гальванических производств (на 73 предприятиях; 75% от общего количества отходов);

– в 2010 г. – цинксодержащие шламы (на 21 предприятии; 0,03% от общего количества всех отходов гальванического производства) и осадки очистных сооружений гальванических производств (на 78 предприятиях; 33% от общего количества отходов).

Таблица 2

**Классификация отходов гальванических производств, накопленных и образующихся в Республике Беларусь в 2009 и 2010 гг.**

Код отхода	Наименование отхода	Класс опасности	Количество предприятий, на которых образуется или хранится отход	
			2009 г.	2010 г.
<b>Гальванические шламы</b>				
5110700	Никельсодержащие	1	17	16
5110100	Цианидсодержащие	1	1	3
5110600	Кадмийсодержащие	1	1	1
5110400	Медьсодержащие	2	6	5
5110500	Цинксодержащие	3	18	21
5111702	Оксидирования	3	8	11
5110200	Содержащие хром шестивалентный	3	13	11
5110300	Содержащие хром трехвалентный	3	7	8
5110900	Содержащие соли тяжелых металлов	3	10	7
5111300	Содержащие гидроксиды металлов	3	9	7
5111600	Железосодержащие	3	6	5
5110501	Цинксодержащие от процесса цинкования в аммикатном электролите	3	2	4
5111200	Содержащие олово и медь	3	4	4
5111500	Содержащие гидроксид алюминия	3	3	4
5112300	Смесь гальванических шламов	Не определен	19	17
5111703	Ванн обезжиривания	Не определен	3	5
5112900	Прочие гальванические шламы	Не определен	6	5
5111400	Содержащие гидроксиды свинца, никеля и кадмия	Не определен	2	1
5111100	Содержащие свинец и олово	Не определен	1	1
<b>Осадки сточных вод гальванических производств</b>				
5112000	Очистных сооружений гальванических производств	3	73	78
5112100	Обезвоженный осадок очистных сооружений гальванических производств	3	22	25
5111900	Из отстойников после реагентной обработки	3	18	15
5111800	Из отстойников электрокоагуляционной очистки	3	11	11
5112101	Обезвоженный осадок очистных сооружений гальванических производств, перемешанный опилками	Не определен	4	5



Количественная характеристика осадков сточных вод гальванического производства, образующихся в Республике Беларусь, по данным за 2009 и 2010 гг. представлена в табл. 3.

Таблица 3  
**Количество осадков сточных вод гальванического производства, образующихся в Республике Беларусь**

Наименование отхода	2009 г.	2010 г.
Осадок из отстойников после реагентной обработки	427,65	578,64
Обезвоженный осадок очистных сооружений гальванических производств	187,71	1010,31
Осадок очистных сооружений гальванических производств	4448,07	2213,65
Осадок из отстойников электрокоагуляционной очистки	531,28	571,01
Обезвоженный осадок очистных сооружений гальванических производств, перемешанный опилками	43,0	184,47

Из табл. 3 видно, что в наибольшем количестве в 2010 г. образовывались осадки очистных сооружений гальванических производств – 2213,65 т (48% от общего количества осадков сточных вод). Значительной является также доля обезвоженного осадка очистных сооружений гальванического производства (1010,31 т, или 22%). Количество образовавшихся осадков в отстойниках после реагентной обработки и осадков отстойников электрокоагуляционной очистки приблизительно равно (по 13% от общего количества осадков сточных вод) и составляло соответственно 578,64 и 571,01 т.

В табл. 4 представлена характеристика гальванических шламов, образовавшихся в Республике Беларусь. Из представленной информации видно, что гальванические шламы по количеству образовавшихся отходов характеризуются широким диапазоном. В наибольшем количестве образовывалась смесь гальванических шламов (2135,06 т, или 97% от общего количества гальваношламов), в наименьшем – шлам, содержащий свинец и олово (0,01 т, или менее 1%). Следует также отметить, что кадмийсодержащий шлам в 2010 г. на промышленных предприятиях не образовывался (на одном предприятии Республики Беларусь накоплено 0,35 т этого шлама).

В 2010 г. в общем количестве образовавшихся отходов отходы третьего класса опасности составляли 65,4%. Значительную долю составляли отходы, класс опасности которых не определен. На долю отходов первого класса

опасности (никель- и цинксодержащие шламы) приходилось 3,32 т, или 0,05% от общей массы отходов. Ко второму классу опасности относятся только медьсодержащие шламы, которые образовались в количестве 0,28 т, что составило 0,004% от общего количества. К отходам третьего класса опасности (14 наименований в количестве 4423 т) относятся осадки, образующиеся на локальных очистных сооружениях, а также шламы, содержащие тяжелые металлы. В группу отходов, для которых класс опасности не определен, входит 6 наименований. Эти отходы содержат свинец, никель, кадмий, олово и др. Их количество по данным за 2010 г. составило 2338 т (34,6%).

Таблица 4  
**Количество гальванических шламов, образующихся в Республике Беларусь**

Наименование отхода	2009 г.	2010 г.
Ванн обезжиривания	0,67	1,18
Оксидирования	16,12	3,04
Смесь шламов	22,12	2135,06
Содержащие свинец и олово	0,02	0,01
Никельсодержащие	1,31	1,9
Цинксодержащие	159,27	2,35
Содержащие хром шестивалентный	0,89	2,37
Содержащие хром трехвалентный	5,8	3,79
Содержащие соли тяжелых металлов	4,44	1,1
Содержащие гидроксиды металлов	9,88	8,06
Содержащие олово и медь	0,44	0,11
Содержащие гидроксиды свинца, никеля и кадмия	2,1	0,66
Железосодержащие	25,13	26,21
Цинксодержащие (аммиакатный электролит)	0,03	0,56
Содержащие гидроксид алюминия	0,79	1,67
Прочие шламы	36,26	16,01
Медьсодержащие	1,79	0,28
Цианидсодержащие	0	1,42

Уровень использования отходов гальванического производства остается низким, и основная их масса хранится на территории предприятий в металлических контейнерах, герметичных емкостях, отстойниках, шламонакопительях, реже – на объектах размещения за пределами предприятий. Хотя объем образования отходов гальванических производств на ряде предприятий не превышает 10 т/год, из-за отсутствия систем их обезвреживания предприятия вынуждены много лет хранить их на своей территории.



На предприятиях Брестской области имеется 4 объекта (резервуар, емкость, контейнер или площадка) хранения и захоронения собственных отходов производства, в Гомельской – 2, Минской – 5, Могилевской – 1, в городе Минске – 1:

1) Брестская область:

– емкость для хранения отходов гальванических производств – ОАО «Гидросельмаш»,

– контейнер для хранения отходов гальванических производств – УП «Барановичское отделение Белорусской железной дороги» локомотивное депо Барановичи,

– площадка для хранения гальваноотходов – ОАО «Агропромстроймаш»;

– хранилище гальваношламов и осадков после обработки – РПУП «Торгмаш»;

2) Гомельская область:

– площадка для хранения гальванических шламов – РУП «Гомельский вагоноремонтный завод им. М. И. Калинина»,

– площадка для хранения осадков гальванических стоков – РУП «Гомельский завод торгового машиностроения»;

3) Минская область:

– резервуар для хранения осадка гальванических производств – ОАО «Лошницкий завод «Агромаш»,

– резервуар с раствором хрома трехвалентного – ОАО «Лошницкий завод «Агромаш»,

– площадка для хранения отработанных гальванических растворов – ОАО «Борисовский завод медицинских препаратов»,

– хранилище отходов гальванического производства – РУП «140 ремонтный завод»,

– площадка для хранения шлама ванн обезжиривания – ООО «БЕЛХОЛ»;

4) город Минск:

– площадка для хранения шламов гальванических производств – РУП «МТЗ»;

5) Могилевская область:

– илосборник хранения гальванического шлама, содержащего хром трехвалентный – ОАО «Могилевхимволокно» [4].

В 2010 г. 57,9% от количества образовавшихся гальванических отходов использовано, передано или реализовано (в 2009 г. – 64,7%). По данным табл. 5 видно, что в 2010 г. осадок очистных сооружений гальванических производств и шламы, содержащие олово и медь, использованы, переданы, реализованы в количестве, превышающем их ежегодное образование, что свидетельствует о включении в оборот частично отходов, которые были накоплены за предыдущие годы. Полностью использован, передан, реализован шлам, содержащий свинец и олово [4].

Таблица 5

Количество использованных отходов

Наименование отхода	Использовано, передано, реализовано			
	2009 г.		2010 г.	
	т	% от образующегося количества	т	% от образующегося количества
Осадок из отстойников после реагентной обработки	–	–	4	0,7
Обезвоженный осадок очистных сооружений гальванических производств	125,7	67,0	154,26	15,3
Осадок очистных сооружений гальванических производств	3655,36	82,2	2271,49	102,6
Осадок из отстойников электрокоагуляционной очистки	40,9	7,7	13,3	2,3
Смесь гальванических шламов	2,6	11,8	1452,41	68,0
Шлам, содержащий свинец и олово	0	0	0,01	100,0
Шлам цинксодержащий	0	0	0,16	6,8
Шламы, содержащие олово и медь	0	0	0,18	163,6
Шламы, содержащие гидроксиды свинца, никеля и кадмия	2,1	100	0,54	81,8
Обезвоженный осадок очистных сооружений гальванических производств, перемешанный опилками	–	–	20,5	11,1
Шламы медьсодержащие	–	–	0,19	67,9
Шламы, содержащие соли тяжелых металлов	3,15	70,9	–	–
Шламы гидроксидов металлов	0,2	2,0	–	–

Таблица 6

**Перечень объектов по использованию отходов гальванических производств**

Код отхода	Наименование отхода	Наименование объекта
5111800	Осадки из отстойников электрокоагуляционной очистки	Участок изготовления минеральных добавок, ПЧУП «Катпромстрой», Коханово, Витебская обл.
5111900	Осадки из отстойников после реагентной обработки	
5112000	Осадки очистных сооружений гальванических производств	Цех по производству керамзита, Петриковский керамзитовый завод ОАО «Гомельский ДСК», г. Гомель [5]
		Переработка осадков сточных вод очистных сооружений гальванических производств, РУП «Минский тракторный завод», г. Минск
		Участок изготовления минеральных добавок, ПЧУП «Катпромстрой», Коханово, Витебская обл.
		ЧПУП «Силикатный завод», г. Бобруйск, Могилевская обл.
5112100	Обезвоженный осадок очистных сооружений гальванических производств	Участок изготовления минеральных добавок, ПЧУП «Катпромстрой», Коханово, Витебская обл.

Таблица 7

**Перечень объектов по обезвреживанию отходов гальванических производств**

Код отхода	Наименование отхода	Наименование объекта
5110200	Шламы гальванические, содержащие хром шестивалентный	СП ОАО «Брестгазоаппарат», г. Брест
5110400	Шламы гальванические медьсодержащие	Очистные сооружения участка гальванопокрытий цеха светотехники, ЗАО «Каскад», г. Лида, Гродненская обл.
5112000	Осадки очистных сооружений гальванических производств	Локальные очистные сооружения, ОАО «Брестский электромеханический завод», г. Брест

Перечень объектов по использованию отходов гальванических производств приведен в табл. 6 [4]. На указанных объектах гальванические отходы перерабатываются с получением минеральных добавок, керамзита и пр.

Перечень объектов по обезвреживанию отходов гальванических производств представлен в табл. 7 [4].

Из данных табл. 6 и 7 видно, что использованием и обезвреживанием отходов гальванического производства занимается незначительная часть предприятий, а с учетом все возрастающего количества образующихся и уже накопленных отходов гальванического производства проблема обращения с гальваношламами и осадками сточных вод требует неотлагательного решения в масштабах всей страны.

**Заключение.** Проведенная инвентаризация гальванических шламов и осадков очистных сооружений, образующихся и (или) хра-

нящихся на площадках предприятий металлообрабатывающей, радиотехнической, машино- и приборостроительной отраслей Республики Беларусь, показала, что, несмотря на существующую четкую и отлаженную систему учета образующихся на предприятиях отходов, зачастую имеет место несоответствие задекларированного вида отхода фактически хранящемуся на территории промышленного объекта. Это связано, в первую очередь, с длительным периодом накопления и хранения отходов гальванического производства, за который происходило перепрофилирование работы предприятия, изменение технологических процессов гальванического производства, смена собственника, утеря документов и т. д. Кроме этого, при хранении шламов и осадков сточных вод гальванического производства зачастую происходит их подсушка, что изменяет массу отходов. Такое положение дел вызывает необходимость деталь-

ной инвентаризации накопившихся отходов, уточнение их состава и количества.

### Литература

1. База данных РУП «Бел НИЦ «Экология». Образование, использование и удаление отходов на предприятиях за 2009 г. – Минск: Бел НИЦ «Экология», 2010. – 186 с.

2. База данных РУП «Бел НИЦ «Экология». Образование, использование и удаление отходов на предприятиях за 2010 г. – Минск: Бел НИЦ «Экология», 2011. – 196 с.

3. Об утверждении классификатора отходов, образующихся в Республике Беларусь: постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Респуб-

лики Беларусь, 30 июня 2009 г., № 48 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. – 2009. – № 8/21243.

4. Официальный сайт Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.minpriroda.by](http://www.minpriroda.by). – Дата доступа: 20.01.2012.

5. Левицкий, И. А. Получение керамзита с использованием гальванического шлама / И. А. Левицкий, Ю. Г. Павлюкевич, Н. В. Мазура // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы VIII Международ. науч.-техн. конф., Гродно, 29–30 окт. 2009 г. – Гродно, 2010. – С. 57–64.

*Поступила 03.03.2012*

УДК 541.49:546.492:546.711

**А. Е. Соколовский**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);**Е. В. Радион**, кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой (БГТУ)**ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ**  
 **$Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$** 

Методами потенциометрического титрования и диализа изучен процесс гидролиза в системе  $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$  при концентрациях ионов металлов 0,01 моль/л, мольном отношении  $Al^{3+} : Mn^{2+} = 1 : 1$ , ионной силе 0,3 моль/л ( $NaNO_3$ ), температуре  $(25 \pm 0,1)^\circ C$  в интервале значений pH от 1,7 до 4,0. Рассчитано распределение различных аква- и гидроксокомплексов Al (III) и Mn (II) в зависимости от значения pH раствора в области, предшествующей выпадению гидроксидных осадков. Установлено, что ионы Al (III) образуют гомополиядерные гидроксокомплексы, а гетерополиядерных гидроксокомплексов Al (III) и Mn (II) не обнаружено.

The hydrolysis processes in the system  $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$  have been investigated by potentiometric titration and dialysis methods. The experimental data have been obtained under following conditions: metal ions concentration – 0,01 mol/l, molar ratio  $Al^{3+} : Mn^{2+} = 1 : 1$ , ionic strength – 0,3 mol/l ( $NaNO_3$ ), temperature –  $(25 \pm 0,1)^\circ C$ , pH-range – 1,7–4,0. The distribution of different Al (III) and Mn (II) forms upon pH value has been calculated upon experimental data. It has been established that Al (III) and Mn (II) not form heteronuclear hydroxocomplexes.

**Введение.** При гидролизе ионов  $Al^{3+}$  происходит образование полиядерных гидроксокомплексов, а в системах  $Fe^{3+} - Al^{3+} - NO_3^- - H_2O$  и  $Cr^{3+} - Al^{3+} - NO_3^- - H_2O$  образуются гетерополиядерные гидроксокомплексы [1–3]. Ион алюминия (III) образует гетерополиядерные гидроксокомплексы с ионами ртути (II) и цинка (II) [4, 5] и не вступает во взаимодействие с ионами кадмия (II) и кобальта (II) [4, 6]. Изучение гидролитического взаимодействия ионов  $Al^{3+}$  с ионами  $Mn^{2+}$  проводилось только методом потенциометрического титрования [7], поэтому целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системе  $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ .

Для проведения исследований выбраны методы потенциометрического титрования и диализа. Последний позволяет определить долю моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов металлов в растворе. Содержание аквакомплексов и моноядерных форм может быть рассчитано с использованием литературных данных по константам гидролиза.

**Основная часть.** В работе использовали растворы нитратов алюминия (III) и марганца (II), полученные растворением нитратов алюминия (II) и марганца (II) с добавлением азотной кислоты. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.».

Измерения pH в процессе гидролиза проводили на иономере И-150 с термостатируемой pH-метрической ячейкой. Диализ и обработку его результатов осуществляли по методике, изложенной в источнике [3]. Время выдерживания растворов в диализаторе составляло 7 сут.

Определение содержания ионов алюминия (III) и марганца (II) в секциях диализатора выполня-

лось следующим образом: вначале определялась сумма ионов методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии индикатора ПАН. Затем к раствору добавляли кристаллический фторид натрия для маскировки иона  $Al^{3+}$  и титровали выделившийся трилон Б солью меди (II) в присутствии того же индикатора [8]. По результатам титрования определяли концентрацию  $Al^{3+}$ . Концентрацию иона  $Mn^{2+}$  рассчитывали по разности результатов титрования.

Растворы для исследований с различным мольным отношением  $OH^- / \Sigma Me$  готовили из исходных растворов нитратов алюминия (III) и марганца (II), в которых определяли концентрации ионов металлов. На основании полученных результатов рассчитывали количество  $KOH$ , необходимое для нейтрализации свободной кислоты и установления определенного отношения  $OH^- / \Sigma Me$ , и количество  $NaNO_3$ , требуемое для поддержания постоянной ионной силы. Затем проводили смешение расчетных количеств исходных растворов нитратов металлов, 0,2 М раствора  $KOH$  и 1 М раствора  $NaNO_3$ . При частичной нейтрализации свободной кислоты мольное отношение  $OH^- / \Sigma Me$  обозначали знаком «–», если количество основания превышало суммарное количество металлов, – знаком «+». После термостатирования при температуре  $25^\circ C$  к растворам добавляли дистиллированную воду до необходимого объема. Приготовленные растворы выдерживали в термостате при температуре  $25^\circ C$  в течение 7 сут. Этого времени достаточно для установления равновесия [1, 2].

Поддерживались следующие условия проведения эксперимента: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; мольное отношение

$Al^{3+} : Mn^{2+} = 1 : 1$ ; ионная сила – 0,3 моль/л ( $NaNO_3$ ); температура –  $(25 \pm 0,1)^\circ C$  с помощью воздушного термостата. Определение pH растворов проводили через 7 сут после приготовления. При отношении  $OH / \Sigma Me > 1,25$  в растворах наблюдалась опалесценция, а при еще больших значениях происходило образование осадка.

Кривая титрования раствора  $Al^{3+} - Mn^{2+}$  (рис. 1) содержит две области. Первая область в интервале  $pH = 1,0 - 3,5$  отвечает титрованию азотной кислоты. В связи с тем, что она не представляет интереса, эта часть кривой не рассматривается. Вторая область кривой титрования отвечает титрованию кислотных форм алюминия (III) и марганца (II) и характеризуется наличием двух скачков. Первый из них при отношении  $OH / \Sigma Me = 1,5$  соответствует нейтрализации алюминия (III). Следующий происходит при отношении  $OH / \Sigma Me = 2,5$ . Судя по величине pH, его можно отнести к нейтрализации ионов марганца (II). Скачков, отвечающих нейтрализации каких-либо других гидроксоформ, не обнаружено.

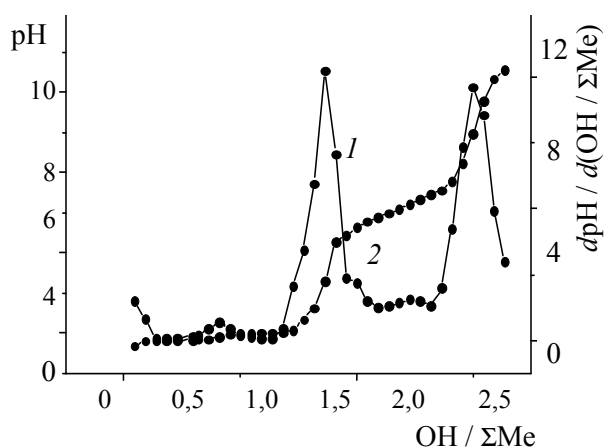


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования системы  $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ :

1 – интегральная; 2 – дифференциальная

Таким образом, результаты потенциометрического титрования не позволяют однозначно установить возможность гетерополиядерного гидроксокомплексобразования.

Результаты исследований, проведенных с использованием метода диализа, представлены в таблице, где приведены равновесные значения pH растворов и коэффициенты диализа ( $d$ ), которые были рассчитаны по формуле

$$d = \frac{c_{\phi}}{c_p},$$

где  $c_{\phi}$  и  $c_p$  – концентрации иона металла в фоновой и рабочей ячейках соответственно.

Как следует из приведенных данных, коэффициенты диализа алюминия (III) при отношении  $OH / \Sigma Me \geq 0$  начинают уменьшаться, что указывает на присутствие в растворе полиядерных комплексов алюминия (III).

#### Коэффициенты диализа Al (III) и Mn (II) в системе $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$

OH / ΣMe	pH	$d(Al^{3+})$	$d(Mn^{2+})$
-1,0	1,72	1,00	1,00
-0,5	2,04	1,00	1,00
0	3,48	0,95	1,00
0,25	3,57	0,79	1,00
0,5	3,64	0,64	1,00
0,75	3,70	0,45	1,00
1,0	3,81	0,30	1,00
1,25	4,00	0,10	1,00

Коэффициенты диализа марганца (II) в этих условиях равны 1. По литературным данным образование полиядерных комплексов алюминия (III) начинается при  $pH > 4,2$  [9]. По результатам, полученным в настоящей работе, полиядерные комплексы алюминия (III) в системе  $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$  образуются уже при  $pH \geq 3,5$ . Марганец (II) при данном значении pH не образует полиядерных гидроксокомплексов. Таким образом, можно сделать вывод об отсутствии гетерополиядерного гидроксокомплексобразования в системе  $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ . Вместе с тем необходимо отметить усиление гидролиза иона алюминия (III). Образование осадка в приготовленных растворах не происходило.

Молярные концентрации моноядерных ( $c_m$ ) и полиядерных ( $c_n$ ) форм рассчитывали по уравнению [3]:

$$d = \frac{0,5c_m}{c_n + 0,5c_m},$$

где  $d$  – коэффициент диализа;  $c_m + c_n = 0,01$  моль/л.

Разделив числитель и знаменатель в этой формуле на общую концентрацию металла в системе, можно найти молярную долю данной формы в растворе  $\omega$ . Поскольку  $\omega_m + \omega_n = 1$ , то доля полиядерных форм в растворе равна

$$\omega_n = \frac{1-d}{1+d}.$$

Посредством данного уравнения на основании полученных данных была вычислена молярная доля полиядерных гидроксокомплексов ( $\omega_n$ ) алюминия (III) и марганца (II).

На основании уравнений материального баланса был проведен расчет содержания моноядерных

комплексов алюминия (III) и марганца (II), для которого использовались константы гидролиза [9, 10]:  $pK_1 = 4,0$ ;  $pK_2 = 5,7$  для алюминия (III) и  $pK_1 = 9,4$ ;  $pK_2 = 9,6$  для марганца (II). Расчеты показали, что в условиях эксперимента доля моноядерных комплексов марганца (II) пренебрежимо мала по сравнению с долей аквакомплексов, поэтому на рис. 2 приведены только результаты расчетов для форм алюминия (III). При увеличении отношения  $OH / \Sigma Me$  происходит постепенное снижение доли аквакомплексов алюминия (III). Доля моноядерных гидроксоформ вначале возрастает, а затем уменьшается. Доля полиядерных форм быстро увеличивается и доходит до 70%, что совпадает с результатами работ [4, 5].

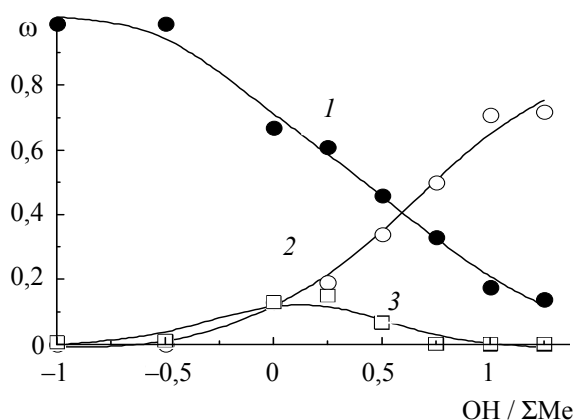


Рис. 2. Распределение комплексных форм в системе  $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ :  
1 –  $Al(H_2O)_6^{3+}$ ; 2 – полиядерные комплексы  $Al^{3+}$ ;  
3 –  $AlOH(H_2O)_5^{2+}$

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в системе  $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$  при гидролизе образуются только полиядерные комплексы алюминия (III), а ионы  $Mn^{2+}$  в реакцию с полиядерными комплексами алюминия (III) не вступают и гетерополиядерных гидроксокомплексов не образуют.

Таким образом, в рамках одной методики изучено шесть систем, включающих ионы алюминия (III) с двухзарядными катионами. Это системы  $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$  [11],  $Al^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$ ,  $Al^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$  [4],  $Al^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$  [5],  $Al^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$  [6] и система  $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ , описанная в данной работе. В двух из них:  $Al^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$  и  $Al^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$  установлено образование гетерополиядерных гидроксокомплексов. В четырех других, напротив, в процессе гидролиза образовывались только полиядерные формы алюминия (III).

**Заключение.** Методами диализа и потенциометрического титрования установлено, что

в системе  $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$  образуются полиядерные гидроксокомплексы алюминия (III), а гетерополиядерные гидроксокомплексы не образуются.

## Литература

1. Радион, Е. В. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование алюминия (III) с железом (III) / Е. В. Радион, Т. Л. Залевская, А. К. Баев // Вест. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 1994. – № 3. – С. 9–14.
2. Радион, Е. В. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе  $Al(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$  / Е. В. Радион, Т. Л. Залевская, А. К. Баев // Вест. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 1994. – № 4. – С. 5–8.
3. Копылович, М. Н. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах  $Al(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$  и  $Al(III) - Fe(III) - NO_3^- - H_2O$  / М. Н. Копылович, Е. В. Радион, А. К. Баев // ЖНХ. – 1995. – Т. 40, вып. 6. – С. 1037–1041.
4. Соколовский, А. Е. Исследование процесса гидроксокомплексообразования в системах  $Al^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$  и  $Al^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$  / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // ЖПХ. – 2009. – Т. 82, вып. 1. – С. 165–167.
5. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системе  $Al^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$  / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 115–117.
6. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системе  $Al^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$  / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // Труды БГТУ. – 2011. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 34–36.
7. Радион, Е. В. Гетероядерные гидроксокомплексы алюминия (III) и 3d-металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Е. В. Радион; Институт химии неорганических растворов. – Иваново, 1990. – 20 с.
8. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 264 с.
9. Давыдов, Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах / Ю. П. Давыдов. – Минск: Наука и техника, 1978. – 223 с.
10. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
11. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системах  $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$  и  $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$  / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 14–16.

Поступила 03.03.2012

УДК 543.257.1.034.7

**И. В. Савосько**, ассистент (БГТУ);**Т. Н. Зинькова**, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ)**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИД-ИОНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОДА «ЭКОМ-F»**

Проведено исследование влияния pH и ряда посторонних ионов на функционирование фторид-селективного электрода марки «ЭКОМ-F». Подобран оптимальный состав фонового раствора, включающий цитратный буфер, сильный индифферентный электролит и маскирующий агент для устранения влияния мешающих ионов.

The influence of pH and series of interfering ions on the fluoride-selective electrode «ЭКОМ-F» function have been investigated. The optimal composition of background solution, including the citric buffer, strong indifferent electrolyte and masking agent for interfering ions, has been selected.

**Введение.** В последнее время к качеству продуктов питания, и особенно питьевой воде, предъявляются особо жесткие требования, регламентированные нормативными документами. Контроль тех или иных элементов в воде и продуктах питания продиктован необходимостью создания в организме человека сбалансированного содержания полезных веществ. Одним из таких элементов является фтор. К сожалению, большинство существующих методик его определения в различных объектах не соответствует возможностям современного оборудования, позволяющим провести анализ на более высоком и качественном уровне. Необходимо проводить дополнительные исследования, особенно при разработке методик анализа, касающихся объектов сложного состава.

Одним из наиболее селективных и экспрессных методов определения фторид-ионов является метод прямой ионометрии [1]. Для лабораторных исследований производители активно предлагают фторид-селективный электрод «ЭКОМ-F» с твердой мембраной [2].

Поэтому в данной работе при изучении возможностей определения фторидов в объектах сложного состава с помощью данного электрода было проведено детальное исследование условий его функционирования, в частности влияния состава буферного раствора и посторонних ионов на вид и характеристики электродной функции.

**Основная часть.** В литературных источниках встречается состав фоновых растворов для проведения анализа с применением фторид-селективных электродов с различными типами мембран [1, 3, 4]. Однако состав большинства фоновых растворов разработан для лантан-фторидного электрода [3], в других случаях состав фоновых растворов не конкретизирован [4].

В результате ранее проведенных исследований характеристик электрода «ЭКОМ-F» было установлено, что при использовании в качестве фона ацетатных буферных растворов линейный диапазон электродной функции со-

ставлял  $10^{-1}$ – $10^{-4}$  моль/л, а крутизна электродной функции и диапазон рабочих значений pH недостаточны [2]. Следует отметить, что при проведении анализа очень важно учитывать влияние pH среды, так как даже для электродов, предназначенных для определения одних и тех же ионов, но отличающихся типом мембраны (твердые либо жидкие пластифицированные, с различными электродноактивными веществами), влияние может быть разным [5, 6].

Для решения вопроса о выборе оптимального состава фонового раствора были поставлены следующие задачи:

1) установить возможность использования цитратного буферного раствора с большой буферной емкостью в качестве компонента фонового раствора и регулятора pH среды;

2) разработать состав фонового электролита для поддержания постоянной ионной силы и выбрать оптимальный способ устранения мешающего влияния ионов водорода, алюминия (III) и железа (III).

Для проведения исследований влияния состава буферного раствора на вид зависимости электродного потенциала от концентрации фторид-ионов были приготовлены цитратные буферные растворы диапазона pH = 3,0–6,5 с шагом 0,25 единиц pH. Контроль значений pH производили потенциометрически с использованием pH-метра HANNA, оснащенного стеклянным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения.

На фоне цитратных буферных растворов было приготовлено несколько серий стандартных растворов с содержанием фторид-ионов  $10^{-5}$ – $10^{-1}$  моль/л и соответствующими значениями pH. Измерения потенциала фторид-селективного электрода «ЭКОМ-F» проводили в приготовленных растворах, затем построили зависимости потенциала от концентрации фторид-ионов при различных значениях pH (рис. 1). Полученные зависимости (1) сопоставили с аналогичными (2), построенными ранее на фоне ацетатных буферных растворов [2] с такими же значениями pH.

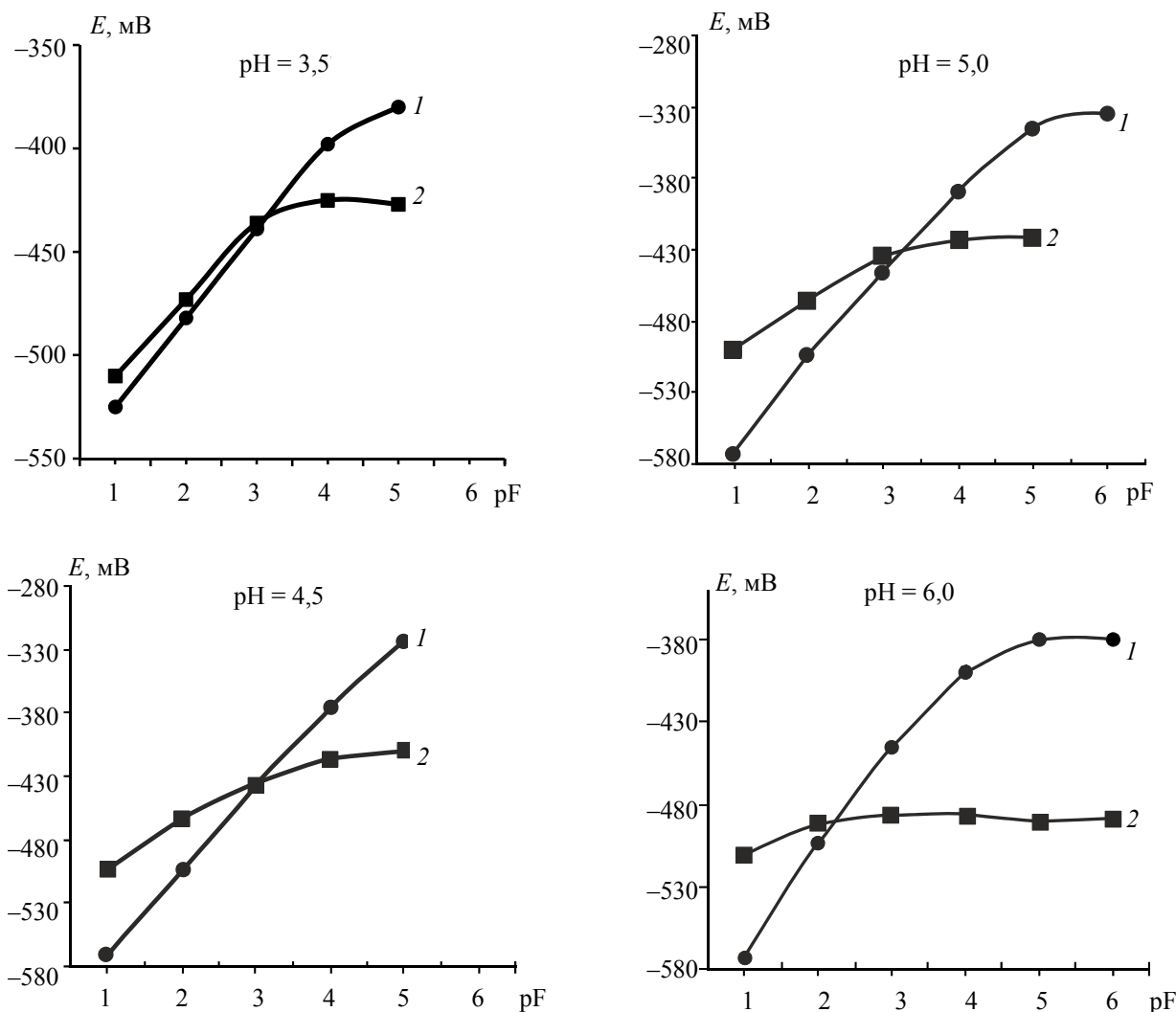


Рис. 1. Влияние pH на электродную функцию для измерений:

1 – на фоне цитратных буферных растворов;

2 – на фоне ацетатных буферных растворов

Анализ зависимостей 2 показал, что в присутствии ацетатного буферного раствора со значениями pH от 3,5 до 4,5 электродная функция линейна в диапазоне  $pF = 1-3$ ; при значениях pH = 4,5 электродная функция линейна в диапазоне  $pF = 1-4$ ; при более высоких значениях pH линейный интервал снова сужается, при pH = 6 электрод вообще теряет чувствительность.

При использовании цитратного буферного раствора (зависимости 1) электродная функция линейна в более широком диапазоне концентраций фторидов ( $pF = 1-4$ ) при значениях pH от 3,5 до 5,0, а сужение линейного диапазона (в области концентраций от  $10^{-4}$  моль/л и менее) наблюдается только при pH = 6.

В области значений pH > 4–5 начинает сказываться влияние гидроксид-ионов, причем степень мешающего действия гидроксид-ионов увеличивается с уменьшением концентрации фторид-ионов в растворе. При снижении

pH < 3,5 значения потенциалов возрастали, что объясняется уменьшением содержания свободных фторид-ионов за счет образования молекул HF и ионов  $HF_2^-$  [3].

При сравнении значений потенциала растворов с одинаковым содержанием фторид-ионов, но при различных значениях pH (рис. 2), были сделаны выводы, что в присутствии цитратных буферных растворов стабильность потенциала наблюдается в более широком диапазоне значений pH, чем в случае ацетатных буферных растворов. Причем расширение диапазона происходит и в область более кислых растворов, и в щелочную область. Но, как и в случае измерений на фоне ацетатных буферных растворов, степень влияния гидроксид-ионов увеличивается с уменьшением концентрации фторид-ионов. А наиболее оптимальным для измерений в цитратных буферных растворах является диапазон pH = 3,0–4,75.



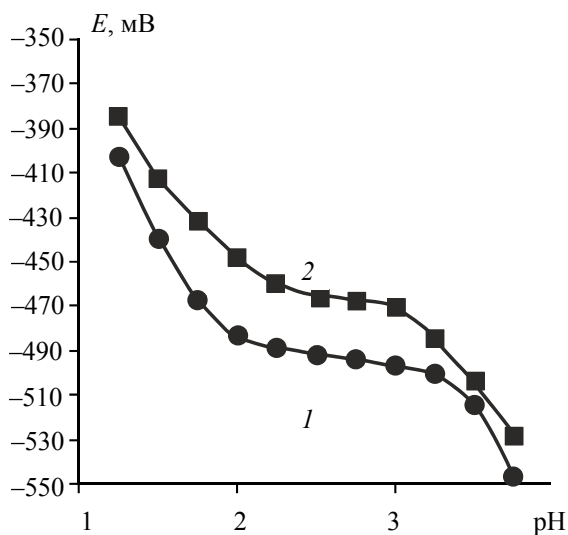


Рис. 2. Функционирование электрода в 0,01 М NaF при различных значениях pH для измерений:

1 – в цитратных буферных растворах;  
2 – в ацетатных буферных растворах

Рассчитанные значения наклона линейной области электродной функции при измерениях в цитратных буферных растворах больше, чем в при измерениях в ацетатных буферных растворах (так, при pH от 3,5 до 4,75 значения наклона функции зависимостей 1 больше, чем соответствующие значения для зависимостей 2, на 5–10 единиц, а при pH = 5 увеличение наклона составляет до 20 единиц). Это свидетельствует о более высокой чувствительности электрода в цитратных буферных растворах.

Поскольку в случае использования цитратных буферных растворов рабочий диапазон значений pH гораздо шире, нежели при использовании ацетатных, а чувствительность электрода выше, то представляется целесообразным использование в качестве одной из составляющих фонового раствора именно цитратного буферного раствора.

Для изучения влияния посторонних ионов на функционирование фторид-селективного электрода были проведены измерения потенциала в сериях стандартных растворов с содержанием фторид-ионов  $10^{-6}$ – $10^{-1}$  М на фоне цитратного буферного раствора с добавлением следующих солей: 0,1–1 М NaCl, 0,1–0,5 М NaI, 0,1–0,5 М NaBr и 0,1–0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

По данным измерений были определены нижние пределы обнаружения, рассчитаны коэффициенты селективности и наклон электродной функции (таблица).

Можно сделать вывод, что из изученных ионов наибольшее мешающее влияние на работу электрода оказывают хлорид-ионы, особенно в высоких концентрациях, а наименьшим мешающим влиянием характеризуются сульфат-ионы.

По данным [3–6], определению ионов  $\text{F}^-$  в значительной степени мешают катионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , а также ионы  $\text{OH}^-$ . Влияние ионов  $\text{OH}^-$  устраняется введением в состав фонового электролита цитратной буферной смеси. А для устранения мешающего влияния ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  предложено использовать ЭДТА, который образует с этими катионами устойчивые комплексные соединения, препятствуя образованию комплексов с ионами  $\text{F}^-$ .

#### Характеристики фторид-селективного электрода в присутствии посторонних ионов

Фоновый электролит	Коэффициент селективности $K_{A/B}$	Нижний предел обнаружения, моль/л	$E = a \cdot \text{pF} + b$	Коэффициент детерминации $R^2$
0,1 моль/л NaCl	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$7,94 \cdot 10^{-5}$	$E = 57,8 \text{ pF} - 577,0$	0,9965
0,5 моль/л NaCl	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,51 \cdot 10^{-5}$	$E = 57,1 \text{ pF} - 608,0$	1,000
1,0 моль/л NaCl	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$E = 69,0 \text{ pF} - 544,0$	0,9845
0,1 моль/л NaBr	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$E = 36,9 \text{ pF} - 555,5$	0,9978
0,25 моль/л NaBr	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$E = 62,4 \text{ pF} - 604,0$	0,9975
0,5 моль/л NaBr	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$5,62 \cdot 10^{-4}$	$E = 51,8 \text{ pF} - 519,5$	0,9347
0,1 моль/л NaI	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$E = 43,5 \text{ pF} - 546,0$	0,9998
0,25 моль/л NaI	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,51 \cdot 10^{-5}$	$E = 60,7 \text{ pF} - 593,5$	0,9999
0,5 моль/л NaI	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$E = 59,0 \text{ pF} - 515,3$	0,9985
0,1 моль/л $\text{Na}_2\text{SO}_4$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4,68 \cdot 10^{-6}$	$E = 33,5 \text{ pF} - 550,0$	0,9987
0,25 моль/л $\text{Na}_2\text{SO}_4$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4,68 \cdot 10^{-5}$	$E = 49,7 \text{ pF} - 547,5$	0,9985
0,5 моль/л $\text{Na}_2\text{SO}_4$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$9,33 \cdot 10^{-6}$	$E = 39,2 \text{ pF} - 529,0$	0,9996

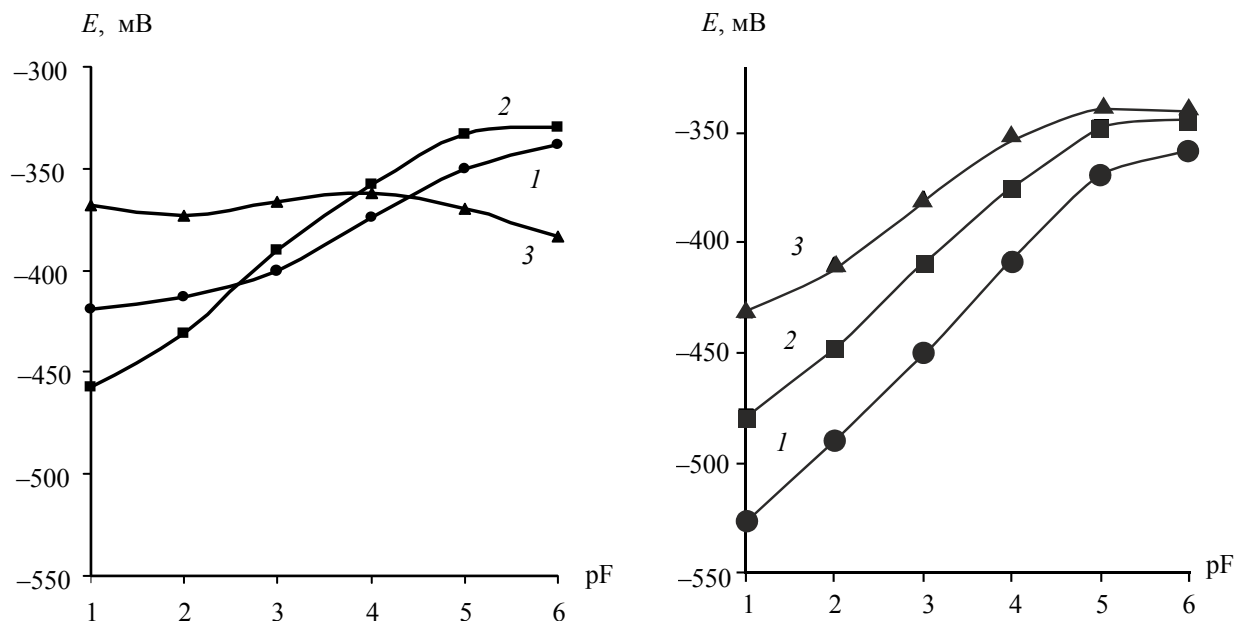


Рис. 3. Мешающее влияние ионов  $\text{Fe}^{3+}$  на электродную функцию:  
 1 – 0,001 М  $\text{Fe}^{3+}$ ; 2 – 0,01 М  $\text{Fe}^{3+}$ ; 3 – 0,1 М  $\text{Fe}^{3+}$

С целью уточнения этих данных и установления необходимой концентрации ЭДТА в составе фонового раствора проведены исследования влияния различных концентраций ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  на электродную функцию электрода «ЭКОМ-F» в отсутствие и в присутствии ЭДТА. Регулировка кислотности проводилась с помощью цитратного буферного раствора. На рис. 3 представлены результаты для случая с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , а результаты для  $\text{Al}^{3+}$  аналогичные. Как видно из рис. 3, катионы  $\text{Fe}^{3+}$  оказывают существенное влияние на электродную функцию фторид-селективного электрода. Значения потенциалов возрастают, наклон линейного участка электродной функции уменьшается, что свидетельствует о снижении активности ионов фтора за счет связывания их в комплексные соединения с мешающими ионами. А при введении ЭДТА в состав фонового раствора характеристики электродной функции ион-селективного электрода улучшаются. Таким образом, для данных условий проведения измерений оптимальная концентрация маскирующего реагента ЭДТА для устранения мешающего влияния ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  составляет 0,01 М, так как при меньшей концентрации связывание мешающих ионов недостаточно, а увеличение концентрации не приводит к существенным улучшениям, но вызывает увеличение ионной силы раствора.

**Заключение.** Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что фо-

новый раствор для определения фторид-ионов должен представлять собой цитратный буфер со значением  $\text{pH} = 3,5-4,75$  и содержать  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в концентрации 0,1 моль/л (для поддержания постоянной ионной силы) и ЭДТА в концентрации 0,01 моль/л (как маскирующий реагент мешающих ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ).

### Литература

1. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 545 с.
2. Юрьева, И. В. Косвенное потенциометрическое определение алюминия (III) с использованием фторид-селективного электрода / И. В. Юрьева, Е. В. Радион // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорг. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 59–63.
3. Никольский, Б. П. Ионоселективные электроды / Б. П. Никольский, Е. А. Матерова. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
4. Ковда, В. А. Опыт применения ионоселективных электродов в почвенно-агротехнических исследованиях / В. А. Ковда, Е. А. Матерова, Г. К. Зыкина // ДАН СССР. – 1977. – Т. 235, № 1. – С. 198–200.
5. Корыта, И. Ионы, электроды, мембраны / И. Корыта. – М.: Мир, 1983. – 264 с.
6. Морф, В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / В. Морф. – М.: Мир, 1985. – 280 с.

Поступила 02.03.2012

УДК 661.333.1

**А. И. Сумич**, аспирант (БГТУ);  
**Л. С. Ещенко**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);  
**А. Д. Алексеев**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);  
**С. В. Чумак**, студент (БГТУ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СЕСКВИКАРБОНАТА НАТРИЯ

Разработан способ получения сесквикарбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  путем политермической кристаллизации из насыщенного при  $100^\circ\text{C}$  раствора, содержащего  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  при молярном соотношении  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3 = 2 : 1$ . Показано, что продукт кристаллизации представляет собой крупные кристаллы пластинчатой формы длиной до 2 мм. Предложена функциональная схема получения  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , предусматривающая рецикл маточного раствора, смешанного с промывными водами, который позволяет повысить выход продукта с 54,7 до 74,3%.

Way of producing of sodium sesquicarbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) by polythermal crystallization from the saturated solution at  $100^\circ\text{C}$  which contains  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{NaHCO}_3$  at the molar ratio  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3 = 2 : 1$  is developed. It is shown that the crystallization represents large crystals of lamellar shape with the length up to 2 mm. Functional scheme of production of  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  based on recycling of mother liquor and mixing with washing water is developed. It allows increasing the product yield from 54,7 to 74,3%.

**Введение.** Сесквикарбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) – смешанная соль угольной кислоты. Согласно [1, 2], данное соединение используется в составах экологически безопасных бесфосфатных моющих средств, в производстве косметических средств, что связано с наличием положительного дерматологического эффекта и дезинфицирующих свойств. Сесквикарбонат натрия применяют для десульфатации кислотных газов промышленных предприятий, обработки промышленных и городских сточных вод, регулирования pH воды плавательных бассейнов. Крупные месторождения сесквикарбоната натрия сконцентрированы, главным образом, в США и России в виде минерала троны. Однако выделение из него  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  трудоемко и энергозатратно, поэтому интерес представляет получение синтетического сесквикарбоната натрия, основанные на смешении порошкообразного карбоната натрия и водной суспензии гидрокарбоната натрия [3]. Недостатком данных методов является наличие в продуктах синтеза, помимо сесквикарбоната натрия,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaHCO}_3$  и, следовательно, низкое содержание основного вещества. В то же время отмечено [4], что политермической кристаллизацией из насыщенного раствора возможно получение продукта с содержанием 96–98 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Однако сведения о способах получения данного соединения, представляющего интерес для ряда технических целей, и в первую очередь для производства товаров бытовой химии, крайне ограничены.

Целью работы явилось исследование условий кристаллизации  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и

разработка способа его получения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ .

**Основная часть.** Сесквикарбонат натрия получали следующим образом. К горячей воде медленно при постоянном перемешивании добавляли карбонат, гидрокарбонат и хлорид натрия. Полученную суспензию нагревали до  $100^\circ\text{C}$  и выдерживали при постоянном перемешивании до полного растворения солей, после чего медленно в течение 30 ч раствор охлаждали до  $35^\circ\text{C}$ . При этом происходило выпадение игольчатых кристаллов сесквикарбоната натрия. Полученный продукт отфильтровывали на вакуум-фильтре и промывали 15%-ным раствором сесквикарбоната натрия или спиртом до отрицательной реакции на  $\text{Cl}^-$ -ионы. Осадок сушили при комнатной температуре. Маточный раствор анализировали на содержание хлорид-, карбонат- и гидрокарбонат-ионов и добавлением  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  донасыщали до их заданного содержания. После этого проводили второй цикл кристаллизации с соблюдением условий, аналогичных при первом цикле кристаллизации.

Содержание  $\text{Cl}^-$ -ионов определяли меркурометрическим методом,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  – титрованием кислотой [5]. Фазовый состав устанавливали посредством рентгенофазового анализа на дифрактометре «ДРОН-3», морфологию и размер частиц – с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6510LV (Япония). Термический анализ синтезированных продуктов осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Mettler TOLEDOSTAR. Термографирование проводили при атмосферном давлении на воздухе в керамическом тигле при скорости нагрева 5 град/мин.

Таблица 1

## Растворимость солей натрия

Растворимость, мас. %	$t, ^\circ\text{C}$							
	30	40	50	60	70	80	90	100
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	30,2	32,8	32,2	31,6	31,3	31,1	31,0	31,9
$\text{NaCl}$	26,5	26,7	26,8	27,0	27,3	27,5	27,8	28,1
$\text{NaHCO}_3$	10,0	11,3	12,7	14,1	15,5	16,8	18,2	19,6
$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2^*$	17,5	19,3	21,1	22,9	24,6	26,4	27,9	29,4

\* Растворимость сесквикарбоната натрия в пересчете на безводную соль  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3$ .

Таблица 2

## Состав маточного раствора

Раствор	Содержание компонентов, мас. %			
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaHCO}_3$	$\text{NaCl}$	$\text{H}_2\text{O}$
Исходный насыщенный раствор	10,7	4,2	14,2	70,9
– после первого цикла кристаллизации	8,4	1,3	15,3	75,0
– после второго цикла кристаллизации	8,3	1,2	15,0	75,5

В табл. 1 приведена растворимость [6] исходных солей, используемых для получения насыщенного раствора и кристаллизации сесквикарбоната натрия, из которой следует, что с увеличением температуры растворимость  $\text{NaHCO}_3$  возрастает, в то время как растворимость  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaCl}$  изменяется незначительно. Растворимость сесквикарбоната натрия в пересчете на безводную соль при  $30^\circ\text{C}$  превышает растворимость  $\text{NaHCO}_3$ , но ниже растворимости  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Однако с повышением температуры до  $100^\circ\text{C}$  растворимость  $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$  приближается к растворимости карбоната натрия. Исходя из табл. 1 и данных, приведенных в [4], рассчитан состав насыщенного при  $100^\circ\text{C}$  раствора, который содержал 10,7, 4,2, 14,2 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  соответственно. Молярное соотношение  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3$  в насыщенном растворе соответствует 2 : 1 и превышает стехиометрическое соотношение данных солей в составе сесквикарбоната натрия. Наличие избыточного содержания карбоната натрия так же, как и хлорида натрия, в насыщенном растворе связано с высаливающим действием, которое они могут оказывать вследствие незначительного изменения их растворимости при понижении температуры от  $100$  до  $35^\circ\text{C}$  (табл. 1).

Образование зародышей сесквикарбоната натрия и их рост оказывается возможным в результате возникновения пересыщения при охлаждении раствора, поскольку растворимость данной соли при понижении температуры изменяется практически в 2 раза. Низкая скорость охлаждения насыщенного раствора позволяет приблизить процесс кристаллизации к равновесным условиям и, следовательно, обеспечить более высокий выход продукта. Как показали расчеты, выход сесквикарбоната натрия при его

кристаллизации из насыщенного раствора составляет 54,7% по гидрокарбонату натрия.

Состав маточного раствора после первого цикла кристаллизации и отделения кристаллов сесквикарбоната натрия представлен в табл. 2, из которой следует, что содержание хлорида натрия и  $\text{H}_2\text{O}$  несколько увеличивается, что можно объяснить изменением массы раствора в результате кристаллизации кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и образования осадка.

После донасыщения при  $100^\circ\text{C}$  маточного раствора карбонатом, гидрокарбонатом и хлоридом натрия до заданной концентрации солей натрия (табл. 2) раствор охлаждали таким же способом, как и в первом цикле. Состав маточного раствора после второго цикла кристаллизации приведен в табл. 2, из которой следует, что содержание солей натрия находится на том же уровне, что и после первого цикла кристаллизации. Расчеты показывают, что возврат маточного раствора в процесс позволяет сократить расход карбоната и гидрокарбоната натрия на приготовление насыщенного раствора и повысить выход продукта до 74,3%.

Согласно рентгенофазовому анализу (рис. 1), твердая фаза, полученная как в первом, так и во втором цикле, содержит сесквикарбонат натрия, для которого характерно наличие на рентгенограмме интенсивных пиков, отвечающих межплоскостным расстояниям  $d = 4,818; 3,26; 3,071; 2,642; 2,506; 2,440; 2,021; 1,954; 1,394 \text{ \AA}$ . Вследствие неполной отмывки продукта от маточного раствора, возможно присутствие  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , о чем свидетельствует наличие малоинтенсивных рефлексов, отвечающих межплоскостным расстояниям соответствующих фаз, хотя аналитически хлорид-ионы в твердой фазе не обнаруживаются.

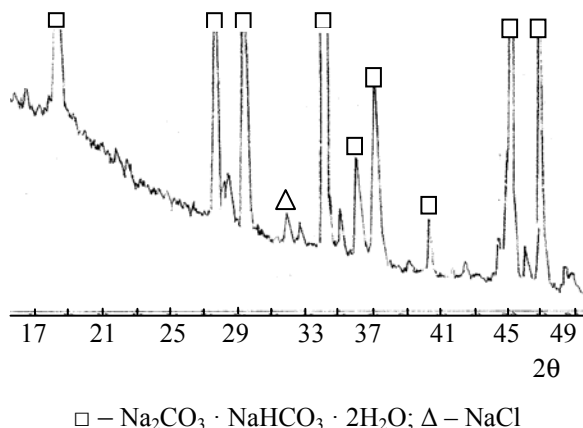


Рис. 1. Рентгенограмма продукта кристаллизации

Согласно электронно-микроскопическому анализу (рис. 2), сесквикарбонат натрия представляет собой крупные кристаллы пластинчатой формы длиной до 2 мм, на поверхности которых расположены мельчайшие частички, вероятнее всего, хлорида натрия. С помощью электронно-зондового микроанализа было установлено, что содержание NaCl не превышает 1,5 мас. %.



Рис. 2. Микрофотография продукта кристаллизации

Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) приведены на рис. 3. На кривой ДСК отмечено наличие глубокого эндоэффекта в области температур 75–150°C, в которой потеря массы образца составляет 29,4 мас. %. Согласно расчетам, потеря массы сесквикарбоната натрия при его нагревании равна 29,6 мас. %: из них 15,9 мас. % приходится на удаление кристаллогидратной воды, 13,7 мас. % – на разложение гидрокарбоната натрия, сопровождающееся удалением 4,0 мас. % химически связанной воды из структуры гидрокарбоната натрия и 9,7 мас. %  $\text{CO}_2$ . Следовательно, продуктом нагревания сесквикарбоната натрия свыше 150°C является  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

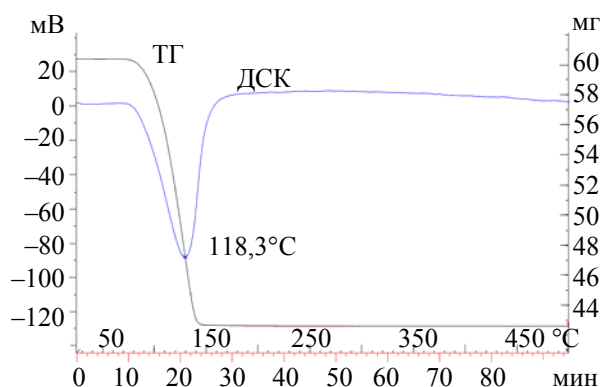


Рис. 3. Кривые динамической термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) продукта кристаллизации

На основании полученных экспериментальных данных произведен расчет материального баланса получения 1 т сесквикарбоната натрия по первому и второму циклу кристаллизации, результаты которого представлены в табл. 3.

Таблица 3

### Материальный баланс получения сесквикарбоната натрия

Статьи прихода	Первый цикл, кг	Второй цикл, кг	Статьи расхода	Первый цикл, кг	Второй цикл, кг
1. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	1 750	490	1. Сесквикарбонат натрия	1 000	1 000
2. $\text{NaHCO}_3$	680	484	2. Маточный раствор	15 100	15 140
3. NaCl	2 310	20	В том числе:		
4. $\text{H}_2\text{O}$	11 500	146	– $\text{Na}_2\text{CO}_3$	1 260	1 257
5. Маточный раствор	–	15 100	– $\text{NaHCO}_3$	196	182
В том числе:			– NaCl	2 290	2 271
– $\text{Na}_2\text{CO}_3$	–	1 260	– $\text{H}_2\text{O}$	11 354	11 430
– $\text{NaHCO}_3$	–	196	3. Потери маточного раствора при промывке	140	100
– NaCl	–	2 290			
– $\text{H}_2\text{O}$	–	11 354			
<i>Итого</i>	16 240	16 240	<i>Итого</i>	16 240	16 240

Примечание. Представлен расчет материального баланса без учета отмычки продукта.

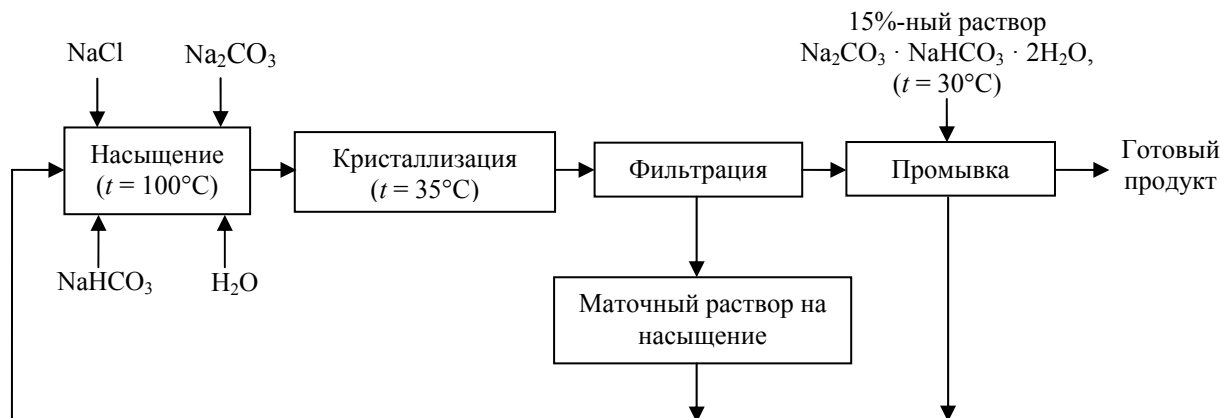


Рис. 4. Функциональная схема получения сесквикарбоната натрия

Как видно из приведенных данных, осуществление рецикла маточного раствора позволяет сократить расход  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с 1750 до 490 кг/т  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  – с 680 до 484 кг/т  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Введение в цикл дополнительно 20 кг хлорида натрия и 146 кг  $\text{H}_2\text{O}$  обусловлено потерей данных компонентов при промывке готового продукта, а также расходом в системе воды на образование  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

На рис. 4 предложена функциональная схема получения сесквикарбоната натрия с рециклом маточного раствора, включающая насыщение раствора при 100°C карбонатом, гидрокарбонатом и хлоридом натрия, политермическую кристаллизацию при постепенном снижении температуры до 35°C, фильтрацию и промывку готового продукта. Отмывка осадка осуществляется насыщенным при 30°C раствором сесквикарбоната натрия. Образующиеся промывные воды смешиваются с маточным раствором и поступают на донасыщение исходными сырьевыми компонентами.

**Заключение.** Разработан способ получения сесквикарбоната натрия с рециклом маточного раствора, что позволило увеличить выход продукта с 54,7 до 74,3%. Показано, что осуществление процесса кристаллизации в политермическом режиме и медленное охлаждение насыщенного раствора обуславливает образование крупнокристаллического осадка сесквикарбоната натрия, частицы которого имеют пластинчатую форму и длину до 2 мм.

## Литература

1. Энергоэкономная технология получения высококачественного кристаллизационного сесквикарбоната натрия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://niochim.kharkov.ua/ru/innovations.html#2>. – Дата доступа: 17.08.2010.
2. Порошок на троне [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.ecostar.com.ua/index.php?option=com\\_content&view=article&id=54:2010-07-05-21-47-38&catid=30:the\\_community&Itemid=2](http://www.ecostar.com.ua/index.php?option=com_content&view=article&id=54:2010-07-05-21-47-38&catid=30:the_community&Itemid=2). – Дата доступа: 17.08.2010.
3. Method of producing non-phosphate detergents based on powdered sodium sesquicarbonate: EP 1690923 Ukraine, C 11 D 3/10, C 11 D 11/04 / O. Kachur, W. Lemeshko; BRANDPAT Kancelaria Patentowa; заявл. 15.02.2005; опубл. 16.08.2006 // Bulletin 2006/33 / European Patent Office. – 2006. – № 12/82.
4. Torgeson, D. R. Heats of formation and decomposition of trona / D. R. Torgeson // J. of Industrial and Engineering Chemistry. – 1948. – Vol. 40, № 6. – P. 1152–1153.
5. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ / Г. Шарло. – М.: Химия, 1966. – 976 с.
6. Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем: в 3 т. / сост.: А. Б. Здановский, Е. Ф. Соловьева, Л. Л. Эрохи, Е. И. Ляховская. – Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1961. – Т. 3. – 950 с.

Поступила 11.03.2012

УДК 667.622.11

**Л. С. Ещенко**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);**Л. Ю. Малицкая**, научный сотрудник (БГТУ);**Г. М. Жук**, младший научный сотрудник (БГТУ);**С. Ю. Пешков**, студент (БГТУ)

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

Исследованы химический, фазовый состав, дисперсность шламов, образующихся при реагентной очистке сточных вод с использованием известкового молока, кальцинированной соды. В зависимости от метода и условий получения шламов изучены свойства суспензий на их основе; вязкость, текучесть, скорость отстаивания, конечный объем отстоя осадка. Показано, что модифицирующие добавки позволяют регулировать реологические свойства шламовых суспензий. Проанализированы особенности подготовки шламов для их переработки на технические материалы.

Chemical and phase composition and dispersity of slurries generated during reagent treatment of waste water by using lime and caustic soda are investigated. The properties of suspension on the bases of the slurries, in particular, viscosity, flowability, sedimentation velocity, final volume of sediment are examined depending on the method and producing conditions of the sludge. It is shown that builders make it possible to adjust rheological properties of the sludge suspensions. Features of the slurries preparation for processing in the technical materials are analyzed.

**Введение.** Одной из острых экологических проблем, требующих решения, является утилизация нарастающих количеств в Республике Беларусь отработанных гальванических растворов и шламов с получением технических материалов для различных отраслей промышленности. Анализ исследований, опубликованных в литературе относительно утилизации осадков, образующихся при очистке сточных вод гальванических производств, показывает, что в настоящее время существует несколько основных направлений использования гальваношламов как вторичного сырья для получения технических материалов [1–3]. Одним из направлений является использование шламов при производстве строительных материалов, в частности керамзита, черепицы, керамических изделий, кирпича [4], однако ряд специалистов отдают предпочтение технологиям, включающим термическую обработку шламов, при которой происходит образование термически и химически устойчивых соединений, что обеспечивает экологическую безопасность при их дальнейшем использовании. В ряде работ [5–8] отмечена целесообразность термической переработки гальваношламов на пигментные материалы, в которых миграционная способность и токсическая активность тяжелых металлов уменьшается до допустимых значений за счет высокотемпературного синтеза образующихся нерастворимых шпинелей, силикатов и других соединений. В случае переработки шлама на пигментные материалы «мокрым способом» одной из стадий является приготовление суспензии с требуемыми химико-технологическими показателями.

В основном суспензия гальванических шламов представляет собой сложную коллоидно-

химическую систему, свойства которой определяются химическим составом, дисперсностью твердой фазы, содержанием водорастворимых веществ и соотношением твердой и жидкой фаз. Исследование системы «шлам – вода» и реологических свойств образующихся при этом суспензий позволяет определить условия, при которых возможно перевести шлам в состояние текучести для дальнейшей его переработки. Основными параметрами, позволяющими регулировать свойства шламовых суспензий, являются соотношение твердой и жидкой фаз или влагосодержание и их вязкость.

Цель данной работы – изучение реологических свойств и седиментационной устойчивости суспензии гальваношламов, образующихся при реагентной очистке сточных вод гальванических производств.

**Методика эксперимента.** Объектами исследования явились гальваношламы, образующиеся при очистке сточных вод известковым молоком на СТПЦ-1 ОАО «Белорусский металлургический завод» (БМЗ), г. Жлобин (шлам № 1) и кальцинированной содой на заводе автоматических линий (БЗАЛ), г. Барановичи (шлам № 2). Исследуемые гальванические шламы представляют собой пастообразную массу, характеризующуюся сложностью и нестабильностью состава, от темно-серого до темно-коричневого цвета, с плотностью 1,16–1,24 г/см<sup>3</sup> и влажностью от 60 до 85 мас. %, значение pH суспензии равно 3,2–7,9.

Отбор проб гальваношламов проводили с периодичностью 1–2 мес., затем их усредняли и подвергали исследованию. Гранулометрический анализ шламов осуществляли на лазерном микроанализаторе распределения частиц по размерам Analysette 22 фирмы FRITSH.



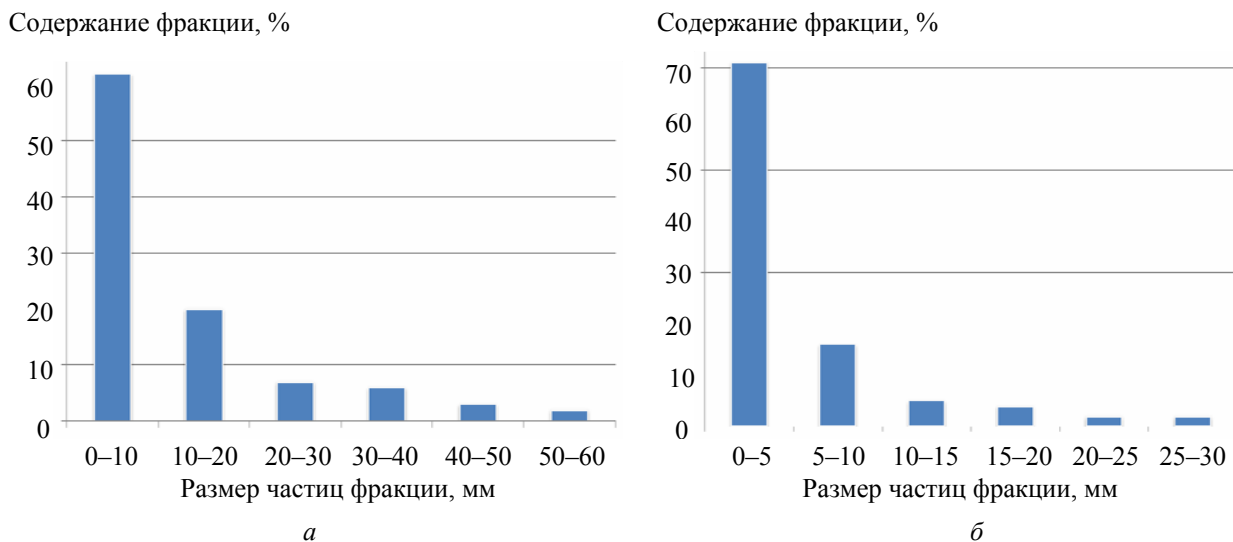


Рис. 1. Диаграммы распределения размера частиц шламов по фракциям:  
 а – шлам № 1; б – шлам № 2

Скорость отстаивания и объем конечного отстоя осадков определяли путем измерения во времени толщины слоя, занимаемого отстоем твердой фазы из одинаковых объемов суспензий [9]. Под конечным объемом отстоя осадка условно понимают объем в процентах от объема суспензии с известной концентрацией, который он займет после 16 ч отстоя. Определение вязкости шламовых суспензий проводили с использованием вискозиметра Энглера объемом 100 мл. Навеску шлама массой 10 г в пересчете на абсолютно сухое вещество помещали в стакан, туда же добавляли воду, доводя объем до 100 мл, и перемешивали до образования однородной суспензии. Приготовленную суспензию наливали в сосуд Энглера до метки и определяли продолжительность истечения суспензии из отверстия вискозиметра при помощи секундомера. Значение вязкости выражали в градусах Энглера ( $^{\circ}$ Э), которые рассчитывали делением продолжительности истечения суспензии на продолжительность истечения такого же объема воды. Исходные шламы модифицировали добавлением к пастообразному материалу модификатора, в качестве которого использовали разбавленную 5%-ную серную кислоту из расчета 2%  $H_2SO_4$  к абсолютно сухому шламу или жидкое стекло с модулем 2,9.

**Экспериментальная часть.** Железокальциевый шлам № 1 (ОАО «БМЗ» СтПЦ-1), согласно рентгенофазовому анализу, содержит кальций в виде сульфатов  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  и  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ , а также карбоната  $CaCO_3$ . С учетом того, что в шламе содержится значительное количество фосфора, можно предположить, что железо в шламе присутствует в виде гидрофосфатов состава  $xFe_2O_3 : yP_2O_5 : zH_2O$ .

Шлам № 2, образующийся на БЗАЛ, имеет рентгенограмму, характерную для рентгеноаморфных соединений. Содержание соединений железа в пересчете на  $Fe_2O_3$  в шламе № 1 составляет 20–40 мас. %, которые находятся в рентгеноаморфном состоянии, соединений кальция в виде  $CaO$  – 20–37 мас. % и других металлов, в частности цинка, меди, – 0,5–7,0 мас. %, никеля, марганца – 0,3–0,8 мас. %. Шлам № 2 содержит, мас. %: соединения железа – до 58; цинка – 20; хрома – 3; меди – 5 в пересчете на их оксиды.

Микроскопические исследования показали, что данные железосодержащие шламы характеризуются полидисперсным составом, включающим частицы и их агломераты различной формы с размерами от долей до десятков микрометров. На основании результатов микроскопического анализа построены диаграммы распределения частиц по размерам для исследуемых шламов (рис. 1). Присутствие частиц разного размера является следствием многокомпонентности шламов. Согласно полученным результатам, в шламе № 1 преобладают частицы, размер которых 0–10 мкм, а в шламе № 2 – 0–5 мкм. Характерно, что шлам № 1 содержит несколько больший средний размер частиц, чем шлам № 2, что связано с содержанием кристаллических соединений – сульфата и карбоната кальция. Результаты изучения скорости отстаивания твердой фазы и ее объемов в зависимости от продолжительности представлены на рис. 2.

Во всех случаях концентрация твердой фазы в исследуемых суспензиях составляла 5 мас. %. Объем железокальциевого шлама № 1, образовавшегося при нейтрализации сточных вод известковым молоком, быстро уменьшается по



мере отстаивания; в течение часа происходит его уплотнение и дальнейшее выдерживание суспензии не влияет на объем как твердой, так и жидкой фазы. Объем конечного отстоя осадка составляет 29%. Высокая скорость отстаивания данного шлама объясняется его фазовым составом и дисперсностью. Как было отмечено, данный шлам состоит, в основном, из рентгеноаморфных соединений железа и соединений кальция в виде  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$  с размером кристаллов 4,7–7,1 мкм, которые быстро оседают и уплотняются. Характерно, что более мелкие частички рентгеноаморфных соединений железа и других металлов в этом случае также быстро отстаиваются, что может быть обусловлено влиянием солевой среды, в частности за счет растворимости  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , оказывающей коагулирующее действие. Отстаивание твердой фазы шлама № 2 практически не происходит, поскольку, исходя из анализа экспериментальных данных, следует, что он содержит частицы с размером, приближающимся к размерам золь, и, значит, седиментация под действием гравитационных сил протекает крайне медленно.

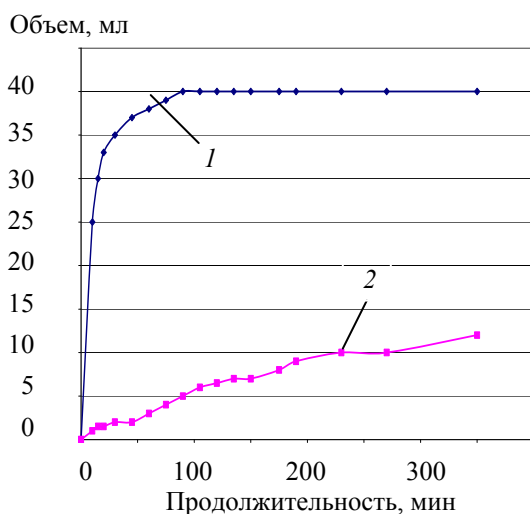


Рис. 2. Зависимость объема осветленной жидкой фазы в суспензиях шламов от продолжительности отстаивания: 1 – шлам № 1; 2 – шлам № 2

Модифицирование шламов серной кислотой с последующим приготовлением на их основе суспензий приводит к некоторым изменениям технологических характеристик осадков, что видно из результатов, представленных на рис. 3. Характерным свойством данных суспензий является более низкая способность к оседанию частиц дисперсной фазы (особенно в течение первых часов), что, по всей вероятности, связано с пептизирующим действием серной

кислоты, в результате чего происходит структурирование и образование устойчивой свободнодисперсной системы.

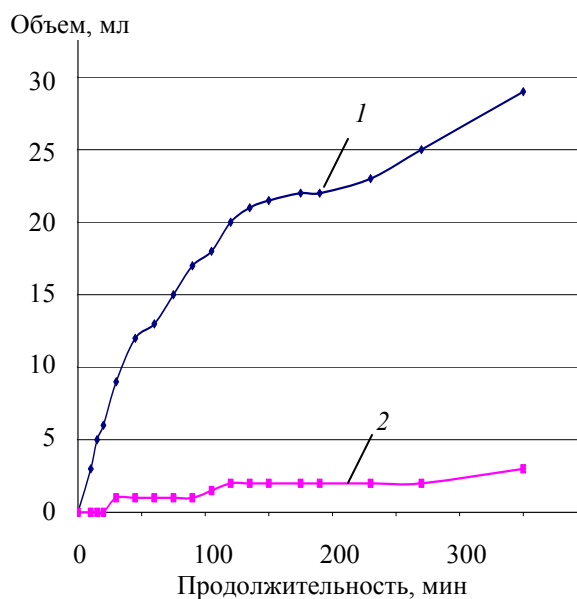


Рис. 3. Зависимость объема осветленной жидкой фазы в суспензиях шламов, модифицированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , от продолжительности отстаивания: 1 – шлам № 1; 2 – шлам № 2

Исследуемые шламы при одинаковом влагосодержании имеют различную вязкость, что указывает на различие минералогического гранулометрического состава.

Наибольшая способность к текучести при влагосодержании 80 мас. % отмечается у гальванического шлама № 1, в то время как шлам № 2 не обладает текучестью.

Для повышения текучести шламов в качестве разжижающей добавки использовали силикатное жидкое стекло с модулем 2,9.

Способность шламов к текучести при введении разжижающего реагента оценивали по кривым, представленным на рис. 4.

Согласно полученным данным, при расходе жидкого стекла 0,9–1,0% текучесть суспензий на основе шлама № 1 и 2 составляет 1,3 и 2,9°Э соответственно.

Значительное отличие в текучести суспензий, содержащих жидкое стекло, может свидетельствовать о том, что частички твердой фазы шламов имеют различную поверхностную активность к ионному обмену и мицеллообразованию. Как известно, свободнодисперсные системы, к которым можно отнести гальваношламы, способны сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды и устойчивость к распределению фаз и, следовательно, агрегативную стабильность.

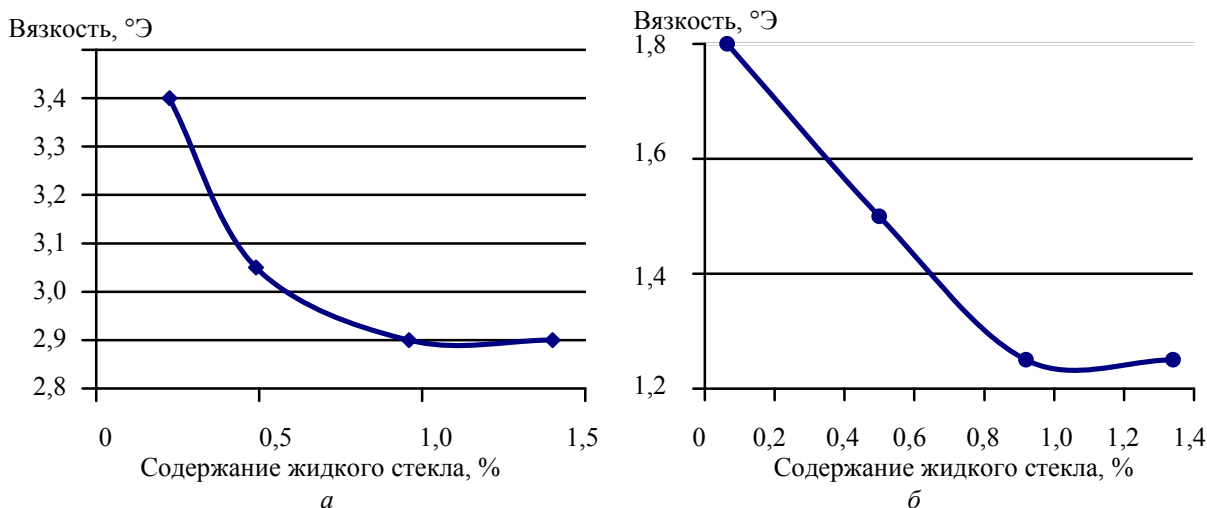


Рис. 4. Зависимость вязкости суспензий шламов от содержания жидкого стекла:  
*a* – шлам № 2; *б* – шлам № 1

**Заключение.** Установлено, что шламы, образующиеся при очистке сточных вод гальванических производств реагентным методом, отличающимся природой применяемого реагента-осадителя, имеют различные реологические свойства, дисперсность и, следовательно, седиментационную устойчивость. Показано, что гальванические шламы, образующиеся при очистке сточных вод с помощью известкового молока, содержат кристаллическую фазу в виде соединений кальция, с размером частиц до 10 мкм, которые быстро оседают и уплотняются. Шламы, образующиеся при очистке сточных вод с помощью кальцинированной или каустической соды, представляют собой свободнодисперсные, седиментационноустойчивые системы, в которых размер частичек твердой фазы находится на уровне наночастиц.

#### Литература

1. Технология и использование продуктов на основе гальваношламов / В. М. Макаров [и др.] // Химическая промышленность. – 1999. – № 6. – С. 20–24.
2. Комплексная оценка технологий утилизации осадков сточных вод гальванических производств / С. С. Тимофеева [и др.] // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 1. – С. 68–71.
3. Обзор современных способов утилизации гальваношламов. Сборник научных статей. Инфолайн [Электронный ресурс]. – 2011. – Т. 13. – Режим доступа: [www/basf/ru/](http://www/basf/ru/). – Дата доступа: 20.03.2011.
4. Зубарева, Г. И. Утилизация шламов гальванических производств / Г. И. Зубарева // Химическая промышленность. – 1999. – № 5. – С. 22–26.
5. Способ получения коричневого пигмента: пат. 3949 Респ. Беларусь, МКИ С 09 С 1/24 / Л. С. Ещенко, В. Д. Кордииков; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № 19980583; заявл. 18.06.98; опубл. 30.06.01.
6. Пигмент и способ его получения: пат. 2118973 Россия, МПК 7 С 09 С 1/00, С 09 С 1/02, С 09 С 1/24 / В. Н. Тимошин, В. В. Селин, Ю. М. Милехин; заявитель Федеральный центр двойных технологий «Союз». – № 97103346/25; заявл. 06.03.97; опубл. 20.09.98.
7. Способ получения коричневого железосодержащего пигмента: пат. 2057154 Россия, С 09 С 1/24 / И. П. Добровольский, А. П. Кулинич, С. В. Попова, Б. Я. Кривинский; заявитель АОЗТ «Южуралсантехмонтаж». – № 94003340/26; заявл. 28.01.94; опубл. 27.03.96.
8. Способ получения пигмента: пат. 2389746 Россия, МПК 7 С 09 С 1/22 / А. Б. Байкин, И. А. Шубенин, Е. А. Индейкин; заявитель ООО «Ярославский пигмент». – № 2007125768/15; заявл. 09.07.07; опубл. 20.01.09.
9. Вассерман, И. М. Химическое осаждение из растворов / И. М. Вассерман. – Л.: Химия, 1980. – 280 с.

Поступила 11.03.2012

УДК 661.846'023:66.063.62

**Е. В. Махрова**, магистрант (БГТУ); **Л. С. Ещенко**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);  
**Н. В. Крупица**, студентка (БГТУ)

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИГИДРАТОВ ОКСИДА МАГНИЯ КАК НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ

Установлено влияние условий получения гидроксида магния на его состав, в частности содержание неструктурной «сверхстехиометрической» воды, которая может быть локализована в межслоевом пространстве слоистой структуры. Определены условия образования и формирования кристаллической структуры гидроксида магния типа брусита, содержащего до 8 мас. % «сверхстехиометрической» воды, которая удаляется при нагревании до температуры 300–350°C. Отмечено образование основных карбонатов магния при использовании дистиллированной воды, содержащей растворенный углекислый газ.

The Influence of production conditions of magnesium hydroxide on its composition, in particular, content of unstructured “superstochiometric” water, which can be localized in the interlayer space of the layered structure is traced. The Conditions of formation of the crystal structure of type brucite magnesium hydroxide containing up to 8 wt % “superstochiometric” water which is removed by heating to 300–350°C are defined. The formation of the magnesium basic carbonates by using distilled water containing dissolved carbon dioxide is observed.

**Введение.** Среди химических соединений особое внимание заслуживают полигидраты оксидов металлов, которые находят широкое применение для различных технологических целей. Полигидраты оксидов металлов характеризуются многообразием модификаций. Например, гидратированные оксиды алюминия, имея слоистую структуру, как отмечают авторы [1], могут существовать в виде оксигидроксидов  $AlO(OH)$  – псевдобемит, бемит, гидроксидов  $Al(OH)_3$  – байерит, гиббсит, гидраргилит. Слоистая структура характерна и для других гидратированных оксидов металлов. Известно [2], что полигидраты оксида магния так же, как и оксиды никеля, железа, имеют слоистую структуру типа брусита. Отмечено [3], что межплоскостные расстояния между слоями в структуре полигидратов оксидов металлов в зависимости от условий получения могут несколько изменяться в результате локализации в межслоевом пространстве молекул  $H_2O$ , которые могут удерживаться там за счет образования прочных водородных связей с кислородом  $OH^-$ -групп, координированных катионом. Автором [4] предложено такую воду называть «сверхстехиометрической» и относить ее применительно к гидроксидам металлов к неструктурной  $H_2O$ . Как отмечено в работах [5–7], наличие в гидратированных оксидах металлов «сверхстехиометрической» воды предопределяет возникновение носителей зарядов в электрическом поле вследствие протолитической диссоциации молекул  $H_2O$ , из-за чего возможно появление электрореологического эффекта (ЭРЭ) в электрореологических суспензиях (ЭС). Согласно [8], ЭРЭ возникает под действием электрического поля в результате

увеличения предела текучести и эффективной вязкости суспензии.

Исходя из вышесказанного, целью данной работы явилось исследование влияния условий получения полигидратов оксида магния на содержание «сверхстехиометрической» воды, которая может инициировать возникновение ЭРЭ в электрореологических суспензиях.

Образцы гидратированного оксида магния получали периодическим методом осаждения при следующем порядке смешения реагентов: раствор соли магния вводили в раствор осадителя, поскольку, как отмечено в работе [9], осадки полигидратов оксида магния, полученные при таком порядке смешения, являются гидрофильными из-за присутствия избытка  $OH^-$ -групп, которые, адсорбируясь на поверхности, ее гидрофилизуют. При получении осадков гидратированных оксидов магния варьировали концентрацию растворов, приготовленных из хлорида либо нитрата магния, температуру, расход (мл/мин) раствора соли магния. В качестве щелочного реагента использовали водный раствор аммиака, содержащий 25 мас. %  $NH_3$ . Осаждение проводили при 20 и 70°C и интенсивном перемешивании до достижения значения рН среды 9,5–10,0. Свежеосажденные осадки, полученные при температуре 20°C, подвергали старению в течение 48 ч при температуре 70°C в жидкой фазе, которая образовалась в результате процесса осаждения. После старения осадка его отделяли от жидкой фазы на вакуум-филт্রে, осадок отмывали до отрицательной реакции на хлорид- или нитрат-ионы в промывных водах, затем сушили при температуре  $(25 \pm 5)^\circ C$  до постоянной массы. Содержание воды, хлорид-, нитрат-ионов определяли весовым

методом, содержание MgO – комплексометрическим, фазовый состав – с помощью дифрактометра 08 Advance фирмы Bruker AXS (Германия). Кривые сушки строили на основании данных, полученных с помощью анализатора влажности MA 30 Sartorius. Термический анализ синтезированных продуктов осуществлялся с помощью дериватографа Paulik-Paulik-Erdey Q-1500.

**Основная часть.** В основе процесса осаждения гидратированного оксида магния лежит реакция гидролиза соли магния, при этом образуются осадки, характеризующиеся различным составом и свойствами. Условия получения осадков гидратированного оксида магния и результаты их исследования представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, образец № 1 содержит 8,8 мас. % карбонат-ионов, что обусловлено наличием в дистиллированной воде растворенного углекислого газа, в результате чего возможно образование основных карбонатов магния. Согласно [10], переход от структуры гидроксида к структуре основной соли совершается за счет реакционноспособных промежуточных слоев путем замещения гидроксильных групп этих слоев на другие анионы. При образовании основных солей в структуре гидроксидов сохраняется симметрия расположения ионов металла, характерная для решетки соответствующего гидроксида. Вместе с тем происходит увеличение расстояний между катионами в зависимости от типа замещающего постороннего аниона, поэтому возможно как статическое распределение анионов с непрерывным переходом от состава гидроксида к составу основной соли, так и ограниченное замещение гидроксильных ионов. Ввиду локализации карбонат-ионов в структуре гидроксида магния, при осаждении

образца № 1 его рентгенограмма характеризуется наличием слабоинтенсивных размытых пиков, которые соответствуют пикам на рентгенограмме брусита (рис. 1).

Образец № 2, полученный из растворов на основе бидистиллята при таких же условиях как образец № 1, содержит 0,9 мас. % карбонат-ионов, на таком же уровне находится содержание CO<sub>2</sub> и в образце № 5. Для образцов № 3, 4 количество карбонатов не превышает 0,5 мас. % (табл. 1).

Определение степени гидролиза показало, что полное превращение соли магния в гидратированный оксид достигнуто только в случае использования нитрата магния, что обусловлено, как отмечено в [11], его более высокой гидролизуемостью, в случае использования хлорида магния степень гидролиза составляет 0,98–0,99.

Согласно стехиометрическому составу гидроксида магния Mg(OH)<sub>2</sub>, в нем содержится 68,96 и 31,04 мас. % MgO и H<sub>2</sub>O соответственно. По экспериментальным данным, состав образца № 4 практически соответствует стехиометрическому составу (табл. 1), в то время как другие образцы несколько отличаются как по содержанию MgO, так и H<sub>2</sub>O. Из данных по потере массы образцами гидратированного оксида магния, высушенных при одинаковых условиях и нагретых до 850°C, следует, что максимальное содержание воды наблюдается у образца № 3 (табл. 1). Это указывает на присутствие в составе образца молекул «сверхстехиометрической» воды, количество которой в других образцах ниже и составляет 1,9; 0,5; 6,5 мас. % для образцов № 2, 4, 5 соответственно. Исходя из экспериментальных данных, рассчитан брутто-состав полученных образцов, который представлен в табл. 2.

Таблица 1

**Условия получения осадков гидратированного оксида магния и результаты их исследования**

Номер образца	Условия получения				Результаты исследования			
	Природа соли и концентрация раствора	Расход раствора соли магния, мл/мин	T, °C	Значение pH	Содержание, мас. %		Потеря массы при прокаливании, мас. %	Степень гидролиза
					MgO	CO <sub>2</sub>		
1	MgCl <sub>2</sub> , 0,05 н.	50	20	10,0	60,7	8,8	37,4	0,98
2	MgCl <sub>2</sub> , 0,05 н.	50	20	10,0	66,3	0,9	32,6	0,98
3	MgCl <sub>2</sub> , 1,0 н.	3	20	10,0	59,3	0,4	39,1	0,98
4	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 1,0 н.	3	20	9,9	68,3	0,5	31,7	1,0
5	MgCl <sub>2</sub> , 1,0 н.	3	70	9,7	62,6	0,8	37,1	0,99

*Примечание.* Образец № 1 осаждался из раствора на основе дистиллированной воды. Образцы № 2–5 осаждались из растворов на основе бидистиллята. Образец № 5 получен без стадии старения осадка в жидкой фазе.

Таблица 2  
**Брутто-состав образцов  
 полигидратов оксида магния**

Номер образца	Брутто-состав образцов
1	$\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \{0,05\text{H}_2\text{O}\} \cdot 0,17\text{CO}_2 \cdot 0,01\text{Cl}_2$
2	$\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \{0,06\text{H}_2\text{O}\} \cdot 0,02\text{CO}_2 \cdot 0,01\text{Cl}_2$
3	$\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \{0,45\text{H}_2\text{O}\} \cdot 0,003\text{CO}_2 \cdot 0,01\text{Cl}_2$
4	$\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \{0,015\text{H}_2\text{O}\} \cdot 0,015\text{CO}_2$
5	$\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \{0,23\text{H}_2\text{O}\} \cdot 0,004\text{CO}_2 \cdot 0,01\text{Cl}_2$

*Примечание.* { } – количество «сверхстехиометрической» воды.

Согласно брутто-составу, на 1 моль MgO приходится 1 моль химически связанной воды в виде OH<sup>-</sup> групп и различное количество «сверхстехиометрической» неструктурной воды в виде адсорбированной и, по всей вероятности, локализованной в межслоевом пространстве слоистой структуры.

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы № 2–5 имеют одинаковую рентгено-

грамму, представленную на рис. 1, которая, согласно набору значений межплоскостных расстояний, идентична рентгенограмме гидроксида магния, имеющего слоистую структуру брусита. Девиватограмма образца № 3 приведена на рис. 2, на которой присутствуют два эндотермических эффекта в интервале температур 30–360 и 360–560°C с минимумами при 130 и 430°C соответственно.

Первый эндотермический эффект может быть обусловлен отщеплением «сверхстехиометрической» воды, которая локализована в межслоевом пространстве и адсорбирована на поверхности частиц, а эндотермический эффект с минимумом при 430°C связан с отщеплением химически связанной воды в виде OH<sup>-</sup> групп, координированных катионом.

Согласно термогравиметрической кривой ТГ (рис. 2), в интервале температур 30–360°C потеря массы составляет 7,7 мас. %, а при 360–560°C – 31,0 мас. %, что практически соответствует 1 моль химически связанной H<sub>2</sub>O на 1 моль MgO в исследуемом образце.

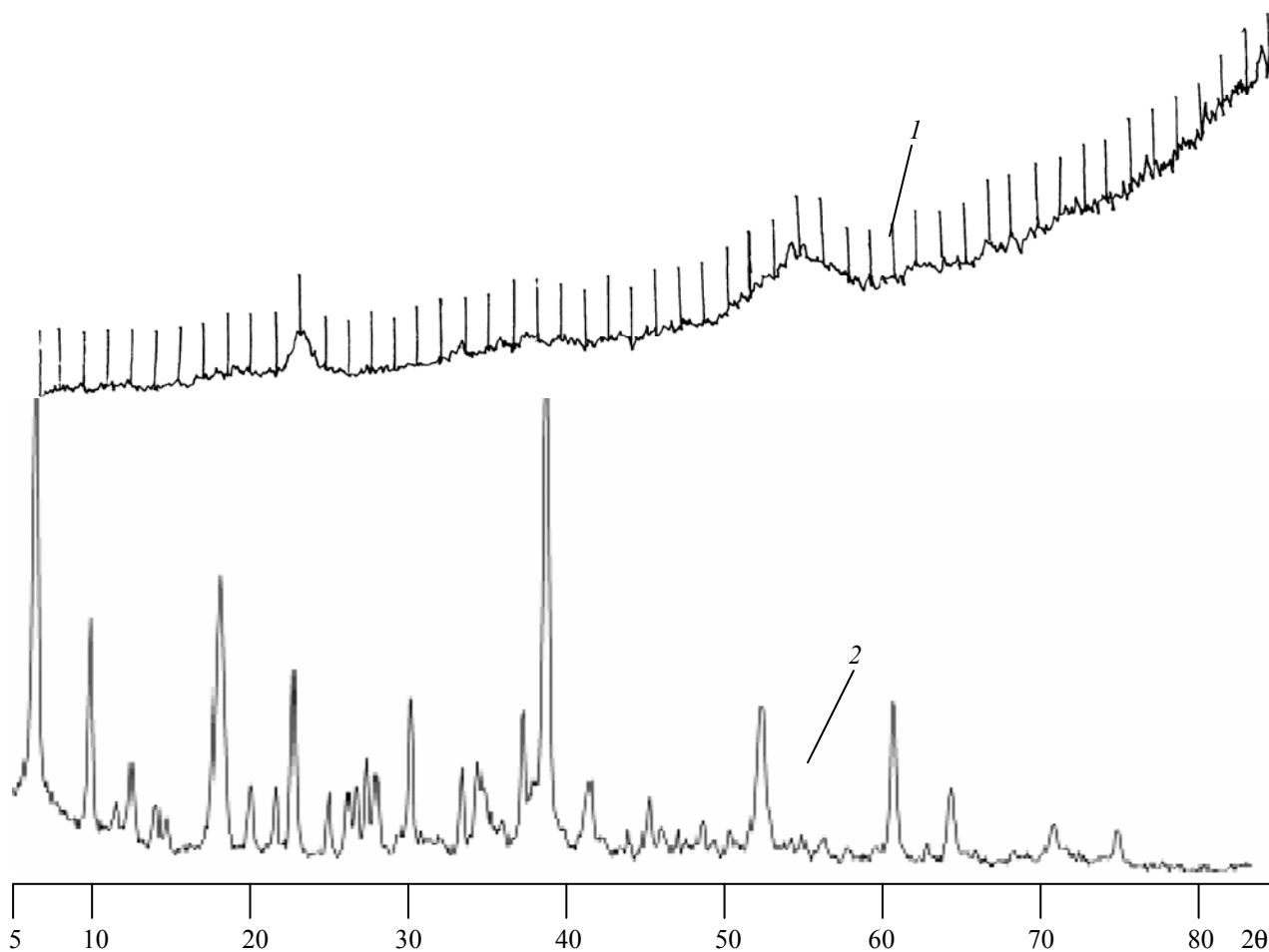


Рис. 1. Рентгенограммы полигидратов оксида магния:  
 1 – рентгенограмма образца № 1;  
 2 – рентгенограмма образца № 3 (табл. 2)

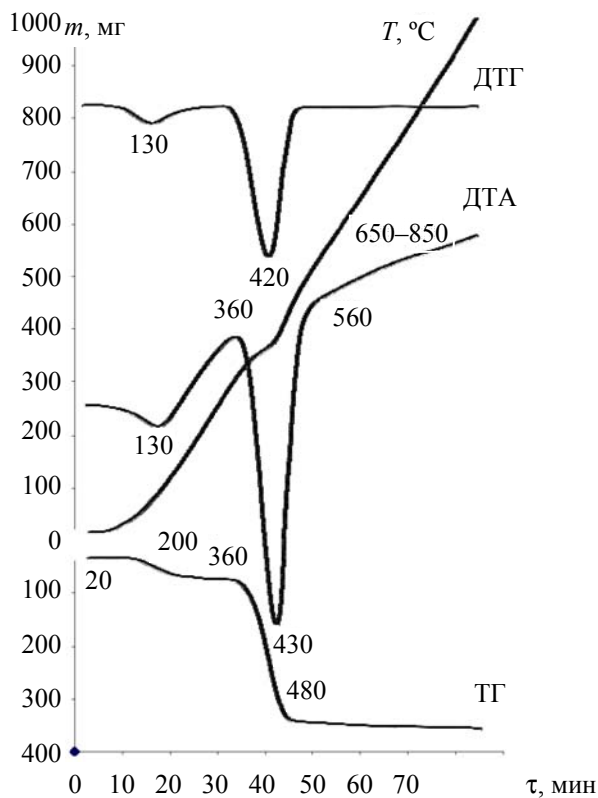


Рис. 2. Дериватограмма гидратированного оксида магния

Для изучения характера термического обезвоживания образцов гидроксида магния получены экспериментальные данные потери массы образцами № 1–5 в политермическом режиме в интервале температур 30–850°C (рис. 3). Как видно из рисунка, ход кривых для образцов № 2–5 идентичный, наблюдаются две точки перегиба: первая точка при температуре 300°C,

вторая – 550°C. Химически связанная вода, как уже было отмечено, начинает отщепляться при температуре 300–350°C. При температуре от 30 до 350°C потеря массы образцами составляет 3,7; 7,7; 4,65; 8,29 мас. % для образцов № 2–5 соответственно. При этом для образцов № 2 и 4 масса удаляемой  $H_2O$  в интервале температур 100–300°C не превышает 2,5 мас. %, для образцов № 3 и 5 значительно выше и составляет 5,6 и 5,0 мас. % соответственно. Данные результаты явились основанием для предположения, что, во-первых, в образцах имеется «сверхстехиометрическая» вода, которая локализована в межслоевом пространстве слоистой структуры брусита и прочно удерживается за счет образования водородных связей с кислородом химически связанных ОН-групп; во-вторых, ее количество определяется условиями синтеза, т. е. концентрацией растворов реагентов и скоростью осаждения. Адсорбированная  $H_2O$ , скорее всего, удаляется при температурах не выше 100°C, и ее содержание находится на уровне 2–4 мас. %, что следует из кривых сушки (рис. 4). С повышением температуры до 130°C масса отщепляемой воды увеличивается и достигает 3,1 и 5,7 мас. % для образцов № 3 и 5 соответственно. Однако масса воды, оставшейся в составе образцов, выдержанных при 130°C в изотермических условиях, превышает расчетное содержание  $H_2O$  в  $Mg(OH)_2$ .

Наличие в полигидратах оксида магния неструктурной «сверхстехиометрической» воды, которая может быть активатором электрореологического эффекта, дает возможность предположить, что данное соединение, полученное при заданных условиях, может быть использовано в качестве наполнителей ЭРС.

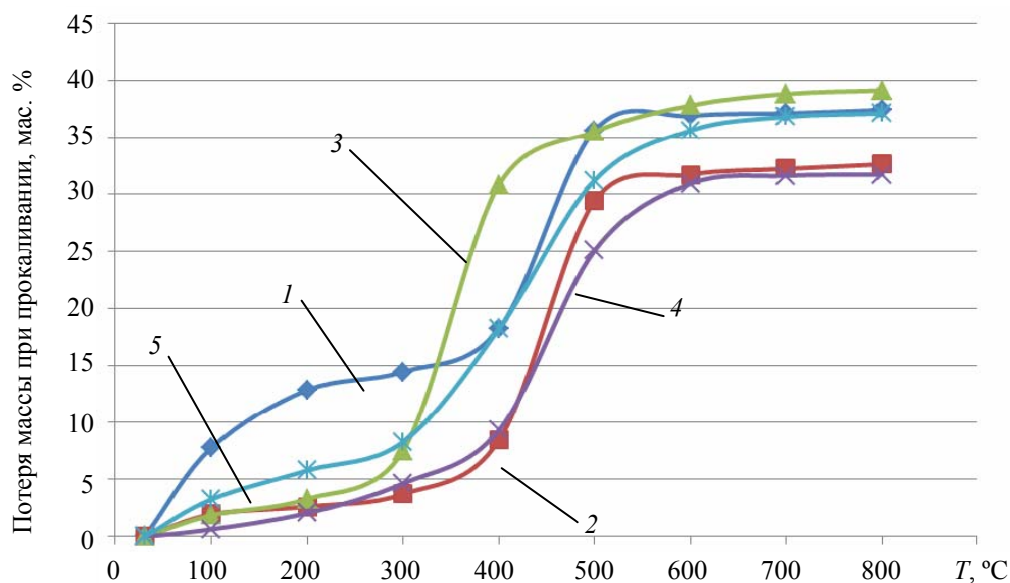


Рис. 3. Кривые потери массы гидратированными оксидами магния:  
1–5 – кривые потери массы образцами № 1–5 соответственно



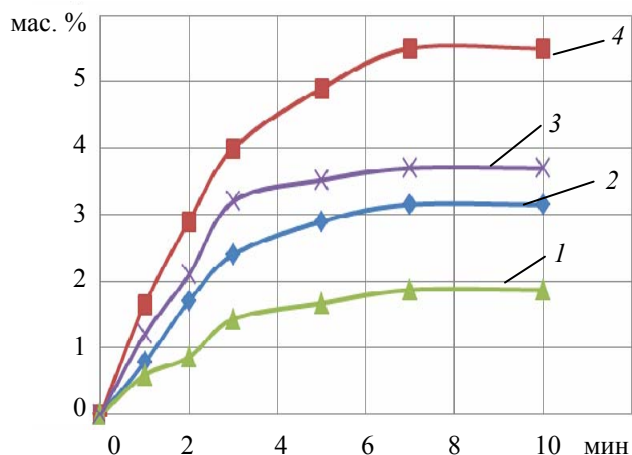


Рис. 4. Кривые сушки для полигидратов оксида магния: 1, 3 – при 100°C; 2, 4 – при 130°C для образцов № 3, 5 соответственно

**Заключение.** Показано влияние условий получения гидроксида магния на его состав, в частности содержание неструктурной «сверхстехиометрической» воды, а также  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Установлены условия осаждения гидратированного оксида магния (расход реагентов, концентрация растворов, температура), при которых образуются осадки, содержащие до 8 мас. % «сверхстехиометрической» воды, которая удаляется при нагревании до температуры 300–350°C и может являться активатором электрореологического эффекта в ЭРС.

Отмечено образование основных карбонатов магния при использовании дистиллированной воды, содержащей растворенный углекислый газ.

#### Литература

1. Исупов, В. П. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия / В. П. Исупов // Журнал структурной химии. – 1999. – № 5. – С. 832–848.

2. Вассерман, И. М. Химическое осаждение из растворов / И. М. Вассерман. – Л.: Химия, 1980. – 206 с.

3. Липпенс, Б. К. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Б. К. Липпенс, И. И. Стегерда; под ред. Б. Г. Линсена. – М.: Мир, 1973. – 232 с.

4. Исследование реальной структуры игольчатого гетита, образующегося на стадии старения осадков при производстве катализаторов / О. П. Криворучко [и др.] // Кинетика и катализ. – 1974. – № 5. – С. 1323–1327.

5. Ещенко, Л. С. Влияние температуры на электрореологический отклик диэлектрических суспензий на основе водосодержащего наполнителя / Л. С. Ещенко, Е. В. Коробко, Н. А. Бедик // Инженерно-физический журнал. – 2009. – № 4. – С. 10–15.

6. Коробко, Е. В. Исследование электрореологической чувствительности суспензий на основе водосодержащего наполнителя / Е. В. Коробко, Л. С. Ещенко, Н. А. Бедик // Коллоидный журнал. – 2007. – № 2. – С. 201–205.

7. Бедик, Н. А. Структурно-реологические свойства термоустойчивых электрочувствительных суспензий на основе высокодисперсных гидратированных оксидов алюминия и хрома: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Н. А. Бедик; НАН Беларуси. – Минск, 2012. – 30 с.

8. Коробко, Е. В. Электроструктурированные (электрореологические) жидкости: особенности гидромеханики и возможности использования / Е. В. Коробко. – Минск: ИТМО АН Беларуси, 1996. – 142 с.

9. Чалый, В. П. Гидроокиси металлов / В. П. Чалый. – Киев: Навук. думка, 1972. – 153 с.

10. Feitknecht, W. Solubility constants of metal oxides, metal hydroxides and metal hydroxide salts in aqueous solution / W. Feitknecht, P. Schindler // Pure Appl. Chem. – 1963. – № 6. – P. 130–192.

11. Чалый, В. П. Влияние условий осаждения на содержание воды и кажущийся объем осадков гидроокисей металлов / В. П. Чалый, В. Т. Зоря, З. Я. Макарова // Журнал неорганической химии. – 1965. – № 1. – С. 265–267.

Поступила 11.03.2012

УДК 622.364:622.765

**Ф. Ф. Можейко**, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, главный научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

**Т. Н. Поткина**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

**И. И. Гончарик**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

**А. И. Войтенко**, научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

**В. В. Шевчук**, доктор химических наук, заведующий отделом минеральных удобрений (ИОНХ НАН Беларуси)

### УСТРАНЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ШЛАМОВ НА ПРОЦЕСС ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТОВ

Приведены результаты исследований по устранению отрицательного влияния тонкодисперсных шламов на процесс флотации фосфоритовой руды. С этой целью предложено проводить обесшламливание фосфоритов методом флотации с применением в качестве реагента-коллектора неионогенных поверхностно-активных веществ, а также путем сепарации фосфоритовой руды в сильном магнитном поле. Результаты опытов по флотации исходной фосфоритовой руды крупностью  $-0,16$  мм и немагнитной фракции этой руды, выделенной после сепарации руды в сильном магнитном поле, показывают, что флотация немагнитной фракции протекает значительно эффективнее, чем флотация исходной руды.

The results of studies on elimination of the negative influence of fine slime on the process phosphate ore flotation were presented. It was proposed to carry out desliming phosphate by flotation method using non-ionic surfactants as a reagent-collector, as well as by separating phosphate ore in the strong magnetic field. The results of experiments on the flotation of the initial phosphate ore with particle size  $-0,16$  mm and a non-magnetic fraction of the ore, selected after the separation of ore in a strong magnetic field, show that the flotation of non-magnetic fraction occurs much more efficiently than the original ore flotation.

**Введение.** Основным источником фосфора на Земле являются фосфоритовые руды, на долю которых приходится 91% фосфатного сырья, а на апатитовые руды – только 9% [1]. На базе разведанных сырьевых ресурсов промышленность минеральных удобрений использует для сернокислотной переработки лишь концентраты апатитовых руд хибинской и ковдорской групп (для производства фосфорной кислоты и удобрений на ее основе). К сожалению, запасы апатитовых руд, пригодные для открытой добычи, вскоре будут исчерпаны.

Добывать фосфатное сырье и его перерабатывать становится все сложнее и дороже. В связи с этим вовлечение в производство минеральных удобрений новых источников фосфатного сырья, в том числе бедных белорусских фосфоритов, территориально приближенных к потребителю, является одной из важнейших задач химической промышленности.

Нами показано [2, 3], что желваковые фосфоритовые руды белорусских месторождений относятся к труднообогатимым рудам, что обусловлено их сложным минеральным составом, тонким взаимопроращением фосфата и железосодержащих минералов, наличием глинистых веществ и растворимых соединений. Все это делает практически невозможным получение из них традиционными методами обогащения высококачественных концентратов без применения новых технологических приемов, принципиально изменяющих свойства руды.

Анализ технологии обогащения фосфоритовых руд с различным содержанием полезного компонента ( $P_2O_5$ ) говорит о том, что в настоящее время не существует универсальных методов обогащения низкосортных фосфоритов, позволяющих получить из них кондиционные фосфоритные концентраты для сернокислотной переработки на фосфорные и комплексные удобрения из-за низкого содержания  $P_2O_5$  в готовом продукте и повышенного содержания в них «вредных» примесей ( $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ ). Показано, что одной из причин низкой рентабельности фосфоритовых предприятий России являлось низкое извлечение  $P_2O_5$  в концентрат в связи с большими потерями со шламами в процессе механического обесшламливания фосфоритовой руды. Вследствие этого нами предложены нетрадиционные методы устранения указанного недостатка: флотационное обесшламливание фосфоритов, обесшламливание их путем сепарации в сильном магнитном поле с получением шламового продукта, пригодного для получения комплексных, в том числе суспендированных (СЖКУ) удобрений.

**Основная часть.** Результаты рентгенофазового и химического анализа показывают, что основными минералами в фосфоритовой руде Мстиславльского месторождения являются кварц, карбонатапатит, полевые шпаты и глаукоцит. Вследствие различной твердости кварца (7), полевых шпатов (6), фосфорита (2,0–2,5) и глаукоцита (2,5) при тонком измельчении руды



наблюдается сильное переизмельчение фосфорита и глауконита.

Как видно из табл. 1, содержание  $P_2O_5$  в измельченной руде закономерно возрастает с уменьшением крупности фракции. Эти особенности различных минералов фосфоритовой руды Мстиславльского месторождения должны быть учтены при разработке технологии обогащения этой руды, чтобы не допустить больших потерь  $P_2O_5$  в процессе обесшламливания руды, как это имело место при обогащении фосфоритовых руд Егорьевского и Полпинского месторождений в Российской Федерации.

Таблица 1  
**Химический и гранулометрический состав мытого фосфоритового концентрата флотационной крупности**

Класс крупности, мм	$\gamma$ , %	$\beta$ $P_2O_5$ , %	$\epsilon$ $P_2O_5$ , %
+0,16	3,84	9,69	2,37
-0,16+0,125	27,74	12,81	22,73
-0,125+0,1	22,43	15,63	22,66
-0,1+0,071	25,06	16,75	27,52
-0,071+0,063	7,90	16,88	8,74
-0,063	13,02	17,50	15,96

*Примечание.*  $\gamma$  – выход;  $\beta$  – содержание;  $\epsilon$  – извлечение. То же для табл. 2–4.

Анализ качественно-количественных показателей обогащения методом промывки, обесшламливания и флотации фосфоритовых руд показывает, что они значительно ниже показателей обогащения апатитовых руд. Качество фосфоритовых концентратов по содержанию  $P_2O_5$  на 12–20% ниже качества апатитовых концентратов, расход основных карбоксильных реагентов-собирателей при флотации фосфоритов более чем на порядок выше (1000–2500 г/т), чем при флотации апатитов (100–200 г/т), потери  $P_2O_5$  с отходами продуктов переработки фосфоритов достигают 25–35% от исходной руды.

Вызвано это тем, что по своим текстурным особенностям, химико-минералогическому составу, степени вкрапленности минералов, содержанию глауконитовых, глинистых и других «вредных» примесей фосфоритовые руды существенно отличаются от апатитовых руд. Так, благодаря наличию трещин и микропор фосфориты любых месторождений имеют очень развитую удельную поверхность (15–20 м<sup>2</sup>/г), в то время как для Кольских апатитов она составляет 1 м<sup>2</sup>/г.

Из литературы известно [4], что тонкие шламы в той или иной степени ухудшают флотацию. При флотации фосфоритовых руд отрицательное действие тонких шламов выражено очень сильно.

Из общей теории флотации следует, что действие тонких шламов на флотацию весьма разносторонне. Шламы не избирательно и в больших количествах поглощают реагенты-собиратели, налипают на поверхность минеральных частиц и пузырьков воздуха, растворяются значительно быстрее, чем крупные частицы в жидкой фазе пульпы, повышают концентрацию в пульпе ионов, взаимодействующих с собирателями. В результате этого флотация ухудшается.

При флотации фосфоритов ухудшение процесса происходит за счет того, что:

- тонкие шламы переходят в пену малоизбирательно и часто разубоживают концентрат;
- зернистые частицы флотируются плохо.

Только после удаления тонких шламов флотация зернистых частиц восстанавливается (обычно не полностью);

- флотация резко замедляется;
- флотационная пена мало минерализована и чрезмерно устойчива.

Для снижения расхода флотационных реагентов, обеспечения нормальной безаварийной работы обогатительных фабрик, предотвращения обильного пенообразования перед флотацией фосфоритовых руд Егорьевского и Полпинского месторождений исходный материал тщательно обесшламливается в гидроциклонах по классу –0,071 мм. Сливы гидроциклонов, содержащие 18–19%  $P_2O_5$ , направляются на обезвоживание, а затем на хранение в пруды-отстойники. Потери  $P_2O_5$  со шламами достигают 25–35%. Такие большие потери полезного компонента при механическом обесшламливании фосфоритовой руды как в центробежном поле (в гидроциклонах), так и в поле сил тяжести (в гидросепараторах, в спиральных и других классификаторах) обусловлены тем, что процесс классификации различных минералов по крупности частиц базируется на различной скорости осаждения минеральных частиц. Как известно [5], она прямо пропорциональна квадрату радиуса частиц, разности между плотностью твердых частиц и плотностью жидкой фазы и обратно пропорциональна вязкости дисперсионной среды. Поскольку твердость по шкале Мооса, определяющая также и прочность на измельчение, глауконита (2,5) очень близка к твердости фосфорита (2,0–2,5), то при тонком измельчении фосфоритовой руды эти минералы будут сильно переизмельчаться, а крупность их частиц будет практически одинакова. Эти же минералы имеют также очень близкую плотность: 2890 кг/м<sup>3</sup> для фторкарбонатапатита с 32%-ным содержанием  $P_2O_5$ ; 2850 кг/м<sup>3</sup> – для глауконита и доломита, 2650 кг/м<sup>3</sup> – для каолинита и кварца [6]. Это указывает на то, что при

одинаковой крупности частиц этих минералов скорости их осаждения в водной среде будут весьма близки.

Из табл. 1 следует, что если классификацию (обесшламливание) мелкой желваковой фосфоритовой руды вести по классу меньше 63 микрон, то в шламовый продукт будет переходить около 13% материала при содержании 17,5%  $P_2O_5$  и извлечении около 16%. Если же обесшламливание проводить по более крупному классу (–71 микрон), то выход продукта, содержание  $P_2O_5$  и его извлечение в шламы составят соответственно 20,9; 17,25 и 24,70%. Приведенные данные указывают на то, что если при обогащении фосфоритов Мстиславльского месторождения применить методы механического обесшламливания руды, аналогичные методам для руд Воскресенского и Полпинского месторождений, то потери  $P_2O_5$  со шламами также будут весьма велики (16,0–24,7%). Поэтому весьма актуальным является разработка альтернативных методов облагораживания исходной фосфоритовой руды, практическая реализация которых, с одной стороны, позволила бы уменьшить потери  $P_2O_5$  со шламами, с другой стороны, использовать шламы для получения других форм комплексных удобрений, в том числе суспендированных жидких комплексных удобрений (СЖКУ) с улучшенными агрохимическими свойствами.

Технологические схемы обогащения различных полезных ископаемых, содержащих повышенное количество шламующихся минералов, главным образом глинистых, всегда включают стадии по устранению влияния тонких шламов на основной процесс обогащения, как правило флотацию. Тонкие шламы в той или иной степени всегда ухудшают флотацию.

Для устранения отрицательного влияния шламов на процесс флотации сильвинитовой руды применяют различные способы [7]:

1) механическое отделение глинисто-карбонатных частиц от измельченной руды перед основной флотацией в гидроциклонах и гидросепараторах;

2) обработка поступающей на основную флотацию калийной руды селективно действующими реагентами-депрессорами, экранящими поверхность глинистых шламов и предотвращающими повышенную адсорбцию на них реагентов-собирателей (аминов);

3) флотационное отделение глинисто-карбонатных примесей перед основной флотацией с обработкой их различными реагентами-коллекторами;

4) комбинация вышеприведенных и специальных методов (электро- и магнитная сепарация и др.).

Флотационное обесшламливание руды основано на извлечении в пенный продукт сфлокулированных глинисто-карбонатных частиц, обработанных флокулянтom – полиакриламидом (ПАА) и реагентом-коллектором, которые гидрофобизируют поверхность шламов и усиливают их взаимодействие с воздушными пузырьками.

В качестве реагентов-коллекторов глинистых шламов предложено использовать ряд поверхностно-активных веществ (ПАВ), молекулы которых, обладая гетерополярной структурой, способны селективно адсорбироваться на глинистых частицах и снижать их гидрофильность. Известные реагенты-коллекторы глинистых шламов относятся к ПАВ различных классов [8].

Основным фактором, обуславливающим эффективность процесса флотационного обесшламливания, является гидрофобизирующее действие коллектора на глинистые шламы. Между собирательным и гидрофобизирующим действием ПАВ имеется полная корреляция. Максимальное собирательное и гидрофобизирующее действие реагентов-коллекторов достигается при их концентрации, соответствующей завершению формирования на поверхности глинистых частиц адсорбционного слоя из молекул и ионов ПАВ.

Собирательное действие ПАВ различных классов в качестве реагента-коллектора глинистых шламов нами изучалось в лабораторной флотационной машине конструкции «Механобр» с емкостью камеры 0,15 и 0,5 л на фосфоритовой руде, измельченной до –0,18 мм. Соотношение жидкой и твердой фазы во флотационной пульпе составляло 2,5 : 1,0. Реагенты-коллекторы вводились в глинисто-солевую дисперсию в виде 4%-ного водного раствора и перемешивались в течение 1 мин, после чего суспензию обрабатывали 0,05%-ным водно-солевым раствором флокулянта – полиакриламида и сосновым маслом, расход которых и время перемешивания во всех опытах были постоянными (40 и 10 г/т руды и 30 с). Флотацию шламов проводили на протяжении 3 мин.

В практике флотационного обесшламливания калийных руд широко используются неионогенные ПАВ оксиэтилированные алкилфенолы (ОЭАФ) и кислоты со степенью оксиэтилирования соответственно 25–35 и 60–75. Обладая пониженной чувствительностью к большим концентрациям электролитов, повышенной гидролитической и термической устойчивостью, высокой поверхностной активностью, оксиэтилированные эфиры алкилфенолов нашли применение при флотационном обогащении ряда руд и минералов. ОЭАФ вы-

пускался ранее в СССР, а ныне в России под названием препарат ОП, смачиватель ДБ, а за рубежом – игеноль, тритон X-100 и др.

Установлено, что с ростом степени оксигидратации молекул коллектора существенно увеличивается их собирательная способность. Собирательная способность ОЭАФ с повышением температуры возрастает, однако при температуре 60°C и выше извлечение глинистых шламов в пенный продукт резко сокращается, что можно объяснить дегидратацией молекул собирателя при высоких температурах и уменьшением их адсорбции. Их собирательная способность практически не зависит от pH пульпы и наличия солей жесткости. Нами в качестве основного реагента-коллектора для флотационного обесшламливания фосфоритовой руды использованы неионогенные ПАВ – оксигидратированный алкилфенол – препарат ОП-10, а также реагент СУП (ТУ РБ 14576842 002-95), по химическому составу он представлен смесью различных эфиров этиленгликоля.

Результаты опытов по флотационному обесшламливанию фосфоритовой руды представлены в табл. 2, 3.

Таблица 2  
Результаты шламовой и основной флотации фосфоритовой руды с применением в качестве собирателя шламов препарата ОП-10 (расход соды – 3000 г/т, жидкого стекла – 750 г/т, олеата натрия – 1000 г/т)

Расход ОП-10, г/т	Шламовая флотация, % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Основная флотация. Концентрат от операции, % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	γ	β	ε	β	ε
0	1,4	17,4	1,4	19,3	90,1
200	1,8	19,7	2,5	20,8	91,3
400	3,8	19,9	11,4	21,1	92,4
600	11,8	21,0	13,4	22,8	94,0

Из табл. 2 и 3 видно, что метод предварительного обесшламливания флотацией глауконитовых, глинистых и других силикатсодержащих минералов демонстрирует хорошие результаты. Особенности этих результатов состоят в следующем:

– потери P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> со шламами при использовании в качестве собирателя ОП-10 (по извлечению) составляют 13,4%, реагента СУП – всего 9,6%, а при механическом обесшламливании (которое применялось на фосфорито-

вых обогатительных фабриках в России) – даже 27,8%;

– применение предварительного обесшламливания позволяет получить концентрат основной флотации с более высоким содержанием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (почти на 4%);

– выделенные в процессе шламовой флотации пенные продукты содержат 19,7–20,7% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, т. е. могут быть использованы:

а) после сушки в распылительной сушилке в качестве активированной муки с повышенной усвояемостью фосфора;

б) для получения комплексных NPK-содержащих суспендированных удобрений, в которых 20–30% фосфатного компонента (вместо дорогостоящего и дефицитного удобрения) будет замещено активированной фосмукой.

Таблица 3  
Результаты шламовой и основной флотации фосфоритовой руды с применением в качестве собирателя шламов реагента СУП (расход соды – 3000 г/т, жидкого стекла – 750 г/т, олеата натрия – 1000 г/т)

Расход СУП, г/т	Шламовая флотация, % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Основная флотация. Концентрат от операции, % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	γ	β	ε	β	ε
400	2,8	20,1	3,2	21,8	92,0
600	5,4	20,0	6,1	22,3	93,3
800	7,1	20,3	8,1	22,5	93,6
1000	8,3	20,7	9,6	22,8	93,6
Механическое обесшламливание в гидроциклоне	27,8	14,7	27,8	18,8	85,3

Нашими исследованиями, выполненными ранее [2], показано, что фосфоритовые руды Республики Беларусь состоят в основном из фосфата, кварца и глауконита. В среднем минералогический состав желваковых фосфоритов следующий, %: фосфат – 5,30, кварц – 40–77, полевые шпаты – 5–65 и глауконит – 15–50. Из перечисленных минералов глауконит наряду с фосфатами имеет наименьшую твердость, вследствие чего при измельчении фосфоритов глауконит будет диспергироваться на тончайшие шламистые частицы, которые существенно ухудшают селективность флотации фторкарбонатапатита. Однако главным препятствием использования фосфатного сырья, содержащего повышенное количество глауконита, для производства экстракционной фосфорной кислоты

(ЭФК) и фосфорных удобрений является повышенное содержание в глауконите как закисного, так и окисного железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , Al, Mg) $_{2-3}[\text{Si}_3(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Кроме глауконита, желваковые фосфориты содержат в небольших количествах и другие железосодержащие минералы: пирит  $\text{FeS}_2$ , сидерит  $\text{FeCO}_3$ , магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

В случае производства фосфорной кислоты методом серноокислотной экстракции серная кислота растворяет большую часть окислов железа и расходуется бесполезно. При избыточном содержании железа происходит резкое снижение извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$  вследствие частичного выпадения в осадок в виде нерастворимого  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Этот высокодисперсный осадок затрудняет фильтрацию ЭФК, ухудшает физико-химические свойства удобрений и их усвояемость растениями. Из изложенного следует, что для получения качественных фосфорных и комплексных удобрений на основе фосфоритов из них в процессе обогащения в предварительных операциях должно быть удалено максимально возможное количество минералов, содержащих соединения железа. С этой целью нами изучена возможность обогащения белорусских желваковых фосфоритов с применением их магнитной сепарации. Главным носителем железа в фосфоритах Мстиславльского, Лобковичского и Ореховского месторождений является глауконит, который представляет собой парамагнитный минерал с удельной магнитной восприимчивостью  $67 \cdot 10^{-6} - 114 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ . Фосфат и кварц практически немагнитны. Это позволяет достаточно эффективно выделять железосодержащие минералы, в основном глауконит, в высокоинтенсивном магнитном поле (табл. 4).

Таблица 4

**Качественно-количественные показатели магнитного обогащения мытой желваковой пробы фосфоритов Мстиславльского месторождения**

Продукты	H, Э	$\gamma$ , %	$\text{P}_2\text{O}_5$ , %		$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %	
			$\beta$	$\epsilon$	$\beta$	$\epsilon$
Магнитные фракции						
1	8 000	3,8	4,3	0,9	16,2	16,5
2	8 500	6,8	4,1	1,5	14,1	25,7
3	9 000	3,5	5,8	1,1	12,6	11,8
4	9 500	1,6	8,6	0,7	10,9	4,7
5	10 000	1,1	12,0	0,6	9,0	2,7
6	12 000	1,6	14,9	1,3	14,1	3,0
Немагнитная фракция		81,6	21,0	93,9	1,6	35,6
Исходная руда		100,0	18,3	100,0	3,7	100,0

Магнитную сепарацию измельченной до –1 мм фосфоритовой руды проводили на магнитном сепараторе конструкции УП «Феррит» НАН Беларуси. Как видно из табл. 4, в результате магнитной сепарации получается немагнитная фракция, содержащая 21%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 1,6%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при извлечении 1,6%  $\text{P}_2\text{O}_5$  от исходной руды. Потери полезного компонента с магнитной фракцией составляют 6,1% от исходной руды. Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о высокой эффективности обесшламливания глауконито-песчаных фосфоритовых руд.

Результаты предварительных опытов по флотации исходной фосфоритовой руды крупностью –0,16 мм и немагнитной фракции этой руды, выделенной после сепарации руды в сильном магнитном поле, показывают, что флотация немагнитной фракции протекает значительно эффективнее, чем флотация исходной руды. Получаемые после флотации немагнитной фракции концентраты как основной, так и трех перечистных операций содержат на 2–3%  $\text{P}_2\text{O}_5$  больше, чем концентраты исходной руды.

**Заключение.** Нами проведен анализ технологий действующих в Российской Федерации предприятий по переработке фосфоритов, который показал, что все они обладают двумя существенными недостатками:

1) содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в готовом продукте составляет всего 19–21%, такой продукт может быть использован только для получения фосфоритной муки, но не для качественного фосфоритного водорастворимого удобрения;

2) крайне низкое извлечение  $\text{P}_2\text{O}_5$  в готовый продукт вследствие больших потерь  $\text{P}_2\text{O}_5$  в процессе механического обесшламливания исходной фосфоритовой руды со шламами (до 38%).

Вместо малоэффективного метода механического обесшламливания фосфоритовой руды в гидроциклонах нами предложено применять два новых метода устранения отрицательного влияния тонкодисперсных шламов на процессы основной, контрольной и перечистных флотаций. Сущность их состоит в следующем:

– извлекать глауконитовые и глинистые минералы в голове технологического процесса путем их флотации с помощью специальных флотационных реагентов-коллекторов, в качестве которых используются неионогенные ПАВ;

– проводить предварительное обесшламливание исходной молотой руды путем ее сепарации в сильном магнитном поле с получением шламового продукта, пригодного для производства комплексных удобрений.

### Литература

1. Беглов, Б. М. Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья на минеральные удобрения / Б. М. Беглов, Г. И. Ибрагимов, Б. Б. Садыков // Химическая промышленность. – 2005. – № 9. – С. 453–468.
2. Получение высококачественных фосфоритовых концентратов из фосфоритов Мстиславльского месторождения / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Труды конф., посвящ. 100-летию со дня рождения академика Н. Ф. Ермоленко. – Минск, 2000. – С. 59–65.
3. Можейко, Ф. Ф. Обогащение белорусских фосфоритовых руд / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 4. – С. 33–40.
4. Классен, В. И. Шламы во флотационном процессе / В. И. Классен, Д. И. Недоговоров, И. Х. Дебердеев. – М.: Недра, 1969. – 215 с.
5. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
6. Минералогическая энциклопедия / под ред. К. Фрея. – Л.: Недра, 1983. – 512 с.
7. Физико-химия селективной флотации калийных солей / Х. М. Александрович [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1983. – 272 с.
8. Шевчук, В. В. Исследование действия некоторых ПАВ на физико-химические свойства глинисто-солевых дисперсий в связи с флотацией калийных солей: дис. ... канд. хим. наук / В. В. Шевчук. – Минск, 1977. – 155 л.

*Поступила 03.03.2012*

УДК 622.364:622.765

**Ф. Ф. Можейко**, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, главный научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

**Т. Н. Поткина**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

**И. И. Гончарик**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

**А. И. Войтенко**, научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

**В. В. Шевчук**, доктор химических наук, заведующий отделом минеральных удобрений (ИОНХ НАН Беларуси)

### ДЕЙСТВИЕ РЕАГЕНТОВ-ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ФЛОТАЦИИ ФОСФОРИТОВЫХ РУД

Исследовано влияние пенообразователей различной химической природы (сосновое масло, реагент Т-66, спирты, капрол) на флотацию фосфоритов карбоксильными собирателями. Установлено, что при флотации фосфоритов талловым маслом в присутствии соснового масла или гексилового спирта с ростом их расхода увеличивается выход концентрата основной флотации, повышается скорость флотации и извлечение полезного компонента ( $P_2O_5$ ) в пенный продукт.

The effect of different chemical nature foaming agent (pine oil, T-66 reagent, alcohols, kaprol) at the phosphate flotation carboxyl collectors was investigated. It was established that the main flotation concentrate yield, the flotation rate and extraction of useful components ( $P_2O_5$ ) in the foam product increases during the phosphate flotation by tall oil in the presence of pine oil or hexyl alcohol with increasing its consumption.

**Введение.** Анализ работы обогатительных фабрик, перерабатывающих фосфоритовые руды, показывает, что путем промывки, дезинтеграции и обесшламливания измельченной руды может быть получен продукт с содержанием 18–21%  $P_2O_5$ , пригодный только для получения фосфоритной муки. Для производства концентрата, предназначенного для получения фосфорных удобрений, содержащего не менее 24%  $P_2O_5$  и имеющего пониженное содержание вредных примесей ( $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CO_2$ ), мытая фосфоритовая руда должна подвергаться дальнейшему обогащению методом флотации.

Флотация представляет собой метод обогащения полезных ископаемых, основанный на различии физико-химических свойств поверхности минералов, выражающемся в различной способности минералов смачиваться водой. Находясь в тонкоизмельченном состоянии в водной среде, частицы одних минералов не смачиваются водой, а прилипают к содержащимся в воде пузырькам воздуха и всплывают на поверхность, в то время как частицы других минералов смачиваются водой и тонут в ней, или находятся во взвешенном состоянии.

Флотационную способность минералов, т. е. степень смачиваемости минералов водой, можно изменять искусственно, обрабатывая их поверхность флотационными реагентами.

Флотационными реагентами называются химические вещества, которые вводятся в пульпу с целью регулирования и управления флотационным процессом. Они создают условия для избирательной флотации минералов, т. е. отделения полезных минералов от минералов пустой породы и друг от друга, а также обеспечи-

вают насыщение пульпы прочными воздушными пузырьками, которые поднимают на поверхность флотируемые минеральные частицы.

В зависимости от назначения флотационные реагенты условно делятся на пять групп: собиратели, пенообразователи, подавители, активаторы и регуляторы среды. Три последние группы флотореагентов объединяются под общим названием модификаторы [1–3]. Результаты наших исследований по влиянию различных реагентов-собирателей и модификаторов на качественно-количественные показатели флотации фосфоритов изложены нами ранее [4, 5]. В настоящей работе представлены результаты исследований по действию различных органических реагентов-пенообразователей (вспенивателей) на процесс флотации желваковой фосфоритовой руды Мстиславльского месторождения.

**Основная часть.** Основным назначением реагентов-пенообразователей является увеличение дисперсности и стабилизации пузырьков воздуха в пульпе и повышение устойчивости пены, насыщенной частицами флотируемого минерала. Кроме основного действия, пенообразователи замедляют всплывание пузырьков, а иногда влияют на собирательное действие реагентов и прочность прилипания частиц к пузырькам.

Пенообразующим действием обладают органические вещества и неорганические электролиты. Для флотации минералов применяют в основном органические вещества, оказавшиеся наиболее эффективными.

Реагенты-пенообразователи представляют собой поверхностно-активные вещества (ПАВ),

способные самопроизвольно адсорбироваться на поверхности раздела вода – воздух со снижением при этом поверхностной энергии.

Известно [6], что «чистые» жидкости не способны образовывать термодинамически устойчивую пену. Для образования устойчивых, обильных и высокодисперсных пен в жидкостях вводятся в сравнительно небольших количествах вспениватели (пенообразователи), облегчающие диспергирование газа в виде мелких пузырьков и повышающие устойчивость пенных пленок. Механизм образования пузырьков пены заключается в том, что на межфазной поверхности газообразного включения в жидкой среде, содержащей ПАВ, образуется адсорбционный слой, гидрофобная часть которого направлена к воздуху, а гидрофильная часть – в водную фазу. Скорость формирования этого слоя определяется скоростью диффузии молекул ПАВ из глубины раствора к поверхности включения. При выходе пузырька на поверхность раствора он окружается двойным слоем ориентированных молекул.

По способности образовывать устойчивые пены пенообразователи делятся на два типа:

1) пенообразователи первого рода. Это вещества (низшие спирты, кислоты, анилин, крезолы), молекулы которых в объеме раствора и в адсорбционном слое находятся в молекулярно-дисперсном состоянии. Образующиеся на их основе пены распадаются по мере истечения межпленочной жидкости. Стабильность их увеличивается с повышением концентрации пенообразователя, достигая максимального значения до насыщения адсорбционного слоя, а затем снижается почти до нуля;

2) пенообразователи второго рода (мыла, синтетические ПАВ) образуют в воде коллоидные системы, и их пены обладают высокой устойчивостью.

В качестве пенообразователей первого рода широкое применение находят реагенты с гидроксильной полярной группой (различные спирты), так как она обладает сильными гидрофильными свойствами и обычно слабо закрепляется на поверхности минеральных частиц, а в то же время хорошо адсорбируется на границе раствор – газ, способствуя тем самым вспениванию раствора. Поэтому эти реагенты обладают слабыми собирательными свойствами, что благоприятно влияет на избирательность флотации.

Соединения, молекулы которых содержат карбоксильные полярные группы, а это карбоновые кислоты и их мыла, обладают не только значительными собирательными, но и сильными пенообразующими свойствами, причем у ненасыщенных гомологов пенообразующие

свойства выражены сильнее, чем у их предельных аналогов. Их даже принято называть реагентами пенообразователями-собираателями. Эта особенность карбоксильных собирателей позволяет осуществлять флотацию многих минералов, в том числе фосфоритов, без применения реагентов-пенообразователей. Однако наличие высоких пенообразующих свойств у такого рода собирателей сильно затрудняет, а иногда и исключает независимо от собирательного действия регулирование флотационного процесса, что вызывает осложнения в обогащении, особенно при транспортировании и обезвоживании флотационных продуктов.

Нами исследовано влияние пенообразователей различной химической природы (сосновое масло, Т-66, спирты, капрол) на флотацию желваковой фосфоритовой руды карбоксильными собирателями (талловым маслом, сульфатным мылом, олеатом натрия).

Результаты флотации, полученные при использовании постоянного количества соснового масла при различном расходе собирателя, представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Влияние соснового масла на флотацию фосфоритов в зависимости от расхода таллового масла (расход реагентов-регуляторов: сода – 3000 г/т, жидкое стекло – 1000 г/т)**

Расход реагентов, г/т		Концентрат, % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Хвосты, % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
талловое масло	сосновое масло	γ	β	ε	
2000	–	77,3	19,4	95,7	3,0
2000	50	78,3	19,2	96,1	2,7
1500	–	75,2	19,6	94,3	3,6
1500	50	76,9	19,4	95,2	3,2
1000	–	70,2	20,3	91,5	4,4
1000	50	72,8	19,9	92,6	4,1

*Примечание.* γ – выход; β – содержание; ε – извлечение. То же для табл. 2 и 3.

Из приведенных данных следует, что положительное действие пенообразователя более ярко выражено при меньших расходах таллового масла. Применение вспенивателя в количестве 50 г/т руды обеспечивает повышение выхода и извлечения фосфатного компонента в концентрат основной флотации при меньших расходах собирателя, а именно 1500 г/т вместо необходимых 2000 г/т в отсутствие соснового масла. Это является очень важным с точки зрения уменьшения расхода дорогостоящих и дефицитных реагентов-собираателей и улучшения экономических показателей флотационного обогащения фосфоритов.

Таблица 2

**Влияние расхода пенообразователей на качественно-количественные показатели флотации мытой фосфоритовой руды талловым маслом (расход соды – 3000 г/т)**

Расход реагентов, г/т			Концентрат, % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Хвосты, % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
талловое масло	жидкое стекло	вспениватель	γ	β	ε	
Вспениватель – сосновое масло						
2000	1000	–	77,3	19,4	95,8	3,0
2000	1000	25	78,3	19,1	95,7	3,1
2000	1000	50	78,0	19,2	96,1	2,7
1500	1000	–	75,2	19,6	94,1	3,6
1500	1000	40	76,1	19,5	94,8	3,4
1500	1000	75	74,0	19,8	93,7	3,7
1500	1000	100	77,6	19,2	95,4	3,2
1500	1000	100	73,8	19,8	93,5	3,8
1000	750	–	70,2	20,3	91,5	4,4
1000	750	50	72,8	19,9	92,6	4,1
1000	750	100	77,5	19,1	95,0	3,4
Вспениватель – гексильовый спирт						
1000	750	25	69,3	20,8	92,2	4,0
1000	750	50	72,0	20,2	93,0	3,9
1000	750	75	74,3	19,7	93,7	3,8
Вспениватель – капрол						
1000	750	–	69,6	20,7	92,3	4,0
1000	750	50	73,4	19,8	93,0	4,1
1000	750	100	71,5	20,0	91,6	4,6
Вспениватель – Т-66						
1000	750	25	66,5	21,2	90,2	4,5
1000	750	50	71,1	20,2	91,8	4,4
1000	750	100	71,7	19,9	91,6	4,6

Влияние расхода реагентов-пенообразователей различной природы на качественно-количественные показатели флотации фосфоритовой руды талловым маслом приведены в табл. 2.

Во всех случаях прослеживается общая тенденция к увеличению выхода концентрата основной флотации и повышению извлечения полезного компонента с ростом расхода вспенивателя. Из исследованных пенообразующих соединений несколько лучшие результаты обеспечивают гексильовый спирт, и в особенности сосновое масло. Их действие, как уже указывалось выше, проявляется более ярко при пониженном расходе таллового масла, а именно 1000 г/т при расходе соснового масла 100 г/т. В этом случае обеспечивается увеличение выхода концентрата на 7% и повышение извлечения P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на 3,5%. При этом качество концентрата существенно не меняется.

Введение вспенивателя существенно влияет также на кинетику флотации. Так, использование соснового масла (100 г/т) при расходе таллового масла 1000 г/т способствует сокращению времени основной флотации на ~1,5 мин. При этом за первые 2 мин значительно увели-

чивается выход концентрата (на ~18%) и извлечение полезного компонента (на ~21%).

При флотационном обогащении полезных ископаемых применяют смеси мицеллярных ПАВ с малорастворимыми органическими веществами – углеводородами, спиртами и т. п., которые являются более активными по сравнению с индивидуальными веществами. В частности, при флотации калийных руд используют сосновое масло, кубовый остаток от производства бутилового спирта и реагент Т-66. Известно, что действие этих соединений на вспениваемость растворов ПАВ связано с их коллоидной растворимостью (солюбилизацией) и определяется их концентрацией в системе. Введение в растворы анионных ПАВ солюбилизующих соединений обеспечивает значительное изменение параметров адсорбционного слоя. В присутствии солюбилизаторов в растворе происходит заметное снижение поверхностного натяжения, что облегчает пенообразование за счет более плотной упаковки молекул в адсорбционном слое, тем самым повышая его прочность. Поэтому представляло интерес изучить их влияние на пенообразующую способность сульфатного мыла.



Установлено, что из всех используемых добавок наибольшее действие на пенообразование сульфатного мыла оказывает кубовый остаток от производства бутилового спирта. Уже при расходе его 25 г/т руды высота пены повышается до 6,7 см против 5,0 см без него. При дальнейшем увеличении его концентрации в растворе до 50 г/т высота пены понижается до 5,9 см, а затем не изменяется. Что же касается соснового масла, то до 100 г/т оно практически не оказывает влияния на пенообразование, а затем при дальнейшем повышении его расхода происходит некоторое уменьшение высоты столба пены.

Введение электролитов в пенообразующую смесь, содержащую сульфатное мыло и органические добавки (сосновое масло, кубовый остаток) в количестве 1200 и 50 г/т соответственно, оказывает положительное действие на пенообразование, и с увеличением их концентрации высота пены сначала повышается до максимального значения, а затем уменьшается. Особенно ярко это выражено в присутствии  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (рис. 1).

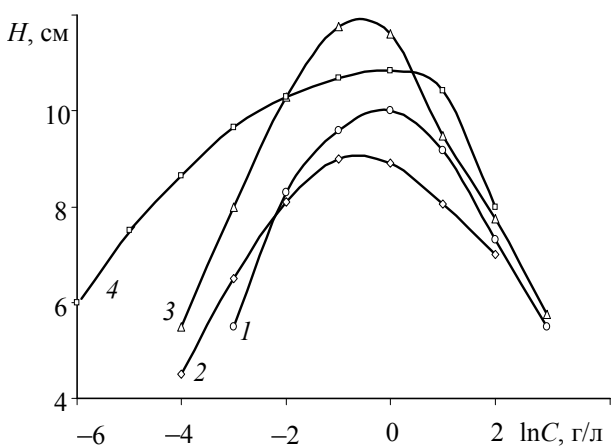


Рис. 1. Зависимость пенообразования сульфатного мыла в присутствии органических добавок (1, 4 – сосновое масло; 2, 3 – кубовый остаток) от концентрации неорганических электролитов: 1, 2 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 3, 4 –  $\text{Na}_3\text{PO}_4$

Процесс пенообразования базируется на явлении снижения поверхностного натяжения пенящихся растворов. Показано [7], что  $d\sigma / dC$  ( $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $C$  – концентрация раствора пенообразователя) для растворов, образующих устойчивую пену, является величиной отрицательной с большим абсолютным значением. Устойчивость пен, образованных в растворах ПАВ, тем выше, чем больше градиент концентрации между адсорбционным слоем Гиббса и объемом раствора.

В этой связи нами определена концентрационная зависимость поверхностного натяже-

ния водных и водно-солевых растворов низкомолекулярных жирных кислот и спиртов. Полученные изотермы представлены в полулогарифмической системе координат на рис. 2.

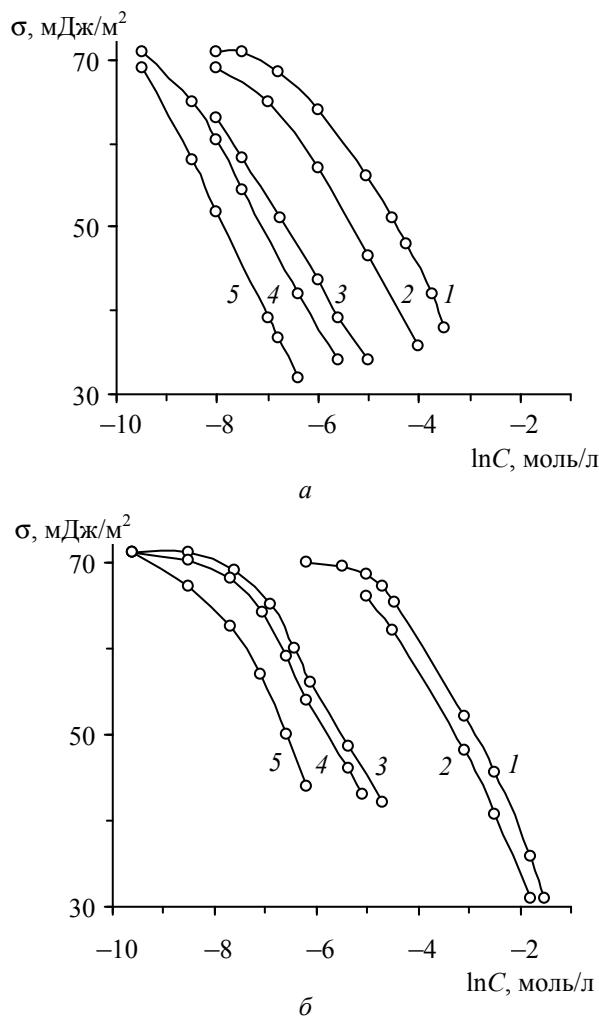


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения водных и водно-солевых растворов жирных кислот (а) и спиртов (б): а) 1 – водный раствор капроновой кислоты; 2, 3 – раствор капроновой кислоты с добавками  $\text{NaCl}$  (1 и 2 М); 4 – водный раствор каприловой кислоты; 5 – раствор каприловой кислоты с добавкой  $\text{NaCl}$  (2 М); б) 1, 3 – водные растворы амилового и гептилового спиртов; 2 – амиловый спирт с добавкой  $\text{KCl}$  (1 М); 4, 5 – раствор гептилового спирта с добавкой  $\text{NaCl}$  (1 и 2 М)

Как видно, повышение ионной силы раствора исследуемых ПАВ (как кислот, так и спиртов) вызывает смещение изотерм в область меньших концентраций лишь при значительных добавках электролитов. При этом вид изотерм не меняется, происходит лишь заметное снижение  $\sigma$  при соответствующих концентрациях ПАВ. Наблюдаемая разность увеличивается

по мере повышения концентрации раствора пенообразователя.

Положительный эффект алифатических спиртов и неорганических электролитов на пенообразование сульфатного мыла объясняется способностью спиртов солубилизоваться в мицеллах мыл и влиянием электролитов на уменьшение концентрации ПАВ, при которых происходит насыщение адсорбционного слоя, что приводит к созданию более прочного адсорбционного слоя на границе газ – жидкость, следствием чего является повышение пенообразования и стабильности пены.

Пенообразующая способность сульфатного мыла в присутствии спиртов коррелируется с флотационными показателями фосфоритовой руды. Проведенные исследования показали (табл. 3), что при введении спиртов (кубовый остаток, Т-66) в количестве 25 г/т извлечение  $P_2O_5$  в концентрат повышается до 93,5 и 95,4 мас. % против 92,9 мас. % без них, а его содержание – до 21,0–22,6 мас. % против 20,5 мас. %. Такое же действие оказывает и сосновое масло.

Таблица 3

**Влияние соснового масла, Т-66, кубового остатка от производства бутиловых спиртов на качественно-количественные показатели флотации фосфоритовой руды (содержание  $P_2O_5$  в руде – 15,04 мас. %, расход жидкого стекла – 750 г/т, сульфатного мыла – 1000 г/т)**

Расход реагентов, г/т		Концентрат, % $P_2O_5$			Хвосты, % $P_2O_5$
сода	вспениватель	$\gamma$	$\beta$	$\varepsilon$	
Сосновое масло					
3000	–	68,7	20,4	93,1	2,1
3000	10	69,2	20,7	95,2	2,3
3000	25	67,8	21,4	96,0	1,8
3000	100	66,3	21,8	96,1	1,7
1000	–	68,1	20,5	92,9	3,3
Т-66					
1000	25	66,3	21,4	94,4	2,5
1000	100	66,4	21,6	95,4	2,1
1000	150	66,3	21,7	95,7	2,0
Кубовый остаток					
1000	25	67,0	21,0	93,5	3,0
1000	50	66,8	21,1	93,7	2,8
1000	100	66,4	21,3	94,0	2,7

Таким образом, показано, что введение органических добавок в сульфатное мыло повышает его пенообразование, что сказывается положительно на качественно-количественных показателях при флотации желваковых фосфоритовых руд.

Изучение влияния различных реагентов-пенообразователей на показатели флотации фосфоритов олеатом натрия – самого эффективного собирателя фосфатного минерала, показало, что в данном случае все исследованные вспениватели при изученных расходах не оказывают какого-либо заметного положительного влияния на параметры обогащения и сокращение расхода основного флотореагента – олеата натрия. Даже такой пенообразователь, как сосновое масло, по сравнению с его действием на флотацию фосфоритовой руды талловым маслом и сульфатным мылом практически не проявляет положительного влияния.

При более высоких расходах соснового масла (200 г/т руды) заметно некоторое повышение извлечения  $P_2O_5$  в пенный продукт на 0,9%, но при этом ухудшается качество концентрата по  $P_2O_5$  на ~1%. Видимо, при флотации фосфоритов олеатом натрия, сочетающим в себе собирательные и пенообразующие свойства, дополнительное введение постороннего вспенивателя с целью улучшения флотационных показателей основной флотации не является необходимым. Введение в процесс флотации олеатом натрия спиртовых вспенивателей играет роль при обезвоживании и фильтрации, сгущении продуктов флотации.

Проведены также исследования по повышению качества концентрата основной флотации фосфоритов олеатом натрия. Показано, что уже в результате первой перемешки удается получить фосфоритовый концентрат с содержанием  $P_2O_5$  выше 24%. С целью дальнейшего улучшения качества концентрата были изучены условия второй перемешки. Показано, что в результате второй перемешки без дополнительного введения реагентов получается концентрат с содержанием 25,3%  $P_2O_5$  и извлечением 90,4% от операции. Но в этом случае в промышленном продукте остается повышенное содержание  $P_2O_5$  (15,8%). Для того чтобы увеличить извлечение  $P_2O_5$  (до 94%) на этой стадии и получить концентрат хорошего качества (~25%), во вторую перемешку следует вводить дополнительное количество олеата натрия.

Необходимо отметить, что как и на основной флотации, так и на перемешках большое значение имеет Т : Ж. Разжижение пульпы до 1 : 6 приводит к снижению извлечения, ухудшению качества концентрата. В более плотной пульпе (Т : Ж = 1 : (2–3)) уменьшается расход реагентов и сокращается продолжительность флотации. Введение гексилового спирта на стадии второй перемешки оказывает положительное действие и повышает извлечение  $P_2O_5$  в концентрат.

В процессе третьей перемешки без дополнительного введения реагентов можно достичь лишь 50%-ного извлечения  $P_2O_5$  от операции. Дополнительное введение реагентов на этой стадии процесса заметно способствует улучшению показателей флотации. Как видно из табл. 4, введение соды, жидкого стекла и олеата натрия, даже каждого в отдельности, позволяет увеличить извлечение  $P_2O_5$  в готовый продукт при сохранении высокого качества. Лучшие результаты получены при расходе 0,5 кг/т соды, 0,25 кг/т жидкого стекла, 0,1 кг/т олеата натрия. Извлечение  $P_2O_5$  при этом достигает 94,2% от операции. Чтобы уменьшить потери  $P_2O_5$  с отвальными отходами, были проведены контрольные перемешки хвостов основной флотации олеатом натрия. Установлено, что перефлотацией камерного продукта с дополнительным расходом реагентов можно получать отвальный продукт с содержанием ~1%  $P_2O_5$ , независимо от условий основной флотации. При этом извлекается около 80%  $P_2O_5$  с содержанием  $P_2O_5$  в концентрате 7%, который затем направляется в процесс основной флотации.

Таким образом, перемешивающие операции позволяют получить высококачественный фосфоритовый концентрат с содержанием  $P_2O_5$  около 27%, с высоким извлечением фосфатного минерала в готовый продукт (90–94% от мытой руды).

**Заключение.** Повышение эффективности процесса флотации может быть достигнуто путем применения сочетаний различных поверхностно-активных веществ. Обобщая литературные сведения и наши экспериментальные данные, принципы комбинирования новых реагентов-собирателей и пенообразователей при флотации фосфоритовых руд можно сформулировать следующим образом:

– основным компонентом сочетания поверхностно-активных веществ при флотации фосфоритов являются карбоновые кислоты (ненасыщенные, насыщенные, нормального и изостроения, монокарбоновые, дикарбоновые) и их мыла;

– добавление к карбоновым мылам спиртов повышает поверхностную активность мыл и регулирует свойства флотационной (трехфазной) пены. Сами спирты собирательным действием не обладают. Кроме того, спирты пептизируют тонкие шламы;

– из исследованных пенообразователей лучшие результаты при флотации фосфоритов

талловым маслом достигаются в присутствии соснового масла и гексилового спирта, с ростом расхода которых увеличивается выход концентрата основной флотации, повышается скорость флотации и извлечение полезного компонента ( $P_2O_5$ ) в пенный продукт;

– при флотации фосфоритов сульфатным мылом наиболее эффективными пенообразователями являются сосновое масло и Т-66. Спиртовая фракция при изученных расходах не оказывает заметного влияния на флотационные показатели фосфоритов;

– при флотации фосфоритов самым эффективным собирателем – олеатом натрия, сочетающим в себе хорошие собирательные и пенообразующие свойства, дополнительное введение пенообразователя не требуется.

### Литература

1. Ратобильская, Л. Д. Обогащение фосфоритовых руд / Л. Д. Ратобильская, Н. Н. Бойко, А. О. Кожевников. – М.: Недра, 1979. – 260 с.
2. Классен, В. И. Обогащение руд / В. И. Классен. – М.: Недра, 1979. – 240 с.
3. Глембоцкий, В. А. Флотационные методы обогащения / В. А. Глембоцкий, В. И. Классен. – М.: Недра, 1981. – 304 с.
4. Можейко, Ф. Ф. Влияние химической природы реагентов-собирателей на качественно-количественные показатели флотации фосфоритов / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 25–27 нояб. 2009 г. / Белорус. гос. техн. ун-т. – Минск, 2009. – С. 332–336.
5. Влияние реагентов-модификаторов на качественно-количественные показатели флотации фосфоритовых руд / Е. А. Дурейко [и др.] // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–26 нояб. 2010 г. / Белорус. гос. техн. ун-т. – Минск, 2009. – С. 28–37.
6. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
7. Клейтон, В. Эмульсии / В. Клейтон. – М.: Издательство, 1950. – 450 с.

Поступила 03.03.2012

УДК 544.726.2:621.039.735

**Л. Н. Москальчук**, кандидат сельскохозяйственных наук, заведующий лабораторией (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси);  
**А. А. Баклай**, старший научный сотрудник (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси);  
**Т. Г. Леонтьева**, научный сотрудник (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси);  
**М. И. Лемутова**, младший научный сотрудник (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси)

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ

Получен композиционный сорбент, включающий активную неорганическую составляющую (алюмосиликаты, выделенные из глинисто-солевых шламов) в количестве более 80 мас. % и полимерное связующее (полиакриламид). Изучено влияние различных факторов на его сорбционные и прочностные свойства. Установлено, что содержание полиакриламида в композиционном сорбенте должно находиться в пределах 10–15 мас. %. Показано, что сорбционное квазиравновесие  $^{137}\text{Cs}$  в системе «сорбент – раствор» достигается за 80 мин. Коэффициент распределения ( $K_d$ ) составляет  $2,4 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$ . Полученные значения кинетических характеристик (коэффициент диффузии и время полубомена сорбции) показывают, что полученный композиционный сорбент можно отнести к сорбентам с высокой скоростью сорбции  $^{137}\text{Cs}$ .

The composite sorbent including an active inorganic component (aluminosilicates derived from clay-salt slimes) in the quantity more than 80 mas. % and the polymer binder (polyacrylamide) was obtained. The influence of various factors on its sorption and mechanical properties were studied. It is established that the content of polyacrylamide in the composite sorbent should be in the range of 10–15 mas. %. It is shown that quasi-equilibrium of  $^{137}\text{Cs}$  in the system "sorbent – solution" is reached for 80 minutes. The distribution coefficient ( $K_d$ ) is  $2,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^3/\text{g}$ . The obtained data of kinetic parameters (diffusion coefficient and sorption during half-time) show that the received sorbent can be refer to sorbents with high rate of  $^{137}\text{Cs}$  sorption.

**Введение.** Разработка новых селективных сорбентов, изучение их физико-химических и сорбционных свойств является актуальной задачей, решение которой позволит определить пути усовершенствования технологий переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) низкого и среднего уровня активности.

В последнее время большое внимание уделяется использованию неорганических сорбентов для очистки радиоактивных растворов от радионуклидов [1–3]. Данные материалы превосходят органические смолы по своей механической, термической и радиационной стойкости, а также проявляют высокую селективность по отношению к различным радионуклидам. К сожалению, большинство неорганических сорбентов представляют собой аморфные и мелкокристаллические осадки, что затрудняет их использование для очистки больших объемов ЖРО в динамическом режиме из-за высокого гидродинамического сопротивления. В связи с этим возможность эффективного практического применения неорганических ионообменных материалов во многом будет определяться не только их химическими свойствами, но и гидромеханической устойчивостью. Как правило, для неорганических ионообменных материалов обеспечение достаточной гидромеханической устойчивости достигается за счет создания композиционных сорбентов [4–9]. При этом в качестве связующих или носителей используют обычно неоргани-

ческие материалы, такие как силикагель, цеолиты, гидроксид циркония и др.

В настоящее время в мире существуют различные технологии получения композиционных материалов на основе неорганических ионообменных материалов, сравнение которых представлено в табл. 1.

Таблица 1

#### Сопоставление различных технологий получения композиционных материалов на основе неорганических ионообменных материалов

Технология получения	Доля активного компонента, %	Гидромеханическая устойчивость, %
Высушивание	100	20–50
Импregnирование в готовые носители	До 20	75–80
Соосаждение с силикагелем	До 50	85–90
Золь-гель метод	До 30	85–95

Как видно из данных табл. 1, высокая гидромеханическая устойчивость композиционного сорбента обеспечивается за счет значительного снижения доли активной составляющей в сорбенте, что приводит к уменьшению его сорбционной емкости. Поэтому получение композиционного сорбента с большой долей активной составляющей и высокой гидромех-

ханической устойчивостью является актуальной задачей.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы было получение композиционного сорбента с долей активной составляющей в композиции более 80 мас. % и изучение его сорбционно-кинетических свойств.

**Основная часть.** Анализ литературных данных о физико-химических свойствах полимерных материалов и представлений о механизме возникновения напряжений в гранулах композиционных сорбентов [3, 10] позволяет сделать вывод о возможности использования в составе композиционного сорбента органических полимеров, которые будут являться связующими. Среди ряда органических полимерных связующих (полиакриламид, поливинилацетат и карбоксиметилцеллюлоза), использование которых возможно для синтеза композиционного сорбента, был выбран полиакриламид, поскольку он хорошо растворим в воде и достаточно прочен к истиранию.

Для синтеза образцов композиционного сорбента использовали глинисто-солевые шламы (ГСШ) – отходы калийного производства ОАО «Беларуськалий», которые содержат в своем составе 30–35 мас. % водорастворимых хлористых солей калия и натрия и около 40–50 мас. % высокодисперсных алюмосиликатов (иллит, полевые шпаты).

Алюмосиликаты из ГСШ выделяли путем фильтрации суспензии через металлокерамические мембраны «Трумем» с размером пор 1,0 и 0,2 мкм при соотношении твердая фаза : жидкость, равном 1 : 30.

Синтез образцов композиционного сорбента осуществляли путем смешивания раствора алюмосиликатов (рН = 9–11) и раствора органического полимера с последующим перемешиванием смеси на протяжении 1–2 ч. Затем проводили отделение осадка и его отжиг при температуре 150–200°C в течение 2–4 ч. Применение такого подхода обеспечивает совмещение процессов отверждения композиции и формирования гранул.

Согласно экспериментальным данным, приведенным в работе [11], алюмосиликаты, входящие в состав ГСШ, проявляют селективные свойства по отношению к радионуклиду  $^{137}\text{Cs}$  и эффективно извлекают его из радиоактивных растворов с содержанием до 30 г/л.

Для исследования сорбционно-кинетических свойств композиционных сорбентов (КС) на основе алюмосиликатов (АС), выделенных из ГСШ, и полиакриламида (ПА) были использованы образцы, характеристика состава которых представлена в табл. 2.

Таблица 2

### Характеристика состава композиционных сорбентов

Шифр образца	Компоненты КС, мас. %	
	АС	ПА
КС-1	95	5
КС-2	90	10
КС-3	85	15
КС-4	70	30

Статическую емкость сорбции образцов композиционных сорбентов определяли с использованием следующей методики [12]. Навеску образцов сорбентов с размером фракции 0,25–0,50 мм и массой 0,2 г приводили в контакт с 10 см<sup>3</sup> радиоактивного раствора  $^{137}\text{Cs}$ . Перемешивание фаз осуществляли с помощью механической мешалки со скоростью 300 об/мин.

В работе использовали радионуклид  $^{137}\text{Cs}$ , который применяли как радиоактивную метку. Удельная активность раствора по  $^{137}\text{Cs}$  составляла  $2 \cdot 10^5$  Бк/л. Распределение содержания  $^{137}\text{Cs}$  между фазами определяли по изменению активности водной фазы до и после сорбции спектрометрическим методом на приборе РУС-91М.

Изотермы сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на образцах композиционного сорбента получали, изменяя концентрацию неактивного цезия в растворе в интервале от 0,1 до 5,0 мэкв/л. Продолжительность контакта фаз составляла 24 ч при температуре  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ .

Для расчета концентрации неактивного цезия, сорбированного на образцах композиционных сорбентов, использовали следующие соотношения:

$$K_d = \frac{a_0 - a}{a} \frac{V}{m}, \quad (1)$$

где  $K_d$  – коэффициент распределения  $^{137}\text{Cs}$ ;  $a_0$  и  $a$  – удельная активность  $^{137}\text{Cs}$  в исходном растворе соответственно до и после сорбции Бк/см<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбента, г;

$$C_p = \frac{C_0}{1 + K_d \frac{V}{m}}, \quad (2)$$

где  $C_p$  и  $C_0$  – соответственно равновесная и начальная концентрации ионов неактивного цезия в растворе, мэкв/см<sup>3</sup>;

$$Q = \frac{C_0 K_d}{1 + K_d \frac{V}{m}}, \quad (3)$$

где  $Q$  – концентрация неактивного цезия, мэкв/г.

Максимальные значения концентрации неактивного цезия принимали за статическую емкость сорбции образцом сорбента по отношению к ионам цезия. Характер зависимости статической емкости сорбции (СЕС) образцов композиционного сорбента от содержания полиакриламида показан на рис. 1.

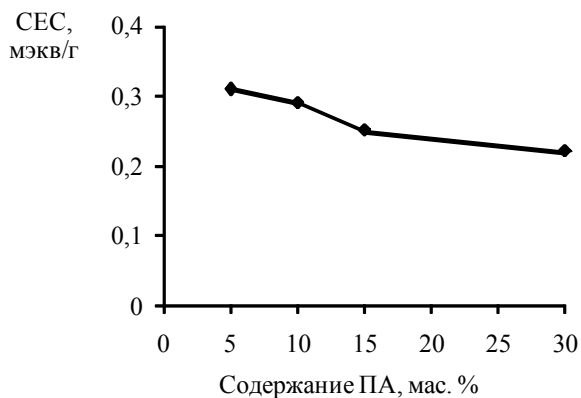


Рис. 1. Зависимость статической емкости сорбции образцов композиционного сорбента от содержания полиакриламида

Как видно из рис. 1, рост содержания полиакриламида в композиции приводит к практически линейному снижению ее статической емкости сорбции по отношению к иону цезия.

Оценку гидромеханической устойчивости (ГМУ) образцов композиционного сорбента проводили по следующей методике. К образцу сорбента массой 5 г, находящегося в пластмассовом стакане, приливали 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Для усиления механического воздействия на сорбент в стакан дополнительно вносили фторопластовые шарики размером 2 мм и массой 15 г. Содержимое стакана встряхивали в течение 5 ч с частотой 10 Гц и амплитудой 20 мм. По количеству оставшихся неразрушенными гранул определяли ГМУ [10].

Полученные экспериментальные результаты использовали для построения зависимости гидромеханической устойчивости образцов композиционного сорбента от содержания в них полиакриламида. Характер данной зависимости представлен на рис. 2.

Как показано на рис. 2, зависимость гидромеханической устойчивости сорбента от содержания полиакриламида носит ярко выраженный ступенчатый характер. Так, при концентрации полиакриламида, превышающей 15 мас. %, величина ГМУ оказывается практически постоянной. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что именно при данной концентрации происходит образование сплошного полимерного каркаса гранулы.

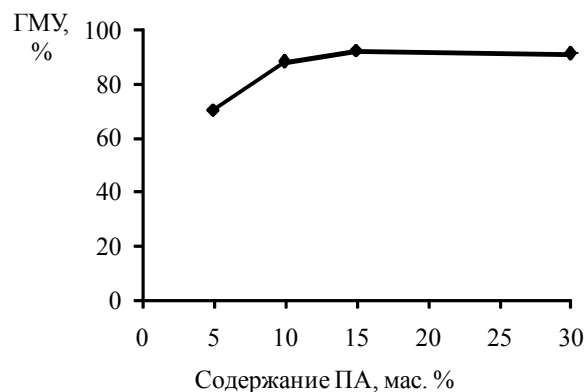


Рис. 2. Зависимость гидромеханической устойчивости образцов композиционного сорбента от содержания полиакриламида

Из полученных экспериментальных данных следует, что для композиционного сорбента на основе алюмосиликатов, выделенных из ГСШ, оптимальным является содержание 10–15 мас. % полиакриламида. При этом для композиционного сорбента сохраняется высокое значение сорбционной емкости по иону цезия и обеспечивается достаточно прочная, устойчивая к деформациям упаковка.

Согласно теории селективной сорбции, поведение <sup>137</sup>Cs в растворе определяется его специфической сорбцией и фиксацией на слоистых минералах (иллит, монтмориллонит, вермикулит и др.) с кристаллической решеткой типа 2 : 1. Как показано в работе [13], емкость специфической сорбции (*FES*), определяющая способность слоистых минералов специфически сорбировать <sup>137</sup>Cs, составляет для различных минералов всего лишь 1–8% от общей емкости сорбции (СЕС). При размещении на селективных центрах сорбции (*FES*) затруднен обмен <sup>137</sup>Cs на ионы Na<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup>, которые являются доминирующими в жидких радиоактивных отходах.

Максимальную емкость специфической сорбции (*FES*) определяли для образца сорбента КС-2 путем обработки экспериментальных данных начального участка изотермы сорбции с использованием уравнения Лэнгмюра в линейном виде [12]:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{[FES]} + \frac{K}{[FES]} \frac{1}{[C_p]}, \quad (4)$$

где  $Q$  – количество ионов неактивного цезия, сорбированное сорбентом, мэкв/г;  $[FES]$  – емкость специфической сорбции, мэкв/г;  $K$  – эмпирическая константа, являющаяся характеристикой связующей силы центров сорбции сорбента по отношению к ионам цезия;  $C_p$  – концентрация ионов неактивного цезия в растворе, мэкв/см<sup>3</sup>.

Согласно полученным экспериментальным данным, емкость специфической сорбции ( $FES$ ) образца сорбента КС-2 составила  $(0,065 \pm \pm 0,012)$  экв/г, что сопоставимо с емкостью специфической сорбции ферроцианидного сорбента «Термоксида-35»  $(0,1 \text{ экв/г})$  [3].

Кинетические показатели сорбции образцом сорбента КС-2 исследовали методом «ограниченного объема» по следующей методике [2]. В термостатированную стеклянную ячейку, снабженную механической мешалкой, заливали раствор  $\text{NaNO}_3$  концентрацией 0,1 моль/л,  $\text{pH} = 6$ , содержащий индикаторные количества радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  ( $2,0 \cdot 10^5 \text{ Бк/л}$ ). Эксперимент проводили при температуре  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ , повторность двукратная.

В ячейку вносили навеску сорбента 0,2 г с размером фракции 0,25–0,50 мм и включали перемешивание со скоростью, обеспечивающей полную турбулизацию зерен сорбента в растворе. Через определенные промежутки времени измеряли удельную активность  $^{137}\text{Cs}$  в растворе путем отбора микропроб ( $0,2 \text{ см}^3$ ).

Степень сорбции ( $S_t$ ) и степень достижения сорбционного равновесия ( $F$ ) рассчитывали по следующим формулам:

$$S_t = \frac{a_0 - a}{a_0} 100\%, \quad (5)$$

$$F = \frac{S_t}{S_p}, \quad (6)$$

где  $a_0$  и  $a$  – удельная активность  $^{137}\text{Cs}$  соответственно в исходном растворе и в растворе в момент времени  $t$ ,  $\text{Бк/см}^3$ ;  $S_t$  и  $S_p$  – степень сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на сорбенте соответственно в момент времени  $t$  и в квазиравновесных условиях.

Изучение кинетики сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на образце КС-2 показало, что время достижения квазиравновесия (независимость во времени удельной активности проб раствора) в системе «твердая фаза – раствор» составляет около 80 мин. Полученная кинетическая кривая сорбции  $^{137}\text{Cs}$  образцом сорбента КС-2 представлена на рис. 3.

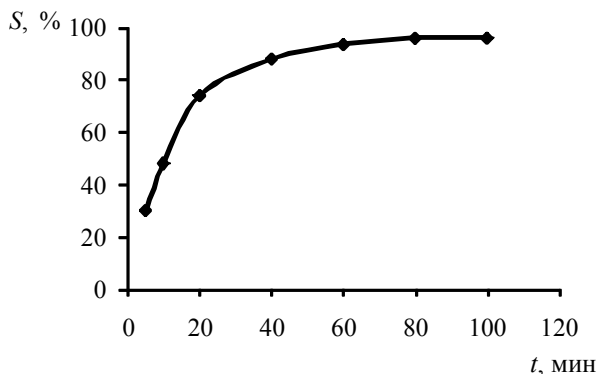


Рис. 3. Кинетика сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на образце КС-2

На полученной кривой можно выделить два участка, где процесс сорбции радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  на сорбенте протекает с различной скоростью. Как видно из рис. 3, сорбция  $^{137}\text{Cs}$  на образце КС-2 проходит достаточно быстро. За первые 40 мин сорбируется до 92%  $^{137}\text{Cs}$  от его равновесного количества, после чего скорость сорбции резко снижается. Степень квазиравновесной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на образце КС-2 из 0,1 моль/л раствора  $\text{NaNO}_3$  составила 96%.

Расчет величины коэффициента диффузии ( $D$ ) выполняли путем обработки экспериментальной зависимости степени достижения сорбционного равновесия ( $F$ ) от времени ( $t$ ) по методу наименьших квадратов при  $F < 0,4$ .

Проведенные эксперименты показали, что зависимость  $F$  от  $t$  при  $F < 0,4$  на исследованном образце сорбента КС-2 удовлетворительно аппроксимируется прямолинейной зависимостью в координатах  $F - \sqrt{t}$ , что говорит о внутридиффузионной кинетике процесса.

Значение коэффициента диффузии ( $D$ ) вычисляли из уравнения [14]:

$$F = \frac{6}{R_{cp}} \frac{a_0}{a_0 - a_p} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (7)$$

при  $F < 0,4$ .

Время полуобмена сорбции определяли согласно следующей формуле:

$$t_{0,5} = 0,03 \frac{R_{cp}}{D}, \quad (8)$$

где  $R_{cp}$  – средний радиус гранул, м;  $a_0$  и  $a_p$  – удельная активность  $^{137}\text{Cs}$  соответственно в исходном и равновесном растворах,  $\text{Бк/см}^3$ ;  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Значения показателей сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на образце композиционного сорбента КС-2 из раствора  $\text{NaNO}_3$  концентрацией 0,1 моль/л и  $\text{pH} = 6$  приведены в табл. 3.

Таблица 3  
Значения показателей сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на композиционном сорбенте КС-2

Наименование показателя сорбции	Значение показателя
Фракционный состав, мм	0,25–0,50
$R_{cp}$ , м	$1,88 \cdot 10^{-4}$
$D$ , $\text{м}^2/\text{с}$	$(175 \pm 65) \cdot 10^{-14}$
$t_{0,5}$ , мин	10
$K_d$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$(24 \pm 4) \cdot 10^3$
$S_p$ , %	96

Представленные в табл. 3 данные показывают, что по таким кинетическим характеристикам, как коэффициент диффузии ( $D$ ) и время

полуобмена сорбции ( $t_{0,5}$ ), сорбент КС-2 следующего состава (АС + ПА = 90 + 10 мас. %) с учетом классификации, предложенной в работе [2], можно отнести к сорбентам с высокой скоростью сорбции  $^{137}\text{Cs}$ .

**Заключение.** На основании результатов исследований установлено, что для синтеза композиционного сорбента на основе алюмосиликатов, выделенных из ГСШ, оптимальным является содержание 10–15 мас. % полиакриламида. Данное содержание полиакриламида обеспечивает высокое значение статической сорбционной емкости по отношению к  $^{137}\text{Cs}$  и достаточно прочную, устойчивую к деформациям упаковку.

Полученные значения кинетических характеристик (коэффициент диффузии и время полуобмена сорбции цезия) показывают, что сорбент состава (АС + ПА = 90 + 10 мас. %) можно отнести к сорбентам с высокой скоростью сорбции  $^{137}\text{Cs}$ .

Таким образом композиционный сорбент с долей активной составляющей более 80 мас. % можно рассматривать как достаточно перспективный для решения проблем обращения с ЖРО среднего и низкого уровня активности. Преимуществом данного сорбента является простота получения, хорошие кинетические и емкостные показатели, а также наличие в Беларуси большого количества ГСШ, которые являются побочным продуктом производства калийных удобрений на ОАО «Беларуськалий».

### Литература

1. Сорбция радионуклидов композитными материалами на основе природного биополимера Микатон из растворов / А. Н. Велешко [и др.] // Радиохимия. – 2008. – Т. 50, № 5. – С. 439–445.

2. Милютин, В. В. Исследование кинетики сорбции радионуклидов цезия и стронция сорбентами различных классов / В. В. Милютин, В. М. Гелис, Н. Б. Леонов // Радиохимия. – 1998. – Т. 40, № 5. – С. 418–420.

3. Шарыгин, Л. М. Неорганический сорбент для ионоselectивной очистки жидких радиоактивных отходов / Л. М. Шарыгин, А. Ю. Муромский // Радиохимия. – 2004. – Т. 46, № 2. – С. 171–175.

4. Данилин, Л. Д. Неорганические сорбенты на основе модифицированных микросфер для очистки жидких радиоактивных отходов / Л. Д. Данилин, В. С. Дрожжин // Радиохимия. – 2007. – Т. 49, № 3. – С. 283–286.

5. Мясоедова, Г. В. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред / Г. В. Мясоедова, В. А. Никашина // Рос. хим. журнал. – 2006. – Т. 50, № 5. – С. 55–63.

6. Получение и свойства модифицированного сферогранулированного хитозана для сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из растворов / Е. В. Румянцев [и др.] // Радиохимия. – 2009. – Т. 51, № 5. – С. 434–438.

7. Сорбция стронция на глинистых минералах, модифицированных ферроцианидами и гидроксидами переходных металлов / М. А. Петрова [и др.] // Радиохимия. – 2008. – Т. 50, № 5. – С. 434–438.

8. Воронков, А. В. Сорбция цезия и стронция из слабоактивных пресных вод / А. В. Воронков, Н. Д. Бетенеков, С. В. Пранчук // Радиохимия. – 1995. – Т. 37, № 2. – С. 182–186.

9. Возможность применения сорбционного метода для очистки жидких радиоактивных отходов АЭС / А. Е. Савкин [и др.] // Радиохимия. – 1999. – Т. 41, № 2. – С. 172–176.

10. Папков, С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С. П. Папков. – М.: Химия, 1971. – 363 с.

11. Москальчук, Л. Н. Использование глинисто-солевых шламов РУП ПО «Беларуськалий» в качестве сорбентов радионуклидов / Л. Н. Москальчук, А. А. Баклай, Н. М. Позылова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 156–159.

12. Коноплев, А. В. Определение характеристик равновесной селективной сорбции радиоцезия почвами и донными отложениями / А. В. Коноплев, И. В. Коноплева // Геохимия. – 1999. – № 2. – С. 207–214.

13. Показатели специфической сорбционной способности почв и минеральных сорбентов в отношении  $^{137}\text{Cs}$  / С. В. Круглов [и др.] // Почвоведение. – 2008. – № 6. – С. 693–703.

14. Кокотов, Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.

Поступила 02.03.2012



# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА, ТЕПЛОТЕХНИКА И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ

---

УДК 66.048.3.069.835

**В. Н. Павлечко**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

## СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МАССООБМЕНА В РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ КОМПЛЕКСНОЙ МОДЕЛИ

Подтверждена более высокая эффективность массообмена при возрастании коэффициента распределения для комплексной модели при одних и тех же конструктивных и режимных параметрах с учетом особенностей прямоточного, противоточного и перекрестного движения паровой и жидкой фаз. Выведено соотношение между эффективностями массообмена для смесей с коэффициентом распределения, равным единице и намного превышающим его, что позволяет пересчитывать эффективность массообмена при изменении указанного коэффициента.

Using the complex model for the counter-current and cross-current movement of liquid and vapor phases it is demonstrated that the mass-exchange efficiency increases when the phase equilibrium coefficient increases and other parameters of the construction and the working mode remain unchanged. An equation relating the mass-exchange efficiency for the mixtures with the phase equilibrium coefficients equal to one and much higher than one is derived. This equation can be used for evaluation of quantitative dependence of the mass-exchange efficiencies on the phase equilibrium coefficient.

**Введение.** Наиболее часто используемое определение эффективности массообмена, предложенное Мерффри [1], предполагает равенство составов пара, поступающего на идеальную и реальную тарелки, а также составов жидкости, выходящей из этих тарелок (эффективность по паровой фазе). В другом варианте концепции Мерффри равны концентрации легколетучего компонента в жидкости, поступающей на указанные тарелки, а также в паре, выходящем из них (эффективность по жидкости). В общем случае эффективности по пару и жидкости не равны. В определении эффективности массообмена по Хаузену [2] совпадают составы пара, поступающего на идеальную и реальную тарелки, а также составы жидкости, выходящей из них. Эффективности по паровой и жидкой фазам в определении Хаузена совпадают. Кроме того, в концепциях Мерффри и Хаузена рассматривается полное перемешивание жидкости на ступени контакта и не учитываются особенности прямоточного, противоточного и перекрестного движения паровой и жидкой фаз.

Уравнивание составов взаимодействующих фаз на входе в ступень контакта и выходе из нее заведомо идеализирует реальную тарелку и занижает показатели работы идеальной тарелки. Отмеченные особенности концепций Мерффри и Хаузена приводят к существенным погрешностям вычислений параметров работы ректификационных тарелок, в частности, эффективность массообмена может выходить из реального диапазона значений.

С целью устранения отмеченных недостатков известных моделей предложена комплексная модель, в которой составы поступающих и выходящих фаз на идеальной и реальной тарелках различаются [5–7]. В работающей более эффективно идеальной тарелке концентрация легколетучего компонента в поступающей паровой фазе должна быть меньше, а в выходящей – больше соответствующих величин поступающей и уходящей жидкости.

В соответствии с изложенным в новой модели концентрация легколетучего компонента в паровой фазе на идеальной и реальной тарелках выравнивается в некоторой плоскости, удаленной на расстоянии  $h$  от места ее ввода. Составы жидкости на идеальной и реальной тарелках становятся равными в некоторой плоскости, удаленной на расстоянии  $h_1$  от места ввода жидкости.

Таким образом, комплексная модель отличается от концепций Мерффри и Хаузена условиями связи идеальной и реальной тарелок. Прочие особенности известных моделей имеют место и в комплексной модели.

В работах [3–5] рассмотрены особенности массообмена применительно к прямоточному, противоточному и перекрестному движению взаимодействующих паровой и жидкой фаз. Полученные зависимости разности концентраций легколетучего компонента в жидкости до и после тарелки обобщены [6] в виде

$$x_n - x_{n-1} = \frac{\left(x_{n-1} - \frac{y_{n-1}}{m}\right)E}{(1-h)\frac{L}{mV} + C - h_1 + h\frac{L}{mV}E + (1-h_1)E}, \quad (1)$$

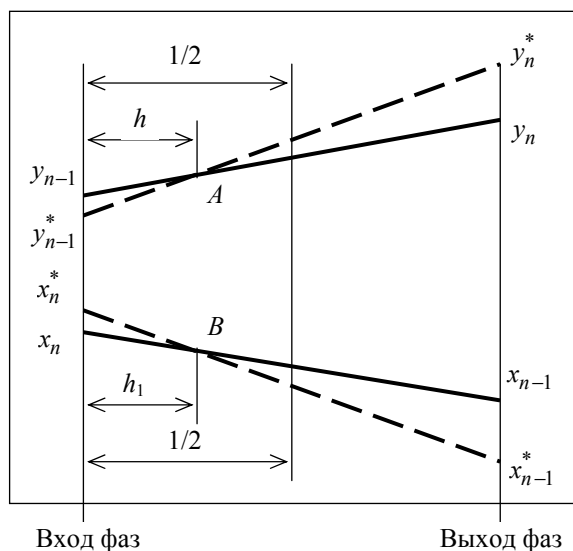
где  $x_n, x_{n-1}$  – концентрации легколетучего компонента в жидкости до и после тарелки, г/моль;  $y_{n-1}$  – концентрации легколетучего компонента в паровой фазе до тарелки, г/моль;  $E$  – эффективность массообмена;  $L, V$  – расходы жидкой и паровой фаз соответственно, моль/с;  $m = y/x$  – коэффициент распределения;  $C$  – обобщенная величина ( $C = 1$  для прямотока;  $C = 0$  для противотока;  $C = 0,5$  для перекрестного тока).

При  $h = 0$  и  $h_1 = 1$  формула (1) совпадает с аналогичным выражением модели Мерффи при анализе эффективности в паровой фазе, при  $h = 1$  и  $h_1 = 0$  – модели Мерффи при анализе эффективности в жидкости, при  $h = 0$  и  $h_1 = 0$  – модели Хаузена. Вследствие этого комплексную модель можно рассматривать как обобщающую известные концепции Мерффи и Хаузена, в которой безразмерные расстояния  $h$  и  $h_1$  принимают предельные значения 0 или 1.

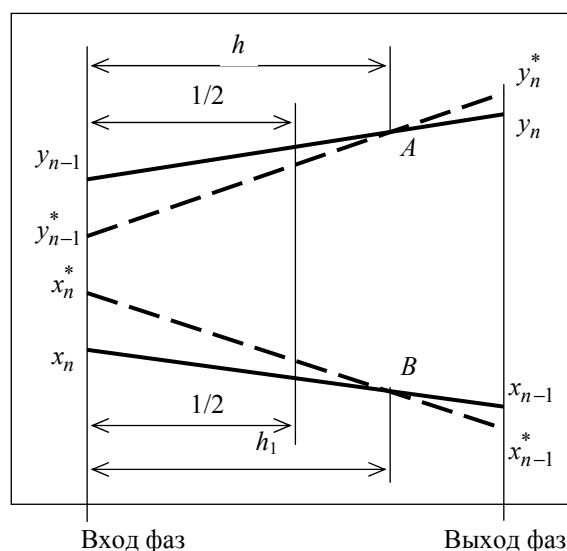
В работе [7] предложена зависимость расстояний  $h$  и  $h_1$  от коэффициента распределения:

$$h = h_1 = \frac{1}{m+1}. \quad (2)$$

Использование выражения (2) в частном случае комплексной модели делает ее динамичной и позволяет учесть изменение концентраций на тарелках ректификационной колонны.



а



б

Рис. 1. Изменение концентраций на реальной (сплошные линии) и идеальной (штриховые линии) тарелках в различных областях комплексной модели:  
а –  $m > 1$ ;  $h = h_1 < 0,5$ ; б –  $m < 1$ ;  $h = h_1 > 0,5$

**Основная часть.** Согласно формуле (2), комплексная модель в зависимости от величины коэффициента распределения представлена двумя областями: в одной из них  $m > 1$ ,  $h = h_1 < 0,5$  (рис. 1, а); во второй –  $m < 1$ ,  $h = h_1 > 0,5$  (рис. 1, б). Граничным случаем этих областей является вариант, при котором коэффициент распределения равен  $m = 1$ , а расстояния  $h$  и  $h_1$  принимают половину полного значения, т. е.  $h = h_1 = 0,5$ . Физический смысл этого варианта соответствует ректификации нераздельно кипящих, азеотропных смесей. Анализ эффективности массообмена в этом случае не имеет смысла, но практическое значение имеют случаи ректификации смесей, у которых коэффициент распределения приближается к единице.

Совместным решением формул (1) и (2) выведены соотношения разности концентраций и движущей силы при  $m \neq 1$  ( $z$ ) и при  $m = 1$  ( $z_m$ ):

$$z = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - \frac{y_{n-1}}{m}} = \frac{E(m+1)}{\frac{L}{V} - 1 + C(m+1) + \frac{L}{mV}E - mE}; \quad (3)$$

$$z_m = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - y_{n-1}} = \frac{2E_m}{\frac{L}{V} - 1 + 2C + \frac{L}{V}E_m - E_m}. \quad (4)$$

Эффективность массообмена при ректификации бинарных смесей зависит, с одной стороны, от конструктивных и режимных параметров ступени контакта, а с другой – от теплофизических свойств взаимодействующих смесей.

Наиболее значимое влияние на эффективность массообмена в известных моделях оказывают вязкость и летучесть [8]. Первая для большинства разделяемых смесей изменяется в сравнительно небольшом диапазоне и влияет на массообмен в меньшей степени ( $E \approx \mu^{-0,9}$ ), чем вторая, которая является синонимом коэффициента распределения. В комплексной модели в соответствии с (2) это влияние более значимое. Поэтому определенный интерес представляет сравнение массообмена в модели, максимально учитывающей коэффициент распределения, с моделью, в которой это влияние незначительное или вообще отсутствует.

При прочих равных условиях (конструкция тарелок, режим работы, организация потоков, расходы жидкости и пара) эффективность массообмена должна быть больше для смеси, у которой больше коэффициент распределения, а при достижении одинаковых технологических показателей эффективность массообмена предполагается меньшей для смеси, имеющей значение  $m$ , приближающееся к единице.

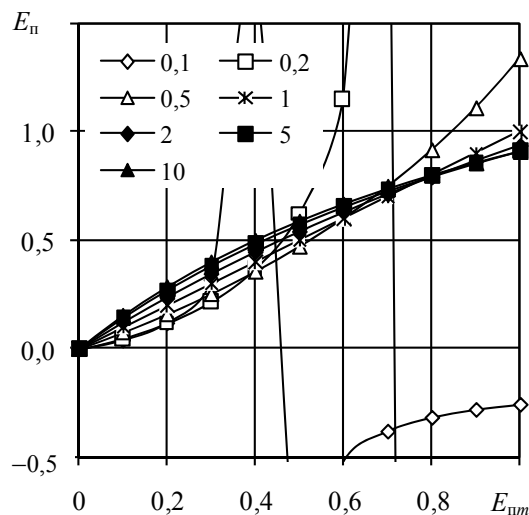
Для сравнительного анализа эффективностей уравниванием левых и правых частей формул (3) и (4) получено выражение

$$E = \frac{\frac{L}{V} - 1 + C(m+1)}{\left(\frac{L}{V} - 1 + 2C\right)(m+1) + (m-1)\left(\frac{L}{mV} + \frac{L}{2V} + \frac{1}{2}\right)} \cdot (5)$$

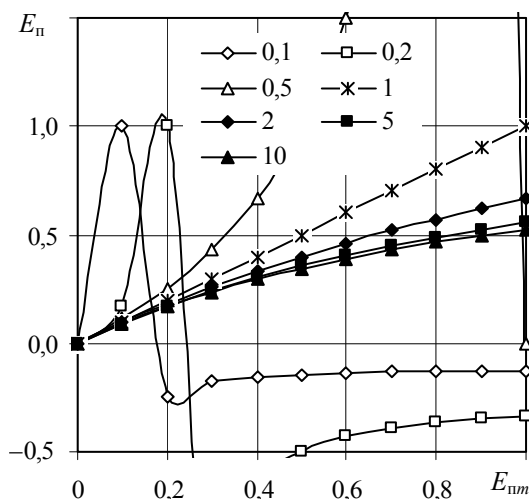
Графическое изображение зависимости (5) приведено на рис. 2–4.

Для прямооточного движения паровой и жидкой фаз (рис. 2) отмечается совпадение эффективностей  $E_n$  и  $E_{nm}$  при коэффициенте распределения, равном единице, что вытекает из сравнения выражений (3) и (4), если в первое подставить значение  $m = 1$ .

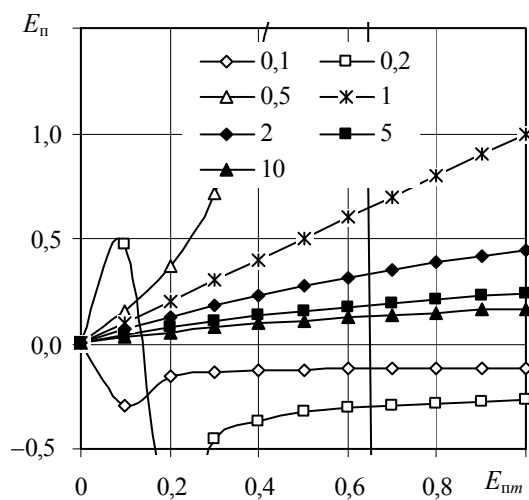
Как следует из рис. 2, а, при прямотоке и малых величинах отношения  $L/V$ , в основном, наблюдаются сопоставимые величины эффективностей  $E_n$  и  $E_{nm}$  и только при  $m < 0,5$  и  $E_n > 0,4$  имеет место их значительное отличие. Причем при  $E_{nm} > 0,5$  и  $m < 0,5$  могут быть отрицательные значения  $E_n$ , что обусловлено ограничениями материального баланса, когда количество компонента, испаряемого из жидкости, не может быть полностью воспринято паром. Отношение эффективностей зависит от коэффициента распределения и от величины эффективности. Для значений эффективностей, меньших 0,8,  $E_n > E_{nm}$  при  $m > 1$  и  $E_n < E_{nm}$  при  $m < 1$ .



а



б



в

Рис. 2. Зависимость  $E_n$  от  $E_{nm}$  при прямотоке и различных  $m$ :  
а –  $L/V = 0,1$ ; б –  $L/V = 1,0$ ; в –  $L/V = 10$

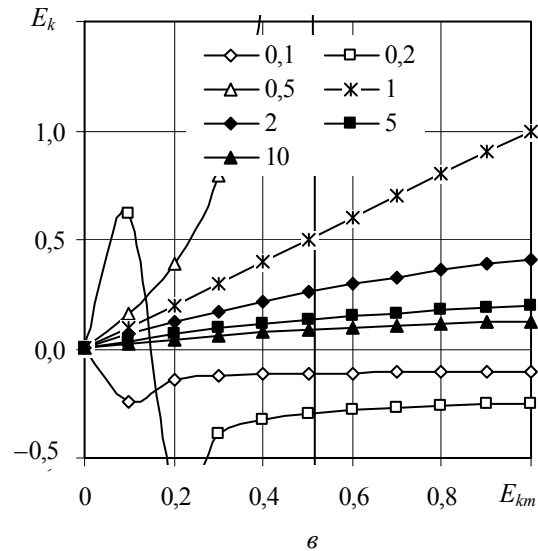
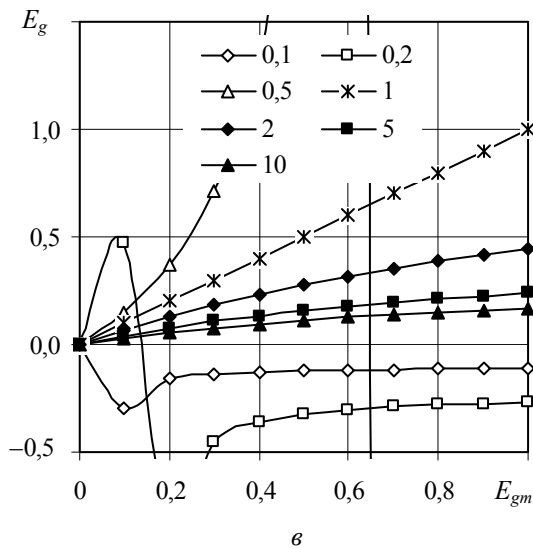
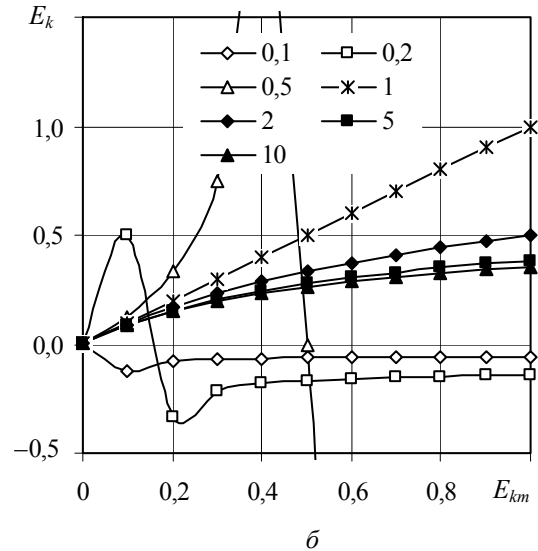
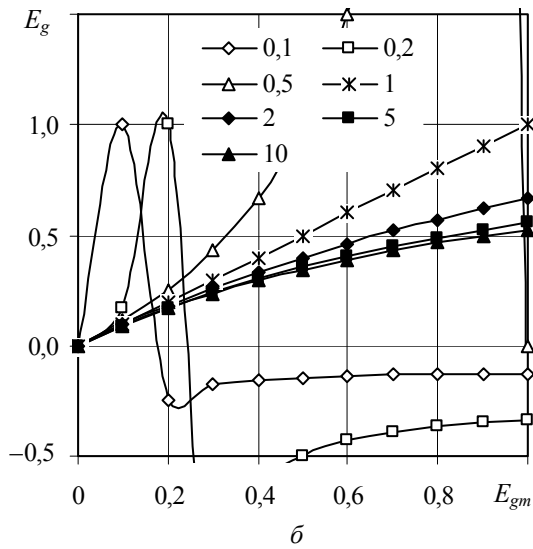
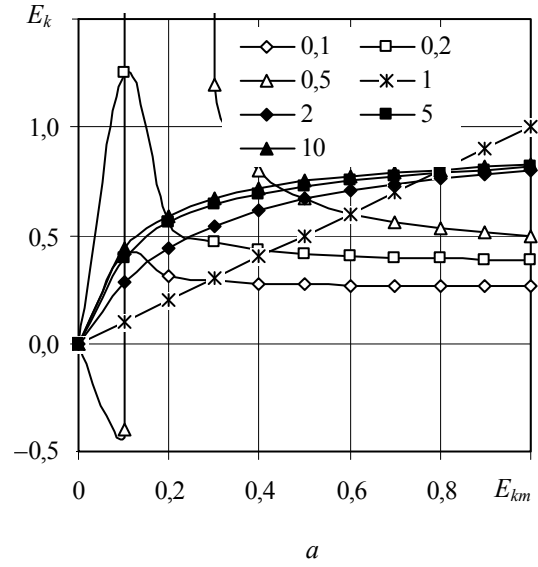
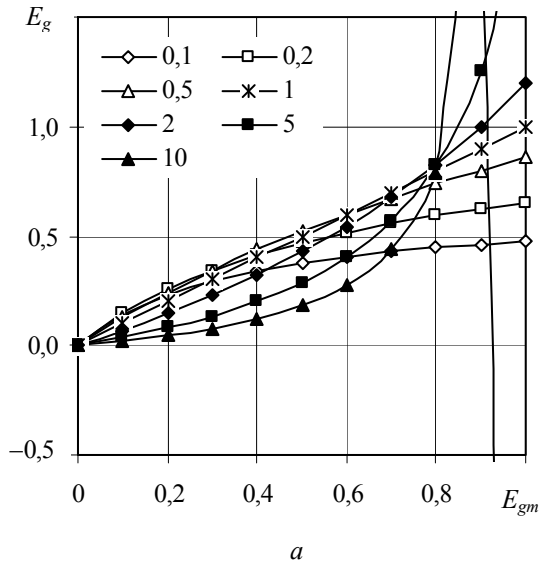


Рис. 3. Зависимость  $E_g$  от  $E_{gm}$   
при противотоке и различных  $m$ :  
 $a - L/V = 0,1$ ;  $б - L/V = 1,0$ ;  $в - L/V = 10$

Рис. 4. Зависимость  $E_k$  от  $E_{km}$   
при перекрестном токе и различных  $m$ :  
 $a - L/V = 0,1$ ;  $б - L/V = 1,0$ ;  $в - L/V = 10$

С увеличением отношения  $L / V$  (рис. 2, б, в) возрастает различие рассматриваемых эффективностей и сужается диапазон реальных значений эффективностей для значений  $m < 0,5$ . Данные по изменению эффективностей, рассмотренные дополнительно, но не приведенные на рис. 2, показывают, что  $E_n < E_{nm}$  при  $L / V > 0,5$ .

Таким образом, выдвинутое выше предположение об увеличении эффективности массообмена при возрастании  $m$  подтверждено графически для прямого тока для  $L / V > 0,5$ .

Для противотока эффективность массообмена  $E_g$  равна нулю при  $L / V = 1$  и любых значениях  $m$  и  $E_g$  (рис. 3, б), что следует из формулы (5) при  $C = 0$ . В остальных случаях ( $L / V \neq 1$ ) для достижения одних и тех же технологических показателей  $E_g$  может быть меньше  $E_{gm}$ , что свидетельствует о возрастании эффективности массообмена при увеличении коэффициента распределения во всем исследованном диапазоне отношения  $L / V$ , что также подтверждает указанное выше предположение о том, что  $E_g > E_{gm}$  при  $m > 1$ .

При этом для противотока также наблюдаются отрицательные эффективности для малых  $m$  (рис. 3, в), но, в отличие от прямого тока, только для более узкого диапазона отношений расходов жидкости и пара ( $L / V > 1$ ).

Для перекрестного тока при малых отношениях  $L / V$  эффективность  $E_k$  больше  $E_{km}$  (рис. 4, а). Причем это различие более значимое по сравнению с аналогичными условиями для прямого тока. При  $m \geq 1$  (рис. 4, б, в) отмечается противоположное соотношение эффективностей, что подтверждает более высокую эффективность массообмена при увеличении коэффициента распределения.

Могут быть также отрицательные эффективности при  $m < 1$  (рис. 4), обусловленные указанными выше ограничениями материального баланса.

Проведенный анализ показывает возможность выполнения исследований с определенными конструктивными и режимными особенностями на модельной смеси, например разбавленном растворе уксусной кислоты, у которой коэффициент распределения немногим более единицы, и пересчета по формуле (5) полученной эффективности на такой же ступени контакта для других разделяемых смесей.

При разделении смеси на тарелках ректификационной колонны меняется концентрация легколетучего компонента. При этом на тарелках возможно изменение значений коэффициента распределения. В таком случае достаточно определить эффективность массообмена только на одной тарелке и при одинаковых конструктивных и режимных параметрах работы всех тарелок и применить вычисленное значение эффективности на остальные тарелки. Для этой цели возможно использование формулы, выведенной из выражения (3):

$$E = \frac{\frac{L}{mV} + C - h \frac{L}{mV} - h_1}{\frac{x_n - y_{n-1}}{x_n - x_{n-1}} + C - h \frac{L}{mV} - h_1} \quad (6)$$

или ее частного случая с учетом зависимости (2):

$$E = \frac{\frac{L}{V} - 1 + C(m+1)}{mx_n - y_{n-1} + x_{n-1} - \frac{y_n}{m}} (x_n - x_{n-1}) \quad (7)$$

**Заключение.** Эффективность массообмена возрастает с увеличением коэффициента распределения свыше единицы для рассмотренных прямого, противотока и перекрестного движения паровой и жидкой фаз. Для  $m < 1$  соотношение эффективностей зависит от формы организации потоков и величины  $m$ .

Полученные результаты могут быть использованы для пересчета эффективности массообмена, определенной для модельной смеси, для других смесей, у которых коэффициент распределения намного превышает единицу.

### Литература

1. Murphree, E. V. Rectifying column calculation with particular reference to n-component mixtures / E. V. Murphree // Ind. Eng. Chem. – 1925. – Vol. 17, № 7. – P. 747–750.
2. Hausen, H. Zur Definition des Austauschgrades von Rektifizierböden bei Zwei- und Dreistoff-Gemischen / H. Hausen // Chem. Ing. Tech. – 1953. – Bd. 25, № 10. – S. 595–597.
3. Павлечко, В. Н. Комплексная модель эффективности ректификационных тарелок. 1. Прямоточное движение фаз / В. Н. Павлечко // ИФЖ. – 2001. – Т. 74, № 1. – С. 50–56.
4. Павлечко, В. Н. Комплексная модель эффективности ректификационных тарелок. 2. Противоточное движение фаз / В. Н. Павлечко // ИФЖ. – 2001. – Т. 74, № 1. – С. 57–61.
5. Павлечко, В. Н. Комплексная модель эффективности ректификационных тарелок. 4. Перекрестное движение фаз / В. Н. Павлечко // ИФЖ. – 2001. – Т. 74, № 2. – С. 43–47.
6. Павлечко, В. Н. Обобщенные зависимости для расчета эффективности массообмена / В. Н. Павлечко // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 219–222.
7. Павлечко, В. Н. Комплексная модель эффективности ректификационных тарелок. 7. Взаимосвязь отдельных параметров / В. Н. Павлечко // ИФЖ. – 2002. – Т. 75, № 1. – С. 112–116.
8. Перри, Д. Г. Справочник инженера-химика: в 2 т. Т. 2 / Д. Г. Перри. – Л.: Химия, 1969. – С. 22.

Поступила 01.03.2012

УДК 621.926

**В. И. Козловский**, аспирант (БГТУ); **П. Е. Вайтехович**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ)

### ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ С МЕШАЛКОЙ

В статье представлены результаты помола таких различающихся по размолоспособности материалов, как мел, каолин, аморфный оксид кремния, в шаровой мельнице с мешалкой. В качестве помольных тел использовались чугунные шарики диаметром 2,8–3,0 мм. Скорость рабочего органа составляла 10 м/с. Исходная фракция 0,5–3,0 мм в результате помола была доведена до конечного размера 0,2–50,0 мкм. Примерно 80% частиц имели размер меньше 10 мкм. Получены зависимости эффективности диспергирования от продолжительности воздействия для разных определяющих размеров частиц. Показана возможность аналитического представления суммарной характеристики в виде уравнения Розина – Раммлера.

In article results of a grinding such differing on the ability for grinding materials as a chalk, kaolin, amorphous silicon oxide, in a spherical mill with a mixer are presented. In quality milling bodies of 2,8–3,0 mm were used pig-iron a ball in diameter. Speed of working body made 10 m/s. The initial fraction of 0,5–3,0 mm as a result of a grinding is finished till the final size 0,2–50,0 microns. Approximately 80% of particles had the size less than 10 microns. Dependences of efficiency dispersion from duration of influence for the different defining sizes of particles are received. Possibility of analytical representation of the total characteristic in the form of the equation of Rozina – Rammlera is shown.

**Введение.** В последнее время в зарубежной и российской литературе появилось довольно много информации по исследованию шаровых мельниц с мешалками [1–6], которые применяются в различных отраслях промышленности для измельчения частиц до микронных размеров и даже менее 1 мкм. В качестве измельчающих тел в них используются стеклянные и корундовые шарики диаметром 1–3 мм. Приводятся сведения о создании крупногабаритных шаровых мельниц с мешалками [7] производительностью до 20 т/ч. Анализ процесса шарового измельчения показал [8], что такие агрегаты могут иметь большие перспективы для сверхтонкого измельчения, когда основным способом воздействия на материал становится истирание. Перспективность указанного измельчающего агрегата как механической системы предопределила актуальность тематики научных исследований по изучению его технологических и конструктивных параметров и их оптимизации.

**Основная часть.** Объектом исследования в работе выбрана шаровая мельница с мешалкой горизонтально типа (рис. 1).

Диаметр корпуса установки составляет 196 мм, общий объем – 9 л. Роль перемешивающего устройства выполняют диски с отверстиями, установленные на приводном валу. Обязательными элементами исследуемой мельницы, как и всех современных мельниц с мешалками, являются решетчатый динамический сепаратор и сетчатый фильтр. В качестве измельчающих тел использовались чугунные шарики диаметром 2,8–3,0 мм, а измельчаемого материала – мел с размером частиц 1–3 мм, каолин – 0,5–2,0 мм, аморфный оксид кремния («белая сажа») – 0,2–0,5 мм. Выбор материалов обусловлен широким использованием их тонкодисперсных

фракций в производстве различных продуктов: резины, красителей, бумаги и керамических изделий. К тому же эти материалы значительно отличаются по размолоспособности.

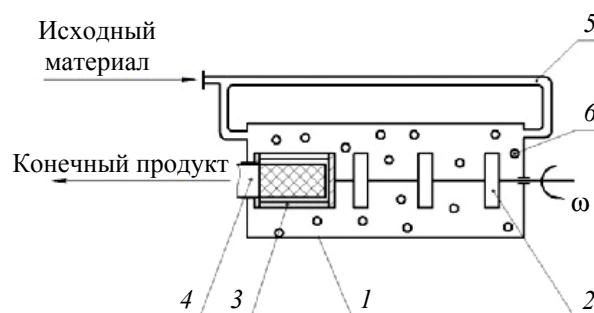


Рис. 1. Схема лабораторной установки:  
1 – цилиндрический корпус; 2 – вращающиеся диски (мешалки); 3 – сепаратор; 4 – сетчатый фильтр;  
5 – циркуляционный патрубок;  
6 – измельчающие шарики

На начальной стадии изучения любого измельчающего агрегата важна кинетика помола материала в нем. Поэтому исследования проводились на мельнице, работающей в периодическом режиме. Помол осуществлялся исключительно в мокром состоянии при объемном соотношении измельчающих тел, материала и воды, равном 1 : 0,75 : 0,5. При этом частота вращения вала с мешалками оставалась постоянной – 1420 об/мин, что соответствует линейной скорости по кромкам мешалок – 10,03 м/с. Через определенные промежутки времени в интервале 5–30 мин из зоны помола отбирались пробы измельченного продукта. Анализ проб проводился на лазерном микроанализаторе фирмы Fritsch, при помощи измерительного комплекса Analysette 22.

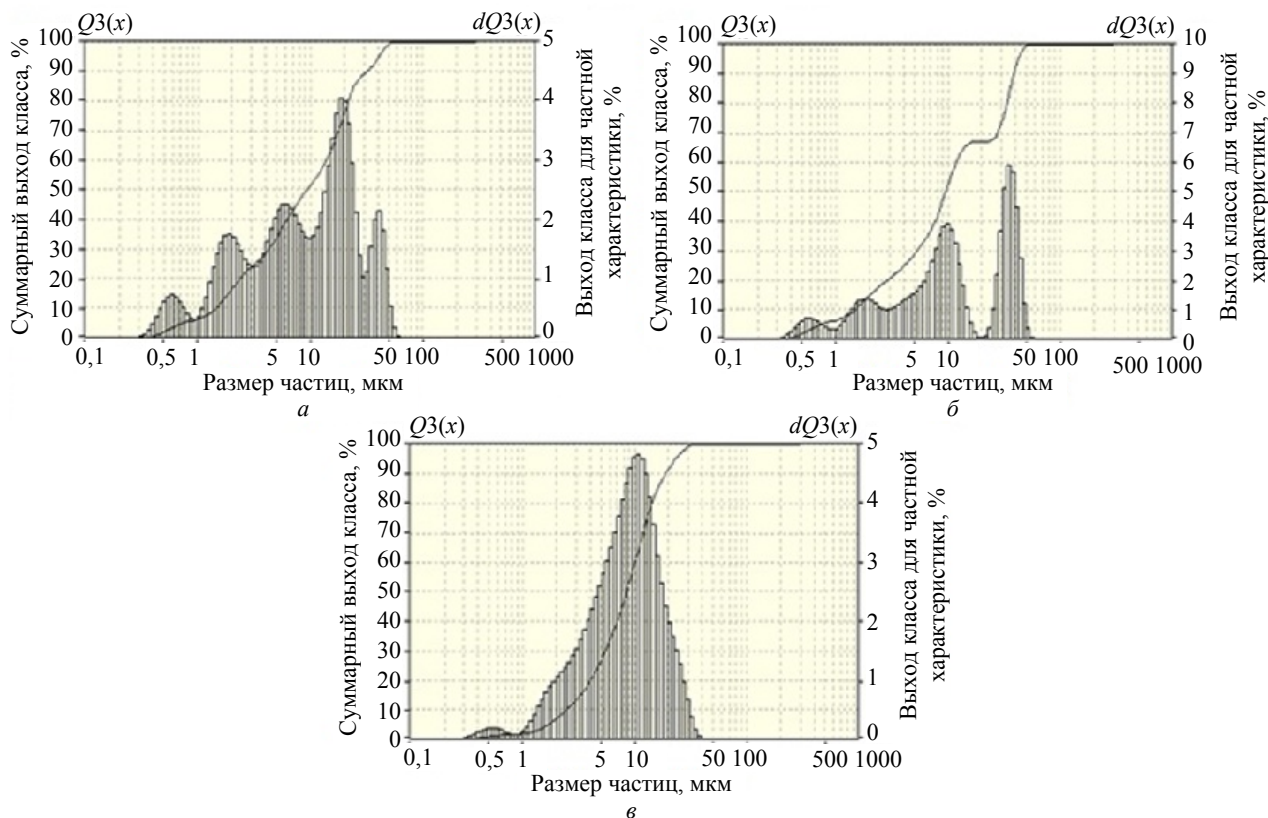


Рис. 2. Характеристика крупности распределения размера частиц в объеме пробы через 15 мин помола:  
 а – мел; б – каолин; в – «белая сажа»

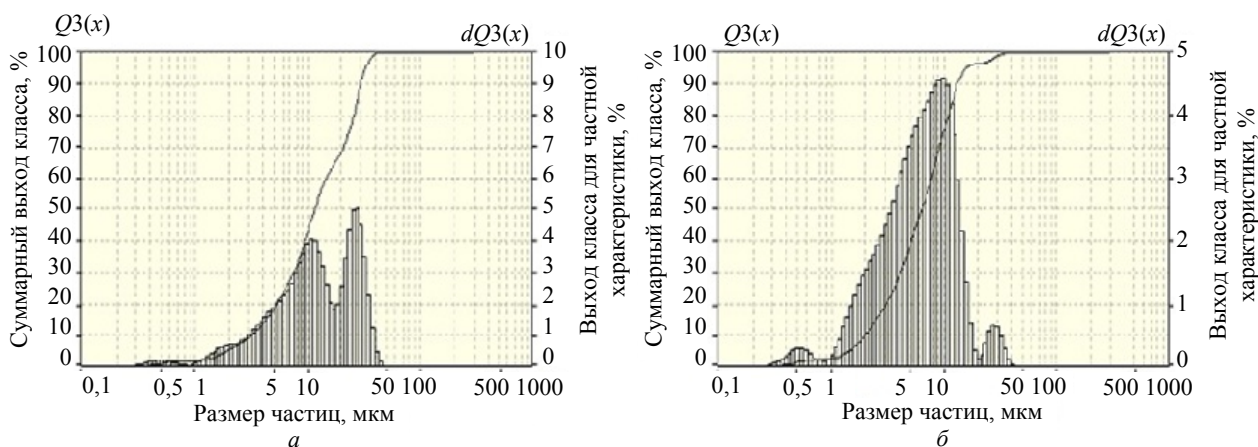


Рис. 3. Характеристика крупности распределения размера частиц в объеме пробы «белой сажи»:  
 а – 5 мин; б – 30 мин

На рис. 2 представлены характеристики крупности для трех исследуемых материалов после 15-минутной обработки в мельнице с мешалкой. Во всех случаях максимальный размер частиц не превышает 50 мкм. Минимальный размер составил 0,2 мкм и увеличивался от «белой сажи» до каолина и мела, что свидетельствует о лучшей размоляемости этих материалов. При этом дисперсный состав измельченного продукта для «белой сажи» более равномерен. На частной характеристике «белой сажи» отмечается один максимум примерно 5%-ного содержания частиц диаметром 10 мкм. Для мела,

и особенно каолина, таких пиков на характеристике несколько, что указывает на более высокую полидисперсность продукта. Причиной этому может быть неоднородность состава этих материалов, в частности присутствие в них значительной доли такого трудно измельчаемого компонента, как кварцевый песок, в котором преобладает кристаллический оксид кремния.

В этой связи кинетика измельчения лучше всего прослеживается по изменению дисперсности «белой сажи» (рис. 3). Здесь представлены характеристики крупности указанного продукта при 5- и 30-минутной обработке в мельнице с



мешалкой. В совокупности с 15-минутной обработкой (рис. 2, в) они отражают реальную картину изменения дисперсности продукта измельчения во времени. Очевиден факт ее увеличения с течением времени, но одновременно и снижение скорости этого увеличения. Так, сравнение частных характеристик при 15- и 30-минутном помоле указывает на ее некоторое смещение в сторону более мелкого продукта, но при этом его максимум, характеризуемый размером в 10 мкм, уменьшается незначительно.

Изучение суммарных характеристик крупности, полученных с помощью лазерного микроанализатора, дает возможность установить взаимосвязь между размером определенного класса и его долей в общей массе продукта.

В табл. 1 представлены данные для «белой сажи» при разном времени помола. Причем за определяющий параметр принята некоторая доля класса (фракции) от 5 до 99% и установлен ее максимальный размер.

Таблица 1  
Содержание размеров частиц в пробе при разной продолжительности помола

Доля фракции, %	Максимальный размер частиц при разном времени помола, мкм		
	5 мин	15 мин	30 мин
5	1,997	1,728	1,468
50	11,583	8,518	6,392
80	25,276	14,260	10,926
99	38,310	29,594	30,657

По данным табл. 1 четко прослеживается уменьшение размера частиц и повышение доли меньших фракций при увеличении времени помола. За 30 мин обработки в шаровой мельнице с мешалкой размер частиц «белой сажи» не превышает 30 мкм, а 80% из них – 11 мкм.

Используя суммарные характеристики крупности «по минусу», которые представлены как результаты анализа дисперсности, можно решить и обратную задачу – задавшись каким-то размером, определить в размолотом продукте долю частиц меньше этого размера. В табл. 2 приведены такие данные для разных материалов. Эти показатели еще раз подтверждают снижение размолотоспособности материалов от мела до «белой сажи».

Таблица 2  
Доля частиц размолотого продукта в отобранных пробах

Определяющий размер, мкм	Доля фракций, %, для разных материалов при продолжительности помола 5 мин		
	мел	каолин	«белая сажа»
1,0	9,7	8,7	2,5
10	71,1	62,9	42,5

По полученным результатам для «белой сажи» построены зависимости эффективности диспергирования от времени воздействия (рис. 4). Эффективность при этом рассчитывалась по формуле

$$E = 100 - R, \quad (1)$$

где  $R$  – доля продукта, превышающего какой-то определенный размер, %.

За определяющий размер на рис. 4, а принят размер частиц 1 мкм, а на рис. 4, б – 10 мкм.

По кинетическим кривым (рис. 4) четко прослеживается уменьшение размера частиц (увеличение дисперсности) как для фракции 1 мкм, так и для фракции 10 мкм. Причем в исследуемом временном отрезке (5–30 мин) доля мелкой фракции (1 мкм) снижается всего на 1%, а крупной (10 мкм) – более чем на 30%. Это свидетельствует о том, что при уменьшении размера частиц процесс их диспергирования затрудняется.

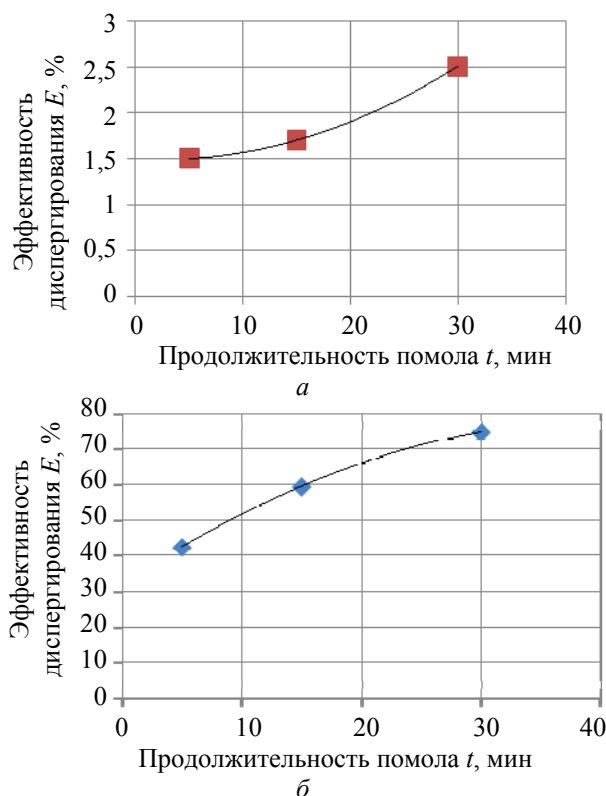


Рис. 4. Зависимость эффективности диспергирования от времени воздействия для разных определяющих размеров частиц: а – 1 мкм; б – 10 мкм

Обработка экспериментальных данных дала возможность получить эмпирические зависимости для расчета эффективности диспергирования. Они представлены в виде полинома второй степени:

– для фракции менее 1 мкм:

$$E_1 = 0,0013t^2 - 0,0067t + 1,5; \quad (2)$$



– для фракции менее 10 мкм:

$$E_{10} = -0,0263t^2 + 2,253t + 32,08, \quad (3)$$

где  $E_1$  и  $E_{10}$  – эффективность измельчения для размера 1 и 10 мкм соответственно, %;  $t$  – время измельчения, мин.

Расхождение экспериментальных и рассчитанных данных не превышает 0,013–0,05%.

Основной, общепринятой в технологии и технике является суммарная характеристика, по которой можно определить выход любого класса крупности [9]. В логарифмической системе координат эта характеристика чаще всего преобразуется в прямую. Исходя из этого, экспериментальные данные принято обрабатывать в виде уравнения Розина – Раммлера [9]:

$$R_p = 100e^{-bd^n}, \quad (4)$$

где  $R_p$  – суммарный выход класса «по плюсу» (крупнее  $d$ );  $d$  – определяющий размер частиц (размер класса), мкм;  $b$  и  $n$  – параметры, зависящие от свойства материала и размерности  $d$ .

Обработка экспериментальных результатов, представленных в виде суммарной характеристики для «белой сажи» с временем помола 15 мин (рис. 2, в), позволила получить уравнение Розина – Раммлера с соответствующими коэффициентами:

$$R_p = 100e^{-8,4136d^{-0,2169}}. \quad (5)$$

Погрешность расчета по уравнению (5) не превышает 0,004%.

Такие уравнения можно получить для всех суммарных характеристик.

**Заключение.** В результате исследований измельчения материалов с различной размолоспособностью в шаровой мельнице с мешалкой установлен дисперсный состав конечного продукта. Получены их суммарные характеристики, по которым можно определить выход любого класса крупности. Показана возможность аналитического представления суммарной характеристики в виде уравнения Розина – Раммлера.

Проанализирована кинетика измельчения материалов в шаровой мельнице с мешалкой и получены уравнения для расчета изменения дисперсного состава конечного продукта во времени.

Установлено, что исходный продукт размером 0,2–3,0 мм в течение 5–30 мин может быть доведен до частиц размером 0,2–50,0 мкм. В некоторых

случаях минимальный размер не превышает 30 мкм, а 80% этих частиц – меньше 10 мкм. Это свидетельствует о высокой эффективности измельчения в шаровой мельнице с мешалкой.

### Литература

1. Hiem, A. The effect of the number of contact points grinding elements on the rate of grinding in ball mills / A. Hiem, T. P. Olejnik, A. Powlak // *Physicochem. Probr. Miner. Process.* – 2004. – Vol. 38. – P. 147–155.
2. Joost, B. Einfluß vor Mahlköper Eigenschaften auf die Zerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen / B. Joost, J. Schwedes // *Chem.-Ing. Techn.* – 1996. – Jhrg. 68, № 7. – S. 809–812.
3. Kwade, A. Autogenzerkleinerung in Rührwerksmühlen / A. Kwade, J. Schwedes // *Chem.-Ing. Techn.* – 1996. – Jhrg. 68, № 7. – S. 12–14.
4. Hofmann, P. Feinvermahlung wirtschaftlich und technisch optimieren / P. Hofmann // *Welt Farben.* – 1998. – № 4. – S. 12–14.
5. Мельница мокрого помола: пат. 2081704 Российская Федерация, МПК6 В 02 С 17/16 / В. П. Соловьев, В. И. Кулаков; заявитель Научно-производственное малое предприятие «Диспод». – № 3521668; заявл. 30.09.94; опубл. 20.06.97 // *Официальный бюл. / Комитет Российской Федерации по патентам и товарным знакам.* – 1997. – № 17. – С. 108.
6. Лабораторная бисерная мельница: пат. 2389555 Российская Федерация, МПК6 В 02 С 17/16 / М. А. Чернов; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт полимерных материалов» – № 2008146442/03; заявл. 24.11.2008; опубл. 20.11.2008 // *Официальный бюл. / Комитет Российской Федерации по патентам и товарным знакам.* – 2008. – № 14. – С. 108.
7. Stehr, N. Großrührwerkskugelmühlen für die Mineralstoffmahlung / N. Stehr. – *Chem.-Ing. Techn.* – 1998. – Jhrg. 70, № 8. – S. 937.
8. Вайтехович, П. Е. Интенсификация и моделирование процессов диспергирования в поле инерционных сил: монография / П. Е. Вайтехович. – Минск: БГТУ, 2008. – 220 с.
9. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых: учебник для строительных вузов / С. Е. Андреев [и др.]. – 3-е изд., перераб. – М.: Недра, 1980. – 415 с.

Поступила 29.02.2012

УДК 621.928.6

**Д. И. Чиркун**, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ);

**А. Э. Левданский**, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);

**С. В. Ярмолик**, ассистент (БГТУ); **Э. И. Левданский**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

### ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ В ВОЗДУШНОМ МНОГОКАСКАДНОМ ГРАВИТАЦИОННОМ КЛАССИФИКАТОРЕ

В результате проведенных исследований смоделировано движение воздуха с твердыми частицами в новой конструкции двухступенчатого гравитационного классификатора. Установлен и изучен поперечно-поточный характер движения воздуха и твердых частиц в аппарате. Изучено влияние на сопротивление классификатора средней по отношению к поперечному сечению скорости воздуха и частоты вращения сепарирующего колеса, при аппроксимации полученных зависимостей квадратной параболой получено значение коэффициента сопротивления. Рассчитан граничный размер разделения частиц при моделировании классификации кварцевого песка и сопоставлен с результатами экспериментальных исследований. Установлена удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных значений. Разработанную модель можно использовать для расчета процесса классификации сыпучих полидисперсных материалов.

As a result of researches movement of air with firm particles in a new design of the two-level gravitational qualifier is simulated. Cross-section-line character of movement of air and firm particles in the device is investigated. Influence on resistance of the qualifier of average in relation to cross-section section of speed of air and frequency of rotation of a separating wheel is investigated, at approximation of the received dependences by a square parabola value of factor of resistance is received. The boundary size of division of particles is calculated at modelling of classification of quartz sand and compared with results of experimental researches. Satisfactory convergence of settlement and experimental values is received. The developed model can be used for calculation of process of classification of loose polydisperse materials.

**Введение.** Классификаторы в промышленности служат для получения порошков требуемого гранулометрического состава. Технологическая задача процесса классификации сводится к разделению исходного полидисперсного материала на два или более классов крупности.

Авторами статьи разработана, запатентована и экспериментально исследована новая конструкция воздушного гравитационного классификатора с двумя ступенями разделения: гравитационной и отбойно-вихревой [1, 2]. Эксперименты доказали высокую эффективность разработанного аппарата при классификации кварцевого песка, гипса, сильвинита. Однако отсутствие надежных методов технологического расчета аппаратов данного типа требует проведения дополнительных экспериментальных исследований для корректировки режимных параметров классификатора при изменении характеристик разделяемого материала и размеров классификатора.

Поэтому целью дальнейших исследований являлось моделирование движения воздушного потока с полидисперсными твердыми частицами в классификаторе для получения данных о влиянии технологических, конструктивных параметров аппарата на процесс разделения в целом и граничный размер разделения в частности.

**Основная часть.** Среди классических методов моделирования аэродинамической классификации выделяются два основных – детерминированный и стохастический.

Стохастические модели основаны на использовании теории вероятности для расчета направления движения частиц различного размера в рабочем объеме классификатора. Наиболее существенные результаты в этом направлении получены М. Д. Барским [3] и В. Е. Мизоновым [4] при исследовании гравитационных и центробежных классификаторов.

Детерминированные модели базируются на дифференциальных уравнениях движения сыпучей среды и несущего потока.

Долгое время, до начала 90-х гг. прошлого века, детерминированные модели не находили широкого применения. Это обусловлено тем, что в детерминированных моделях принималась масса допущений, связанных с невозможностью учета многих случайных факторов, таких как турбулентные пульсации потока, столкновения частиц между собой и элементами аппаратов. Кроме того, игнорировалось взаимное влияние потока твердой фазы и газообразной друг на друга, сложно моделировался ламинарный пограничный слой вблизи неподвижной стенки. В результате точность детерминированных моделей была относительно невысока.

В настоящее время развитие научных подходов математического описания турбулентных вихрей и пограничного слоя, совместного движения твердой, жидкой и газообразной фаз позволяет с высокой точностью численно моделировать одно- и многофазные течения. Вычислительные мощности современных компью-

теров позволяют получать решение в сжатые сроки. Поэтому детерминированные модели в гидродинамике находят все большее применение, доказательством чего является использование программных комплексов Ansys Fluent, Flow Vision и т. п. такими компаниями, как Boeing, Airbus, Mercedes, BMW, DCNS и др.

Конструкция классификатора представляет собой вертикальный цилиндрический пустотелый корпус с пересыпными элементами. Осесимметрично корпусу установлен вал с распределительными дисками. В верхней части корпуса смонтировано сепарирующее колесо. Более подробно аппарат описан в статье [2].

При работе классификатора воздух поднимается в полном корпусе снизу вверх, обтекает вращающийся вал с распределительными дисками, пронизывает слои частиц, сходящих с пересыпных элементов корпуса и распределительных дисков, подхватывает мелкие и легкие частицы, проходит через вращающееся сепарирующее колесо и направляется в циклон для отделения мелкой фракции (мелкого класса). Крупные частицы под действием сил тяжести движутся вниз и попадают в крупную фракцию (крупный класс). Частицы граничного или близкого к нему размера могут некоторое время циркулировать в рабочем объеме классификатора и попадать в тот или другой класс крупности случайно. Поэтому для повышения четкости разделения в классификаторе служит сепарирующее колесо, которое при вращении препятствует попаданию в мелкий продукт крупных частиц.

В первую очередь при исследовании было смоделировано движение чистого воздуха в классификаторе. Для этого использовалось уравнение Навье – Стокса для вязких сред, которое в векторной форме записывается как

$$\rho \frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{M} - \text{grad}p + \mu \Delta \mathbf{c}, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность среды, кг/м<sup>3</sup>;  $\mathbf{c}$  – вектор скорости;  $\mathbf{M}$  – вектор массовых сил;  $p$  – давление, Па;  $\mu$  – динамическая вязкость, Па · с;  $\Delta$  – оператор Лапласа.

Уравнение Навье – Стокса дополнялось уравнением неразрывности потока

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \bar{\mathbf{c}}) = 0 \quad (2)$$

и уравнением состояния

$$\rho = \frac{pM}{RT}, \quad (3)$$

где  $M$  – молярная масса газа, г/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура, К.

Поскольку прямое численное моделирование при решении уравнений (1)–(3) требует существенных временных ресурсов при расчете турбулентных течений, то воспользовались стандартной моделью турбулентности  $k$ - $\varepsilon$ . Здесь уравнение Навье – Стокса преобразуется к виду, в котором добавлено влияние флуктуации средней скорости (в виде турбулентной кинетической энергии) и процесса уменьшения этой флуктуации за счет вязкости (диссипации) [5].

В принятой модели тензор вязких сдвиговых напряжений определяется как

$$\tau_{ij} = \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij}, \quad (4)$$

где  $\mu$  – динамическая вязкость, Па · с;  $u$  – скорость, м/с;  $x$  – координата, м;  $\delta_{ij}$  – дельта-функция Кронекера;  $k$  – кинетическая энергия турбулентности.

Динамическая вязкость  $\mu$  рассчитывается как сумма коэффициентов динамической вязкости  $\mu_l$  и турбулентной вязкости  $\mu_t$ .

Коэффициент турбулентной вязкости вычисляется по зависимости

$$\mu_t = f_\mu \frac{C_\mu \rho k^2}{\varepsilon}, \quad (5)$$

где  $f_\mu$ ,  $C_\mu$  – коэффициенты;  $\varepsilon$  – диссипация энергии турбулентности.

Коэффициент  $C_\mu$  рекомендуется принимать равным 0,9 [6]. Коэффициент  $f_\mu$  находится по формуле

$$f_\mu = \left( 1 - e^{-0,025 R_y} \right)^2 \left( 1 + \frac{20,5}{R_T} \right), \quad (6)$$

где  $R_y$ ,  $R_T$  – переменные, определяемые по выражениям

$$R_y = \frac{\rho \sqrt{k} y}{\mu_l}, \quad R_T = \frac{\rho k^2}{\mu_l \varepsilon}, \quad (7)$$

где  $y$  – расстояние от локального усредненного объема течения до стенки расчетной области, м.

Кинетическая энергия турбулентности  $k$  и диссипация этой энергии  $\varepsilon$  определяются при решении двух уравнений:

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k k) = \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \left( \mu_l + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_k} \right) + S_k, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \left( \mu_l + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_k} \right) + S_\varepsilon, \quad (9)$$

где  $S_k$ ,  $S_\varepsilon$  – характеристики пульсаций кинетической энергии и диссипации этой энергии:

$$S_k = \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \rho \varepsilon - \mu_l \left( \frac{g_i \partial \rho}{\sigma_B \rho \partial x_i} \right), \quad (10)$$

$$S_\varepsilon = C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \left( f_1 \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \mu_l C_B \left( \frac{g_i \partial \rho}{\sigma_B \rho \partial x_i} \right) \right) - C_{\varepsilon 2} f_2 \frac{\rho \varepsilon^2}{k}, \quad (11)$$

где  $C_{\varepsilon 1} = 1,44$ ,  $C_{\varepsilon 2} = 1,92$ ,  $\sigma_\varepsilon = 1,3$ ,  $\sigma_k = 1$  – эмпирические коэффициенты;  $f_1$ ,  $f_2$  – переменные, зависящие от коэффициентов динамической и турбулентной вязкости, определяемые по следующим формулам:

$$f_1 = 1 + \left( \frac{0,05}{f_\mu} \right)^3, \quad f_2 = 1 - e^{-R_f^2}. \quad (12)$$

Использование вышеприведенных уравнений позволило смоделировать течение воздуха в классификаторе, получить распределение скоростей и проанализировать механизм обтекания воздухом вращающегося вала с дисками и пересыпных конусов. Одна из характерных картин течения воздуха представлена на рис. 1.

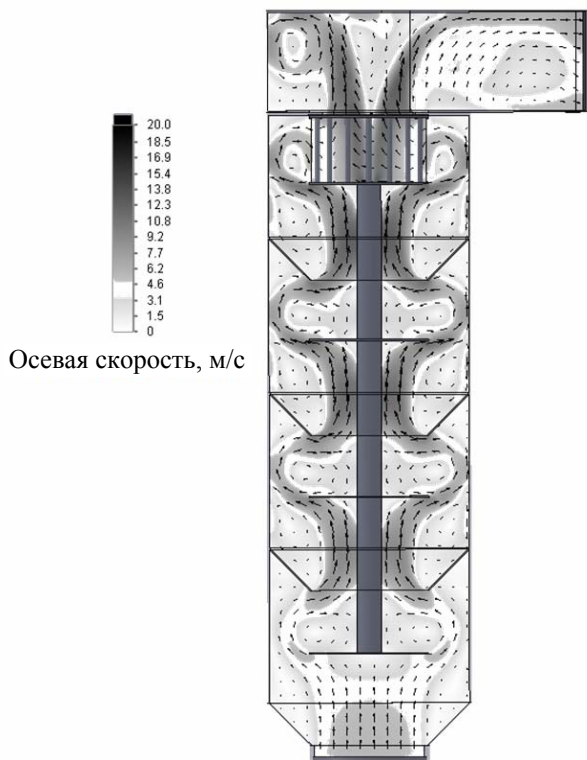


Рис. 1. Профиль осевых скоростей в классификаторе при средней скорости на сечение 2 м/с

Моделирование показало, что в классификаторе присутствуют устойчивые контуры циркуляции потока над вращающимися дисками и пересыпными элементами. Воздух движется зигзагообразно, следовательно, происходит многократная поперечно-поточная классификация.

Статистическая обработка профилей полного давления при различных расходах воздуха позволила получить график гидравлического сопротивления классификатора и рассчитать коэффициент сопротивления  $\zeta = 290$ .

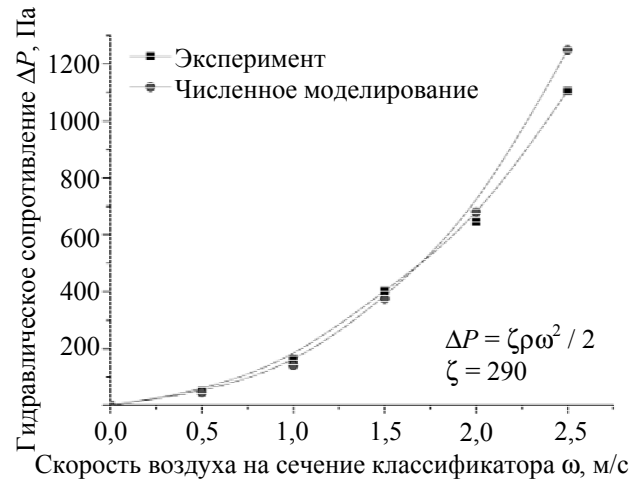


Рис. 2. Гидравлическое сопротивление

Результаты моделирования имеют высокую сходимость с экспериментом. Однако с увеличением скорости наблюдается растущее расхождение. Это объясняется недостатком модели турбулентности  $k-\varepsilon$ , которая некорректно рассчитывает потоки с большой анизотропностью турбулентности.

Также было установлено, что изменение частоты вращения сепарирующего колеса в пределах от 200 до 1500 об/мин на гидравлическое сопротивление классификатора существенного влияния не оказывает.

Для оценки процесса классификации формулы (1)–(12) были дополнены уравнением движения твердых частиц в потоке [7]:

$$\frac{du_p}{dt} = C_D A \frac{(u - u_p)^2 \rho}{2} + g \frac{\rho_p - \rho}{\rho_p} + F_x, \quad (13)$$

где  $u_p$  – скорость частицы, м/с;  $C_D$  – коэффициент сопротивления;  $A$  – миделево сечение частицы, м<sup>2</sup>;  $\rho_p$  – плотность частицы, кг/м<sup>3</sup>;  $F_x$  – силы, обусловленные полем давлений на поверхности частицы, Н.

Коэффициент сопротивления определялся по формуле Хендерсона [8]:

$$C_D = \frac{24}{Re} + \frac{4,12}{1 + 0,03Re + 0,48\sqrt{Re}} + 0,38, \quad (14)$$

где  $Re$  – число Рейнольдса при обтекании частицы.

Взаимодействие частиц с элементами классификатора и друг с другом учитывалось как упругий удар. Коэффициент восстановления

при моделировании классификации кварцевого песка был принят равным 0,5.

Граничный размер разделения при моделировании определялся следующим образом. В расчетный объем через загрузочный патрубок вводился материал с частицами различного размера. На выходах из классификатора фиксировались размер и количество проходящих через контрольное сечение частиц. Если количество частиц в мелком и крупном классе совпадало, то их размер являлся граничным для текущих параметров классификации. На рис. 3 представлены результаты расчета граничного размера в сопоставлении с экспериментальными данными при классификации песка.

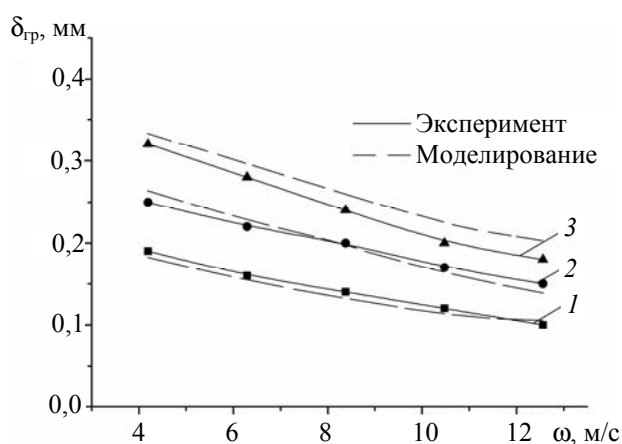


Рис. 3. Зависимость граничного размера разделения  $\delta_{гр}$  от линейной скорости стержней  $\omega_c$  сепарирующего колеса при средней скорости воздуха:  
1 – 0,8 м/с; 2 – 1,6 м/с; 3 – 2,2 м/с

Из графиков (рис. 3) видно, что результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными, особенно при небольших скоростях воздуха в классификаторе. Увеличение скорости воздуха приводит к росту погрешности моделирования. Как уже отмечалось выше, это связано с ограниченными возможностями применяемой модели турбулентности. Но так как исследуемый классификатор работает в основном при средних скоростях воздуха 1–3 м/с, то данный недостаток не имеет серьезного значения и можно признать результаты моделирования удовлетворительными.

**Заключение.** В результате проведенных исследований смоделировано движение воздушного потока с полидисперсными твердыми

частицами в классификаторе. Установлен и изучен поперечно-поточный характер движения воздуха и твердых частиц в аппарате. Изучено влияние на сопротивление классификатора средней по отношению к поперечному сечению скорости воздуха и частоты вращения сепарирующего колеса, при аппроксимации полученных зависимостей квадратной параболой получено значение коэффициента сопротивления. Рассчитан граничный размер разделения частиц при моделировании классификации кварцевого песка и сопоставлен с результатами экспериментальных исследований. Установлена удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных значений. Разработанную модель можно использовать для расчета процесса классификации сыпучих материалов.

### Литература

1. Классификатор: пат. 14620 Респ. Беларусь, МПК7 В 07В 4/00 / С. В. Ярмолик, А. Э. Левданский, Д. И. Чиркун, Э. И. Левданский, Е. В. Опимах; заявитель С. В. Ярмолик. – № а 20090857; заявл. 11.06.09; опубл. 28.02.11 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2011. – № 1. – С. 67.
2. Влияние отбойно-вихревой ступени разделения на эффективность гравитационного классификатора / Д. И. Чиркун [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 179–181.
3. Барский, М. Д. Гравитационная классификация зернистых материалов / М. Д. Барский, В. И. Ревнивцев, Ю. В. Соколкин. – М.: Недра, 1974. – 232 с.
4. Мизонов, В. Е. Аэродинамическая классификация порошков / В. Е. Мизонов, С. Г. Ушаков. – М.: Химия, 1989. – 158 с.
5. Авраменко, М. И. О  $k$ - $\epsilon$  модели турбулентности / М. И. Авраменко. – Снежинск: Изд-во РФЯЦ – ВНИИТФ, 2005. – 76 с.
6. Solid Works 2007/2008. Компьютерное моделирование в инженерной практике / А. А. Алямовский [и др.]. – СПб.: БХВ-Петербург, 2008. – 1040 с.
7. White, F. M. Fluid Mechanics / F. M. White. – New York: McGraw-Hill, 1994. – 560 p.
8. Henderson, C. B. Drag Coefficients of Spheres in Continuum and Rarefied Flows / C. B. Henderson // AIAA Journal. – 1976. – Vol. 14, № 6. – P. 103–112.

Поступила 03.03.2012

УДК 66.065

**А. М. Волк**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**А. И. Вилькоцкий**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**А. Э. Левданский**, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ)

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГАЗОЦЕНТРОБЕЖНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ

Рассмотрено разделение фаз крупнодисперсной суспензии в поле центробежных сил вихревой камеры. Разработаны математические модели и исследованы гидродинамические характеристики газового потока, пленочного движения вязкой жидкости на цилиндрической проницаемой поверхности вихревой камеры и движения твердых частиц. В цилиндрической системе координат получено точное автомодельное решение для радиальной и касательной составляющих скорости жидкой фазы с учетом ее при заданных касательных напряжениях сил трения на границе раздела фаз и давления газового потока. Выполнен анализ гидродинамических характеристик пленочного движения на проницаемой поверхности, расчет участка фильтрования и производительности по твердой фазе для экспериментальной установки.

We consider the phase separation in the suspension *krupnodispersnoy tsenrobezhnyh* strength of the vortex chamber. The mathematical model and studied the hydrodynamic characteristics of gas flow, a film of viscous liquid on a cylindrical permeable surface of the swirl chamber and the motion of solid particles. In a cylindrical coordinate system to obtain an exact self-similar solution for the radial and tangential velocity components of the liquid phase because of its tangential stresses for a given friction at the interface and the pressure of the gas stream. The analysis of the hydrodynamic characteristics of the film movement in the permeable surface area calculation and filtering performance of the solid phase for the experimental setup.

**Введение.** Разделение многофазных систем является составной частью многих технологических процессов в различных отраслях промышленности. Для интенсификации процессов разделения применяют вихревые аппараты различных типов. Данные устройства характеризуются достаточной простотой конструкций, малой металлоемкостью, небольшим гидравлическим сопротивлением. При этом вихревые аппараты работают в достаточно широком диапазоне изменения нагрузок по жидкости и газу [1]. Разработка и внедрение аппаратов требуют математического моделирования процесса разделения.

Процесс разделения крупнодисперсных суспензий на цилиндрической поверхности под воздействием закрученного газового потока, образованного вращающимся устройством (ротором вентилятора), исследовался на созданной установке (рис. 1). На данной установке соосно ротору 1 установлен цилиндрический перфорированный элемент 2 большего диаметра, помещенный в корпус 3 и снабженный патрубками 4 и 5 соответственно для ввода суспензии и вывода твердой фазы.

В целях использования всей поверхности перфорированного элемента ввод суспензии и вывод твердой фазы осуществлен в одном и том же месте. На части перфорированной поверхности происходит фильтрование суспензии, а на остальной поверхности – срыв жидкой пленки с поверхности частиц.

Жидкость из корпуса стекала через патрубок 6. В патрубке 7 было предусмотрено уст-

ройство для регулировки отводимого газа. Жидкость подавалась насосом 8 через регулируемый вентиль 9 и ротаметр 10 для измерения ее расхода. Подача суспензии осуществлялась шнековым питателем. Были предусмотрены емкости 12 и 13 для сбора разделяемых жидкой и твердой фаз.

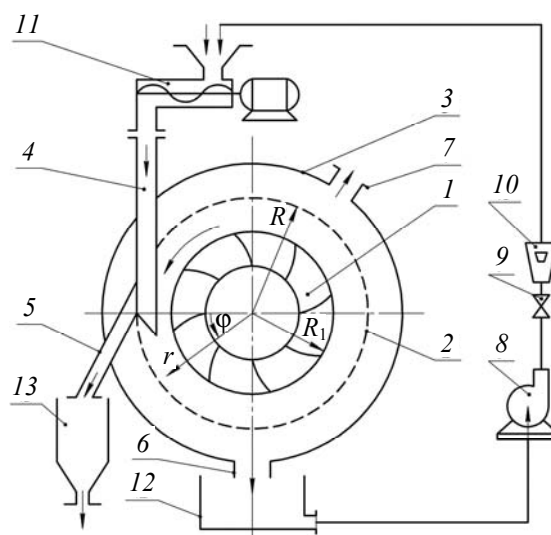


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:  
1 – ротор; 2 – перфорированный элемент;  
3 – корпус; 4 – патрубок для ввода суспензии;  
5 – патрубок для вывода твердой фазы;  
6 – патрубок для вывода жидкой фазы;  
7 – патрубок для вывода газа; 8 – насос;  
9 – вентиль; 10 – ротаметр; 11 – шнековый питатель;  
12 – бак для сбора жидкости;  
13 – бак для сбора твердой фазы

**Математическая модель.** Гидродинамику многих вихревых камер можно моделировать как плоское движение потоков между вращающимися коаксиальными проницаемыми цилиндрами бесконечной длины [2]. Вентилятор рассматриваем как внутренний проницаемый цилиндр радиусом  $R_1$ , а внешний проницаемый цилиндр радиусом  $R$  является неподвижным. На участке пленочного движения внешний цилиндр считаем непроницаемым.

Выберем цилиндрическую систему координат  $r, \varphi, z$  с осью  $z$  по оси цилиндров. Обозначим через  $\tilde{r} = r/R$  – относительный радиус, и  $r_0 = R_1/R$ .

При линейной скорости внутреннего цилиндра  $W_1 = \pi n / 30$  и при отсутствии оттока тангенциальная составляющая газового потока описывается зависимостью [2]:

$$W_\varphi = \frac{W_1 r_0}{1 - r_0^2} \left( \frac{1}{\tilde{r}} - \tilde{r} \right). \quad (1)$$

Найдем касательные напряжения сил трения между цилиндрическими слоями единичной длины:

$$\tau_{r\varphi} = \frac{\mu_\Gamma}{R} \left[ \tilde{r} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left( \frac{W_\varphi}{\tilde{r}} \right) \right] = - \frac{2\mu_\Gamma W_1 r_0}{R(1 - r_0^2)} \frac{1}{\tilde{r}^2}.$$

На границе раздела фаз при малой толщине пленки, принимая  $\tilde{r} = 1$ , получим

$$\tau_{r\varphi} = - \frac{2\mu_\Gamma W_1 r_0}{R(1 - r_0^2)}. \quad (2)$$

При известном давлении  $P_0$  на внутреннем цилиндре (роторе), интегрируя уравнение

$$\frac{dP}{dr} = \rho_\Gamma \frac{W_\varphi^2}{r}, \quad (3)$$

получим давление газа на внешней непроницаемой цилиндрической поверхности, или на поверхности пленки жидкости:

$$\begin{aligned} P_\Gamma &= P_0 + \rho_\Gamma \int_{r_0}^1 \frac{W_\varphi^2(\tilde{r})}{\tilde{r}} d\tilde{r} = \\ &= P_0 + \rho_\Gamma \frac{W_1^2 r_0^2}{1 - r_0^2} \left( \frac{1}{2r_0^2} + \frac{2 \ln r_0}{1 - r_0^2} + \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Перепад давления, создаваемый вентилятором [3], определяется зависимостью

$$P_0 = k \frac{\rho_\Gamma W_1^2}{2} \quad (5)$$

с коэффициентом  $k = 0,9-1,1$ .

Исследуем процесс фильтрования при пленочном движении жидкой фазы по проницаемой поверхности в вихревой камере.

Скорость оттока сплошной среды определяется свойствами проницаемой поверхности и перепадом давления на ней. При турбулентном режиме движения среды через отверстия в стенке на основании уравнения Бернулли получают квадратичный закон [4, 5]:

$$\Delta P = \zeta \frac{\rho U_0^2}{2}. \quad (6)$$

На элементарном участке поверхности скорость оттока  $U_0$  будем считать постоянной, а движение автомодельным, при котором составляющие скорости зависят только от радиуса. В данном случае радиальная скорость в пленке будет  $U_r = U_0 R / r$ .

Отток и криволинейная форма проницаемой поверхности оказывают стабилизирующее действие на ламинарный пограничный слой, уменьшают степень турбулентности потока, значительно увеличивают силу трения с поверхностью, повышают предел устойчивости ламинарного режима движения [6]. Уравнения Навье – Стокса ламинарного автомодельного движения вязкой жидкости в цилиндрической системе координат [7] преобразовываются к виду

$$\begin{aligned} \frac{d^2 U_\varphi}{dr^2} - \frac{1}{r} (\alpha - 1) \frac{dU_\varphi}{dr} - \frac{1}{r^2} (\alpha + 1) U_\varphi + \frac{g_\varphi}{\nu} &= 0; \\ \frac{dP}{dr} &= \rho_{\text{ж}} \left( \frac{U_\varphi^2}{r} + \frac{U_0^2 R^2}{r^3} \right) + \rho_{\text{ж}} g_r. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь  $\alpha = U_0 R / \nu_{\text{ж}}$  является числом Рейнольдса. Для удобства расчетов введем относительную толщину пленки  $\tilde{\delta} = \delta / R$  и получим общее решение уравнения (7):

$$U_\varphi(r) = \frac{c_1}{Rr} + \frac{c_2}{R} r^{\alpha+1} + \frac{g \cos \varphi R^2 r^2}{3(U_0 R - \nu_{\text{ж}})}. \quad (8)$$

За граничные условия принимаем условие прилипания на проницаемой поверхности и равенство касательных напряжений на границе раздела фаз:

$$U_\varphi|_{r=R} = 0; \quad \frac{\mu_{\text{ж}}}{R} \left[ r \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left( \frac{U_\varphi}{\tilde{r}} \right) \right] = -\tau_{r\varphi}. \quad (9)$$

Определяя произвольные постоянные из граничных условий, получим распределение касательной составляющей скорости в пленке жидкости:

$$U_\varphi(\tilde{r}) = \left[ \frac{g \cos \varphi R^2 \tilde{r}^2}{(\alpha + 2)(U_0 R - \nu_{\text{ж}})} + \frac{\tau_{r\varphi} R}{\mu_{\text{ж}} (\alpha + 2)} \right] \times$$

$$\times \left( \frac{1}{\tilde{r}} + \tilde{r}^{\alpha+1} \right) + \frac{g \cos \varphi R^2 \tilde{r}^2}{3(U_0 R - v_{\text{ж}})} \left( \tilde{r}^2 - \frac{1}{\tilde{r}} \right). \quad (10)$$

Интегрируя (8), найдем перепад давления на проницаемой поверхности и с учетом (6) получим уравнение для определения скорости оттока жидкой фазы:

$$P_{\Gamma} + \rho_{\text{ж}} \int_{1-\delta}^1 \left( \frac{U_{\varphi}(\tilde{r})}{\tilde{r}} + \frac{U_0^2}{\tilde{r}^3} \right) d\tilde{r} + \rho_{\text{ж}} g \sin \varphi R \delta = \zeta \frac{\rho_{\text{ж}} U_0^2}{2}. \quad (11)$$

Удельный расход жидкости  $q$  по сечению пленки находится из выражения

$$R \int_{1-\delta}^1 U_{\varphi}(\tilde{r}) d\tilde{r} = q. \quad (12)$$

Изменение удельного расхода описывается уравнением

$$\frac{dq}{d\varphi} = -R U_0. \quad (13)$$

В цилиндрической системе координат напишем уравнения движения частицы радиусом  $a$  и массой  $m$  под воздействием вихревого потока [7]. Схема действующих сил показана на рис. 2, а их расчет выполнен в работе [8]:

$$\begin{cases} m \left( \frac{dV_r}{dt} - \frac{V_{\varphi}^2}{r} \right) = F_r - F_{\Pi}^N - mg \cos \varphi + F_A \cos \varphi, \\ m \left( \frac{dV_{\varphi}}{dt} + 2 \frac{V_{\varphi} V_r}{r} \right) = F_{\varphi} + F_{\Pi}^{\varphi} - F_{\text{ТР}} - \\ - mg \sin \varphi + F_A \sin \varphi, \\ I \frac{\partial \omega}{\partial t} = M_{\text{ТР}} + M_{\tau}. \end{cases}$$

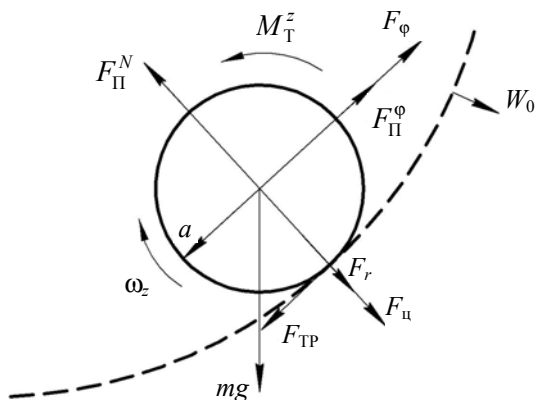


Рис. 2. Схема действующих на частицу сил

Система уравнений (11)–(13) является замкнутой и определяет гидродинамические характеристики газопеночного центробежного фильтрования жидкости. Ее решение позволяет рассчитать пошаговым методом оптимальную нагрузку по жидкой фазе и участок фильтрования в зависимости от геометрических и динамических характеристик вихревого аппарата.

**Результаты расчетов.** Для изучения процесса разделения использовали суспензии полимеров: полиэтилен – вода и полистирол – вода. Плотность полиэтилена составляла 930–970 кг/м<sup>3</sup>, полистирола – 1000–1050 кг/м<sup>3</sup>. Объемная концентрация твердой фазы в подаваемой на разделение суспензии изменялась в пределах 20–50%. Гранулы имели сферическую форму диаметром 1–5 мм. Исследования проводились на цилиндрическом элементе радиусом  $R = 0,22$  м, длиной  $L = 0,01$  м, с относительной площадью отверстий  $f = 0,16$ , сопротивлением  $\zeta = 88,15$ . Расход суспензии составлял  $Q = 0,1–1,0$  м<sup>3</sup>/ч.

Генератором закрученного газового потока служило колесо радиусом  $R_0 = 0,18$  центробежного вентилятора. Коэффициент  $k = 0,9$ . Давление и скорость потока в рабочем канале регулировали путем изменения частоты вращения колеса в пределах 500–2000 об/мин. Общий расход воздуха при этом составлял 35–100 м<sup>3</sup>/ч. Давление и составляющие скорости газового потока измерялись с помощью трехканального зонда и дифманометра. Количество проходящего газа через сетку замерялось с помощью трубок Пито [9] в патрубках 5, 6 и 7 и составляло 70% от его общего расхода (см. рис. 1).

Производительность аппарата определяется нагрузками по жидкой фазе и скоростью оттока через проницаемую поверхность. Скорость оттока в свою очередь зависит от перепада давления, создаваемого газовым потоком и центробежными силами движущейся пленки.

При решении системы уравнений (8)–(13) были получены значения:  $c_1 = -0,61$ ;  $c_2 = -0,32$ ;  $U_0 = 0,17$  м/с;  $\delta = 0,013$  м. Участок фильтрования составлял не более  $1/4$  проницаемого элемента.

Полученная математическая модель и выполненные расчеты дают возможность проанализировать гидродинамические характеристики пленочного движения на проницаемой поверхности.

На рис. 3 приведены изменения числа Рейнольдса и толщины пленки  $\delta$ , а на рис. 4 показаны изменения скорости фильтрования  $U_0$  и среднего значения касательной составляющей скорости пленки жидкости  $\bar{U}_{\varphi}$  при нагрузке по жидкой фазе 0,5 м<sup>3</sup>/ч и частоте вращения ротора 1500 об/мин. Расчет участка фильтрования жидкой фазы в зависимости от частоты вращения вентилятора представлен на рис. 5.



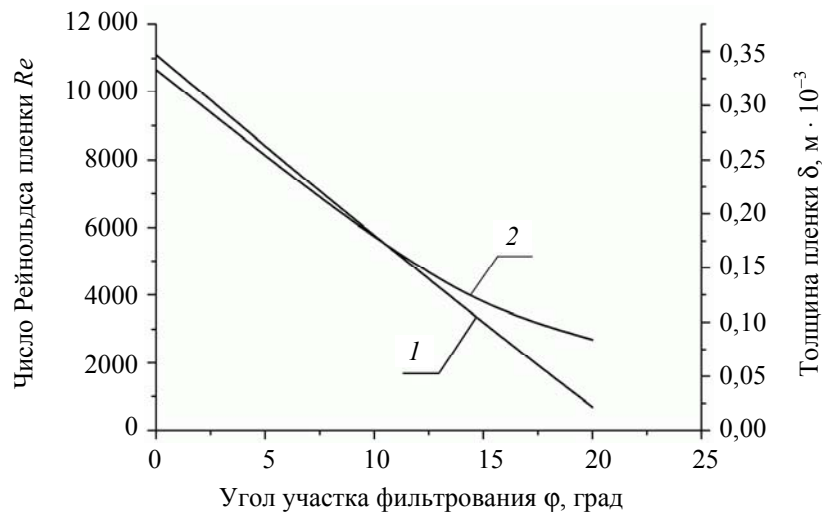


Рис. 3. Гидродинамические характеристики пленки жидкости на участке фильтрации ( $n = 1500$  об/мин,  $Q = 0,5$  м<sup>3</sup>/ч):  
1 – число Рейнольдса пленки жидкости; 2 – толщина пленки жидкости  $\delta \cdot 10^{-3}$ , м

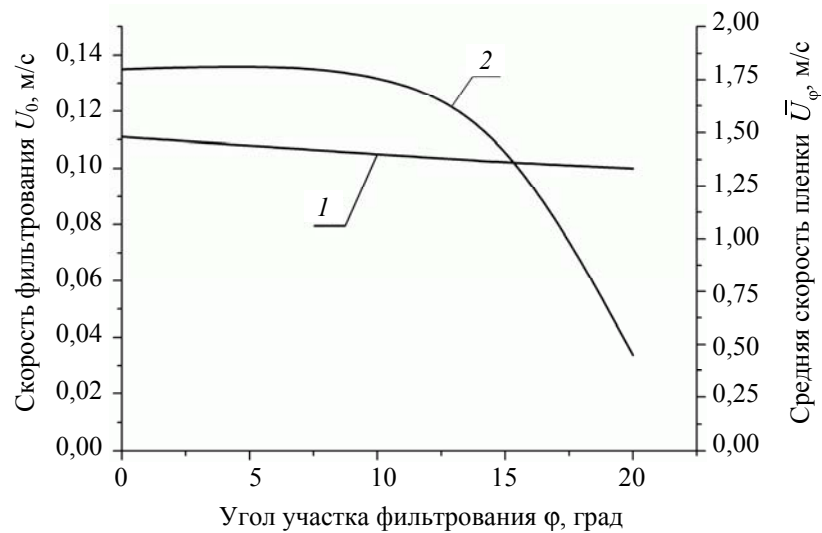


Рис. 4. Гидродинамические характеристики пленки жидкости на участке фильтрации ( $n = 1500$  об/мин,  $Q = 0,5$  м<sup>3</sup>/ч):  
1 – скорость оттока жидкой фазы; 2 – средняя скорость пленки вдоль фильтровальной поверхности

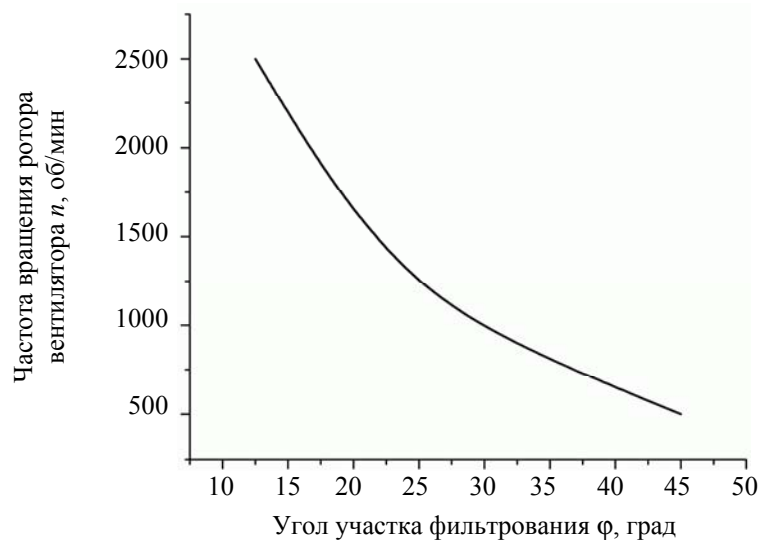


Рис. 5. Зависимость участка фильтрации от частоты вращения вентилятора ( $Q = 0,5$  м<sup>3</sup>/ч)

Скорость фильтрования  $U_0$  в значительной степени определяется давлением, создаваемым закрученным газовым потоком, и практически постоянна. Небольшое ее изменение характеризуется центробежной силой пленки жидкости, движущейся по цилиндрической поверхности.

Как показали результаты экспериментальных исследований, жидкая фаза малоконцентрированных суспензий полиэтилена и полистирола отделялась на поверхности, не превышающей  $1/5$  перфорированного элемента, в пределах изменения удельной нагрузки 6–100  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . На остальной поверхности происходил срыв жидкой пленки с поверхности частиц. При этом увеличение скорости газового потока лишь незначительно влияло на влажность твердой фазы. В исследуемых режимах работы установки влажность частиц колебалась в пределах 0,7–1,1%.

Таким образом, второй задачей является обеспечение устойчивой транспортировки частиц по поверхности перфорированного элемента.

Расчет по полученным моделям газового потока и движения частиц в вихревой камере, с учетом всех действующих сил, позволяет определить характер движения частиц в вихревой камере.

Задавая скорость частицы в точке ее начального положения, численными методами рассчитывали траекторию движения и скорость (рис. 6).

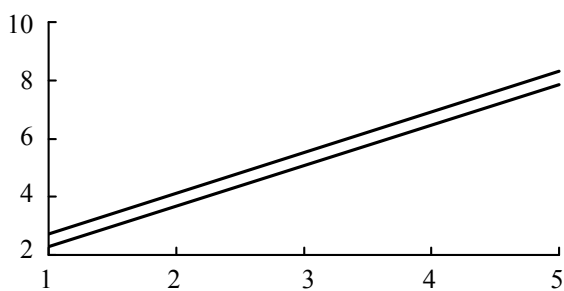


Рис. 6. Зависимость минимальной средней касательной скорости газа  $\bar{W}_\phi$  (прямая 1) и производительности по твердой фазе  $Q$  (прямая 2) от диаметра сферических частиц

Производительность определяли при условии, что частицы движутся на расстоянии одного диаметра друг от друга. На таком расстоянии затухают завихрения потока, и поэтому верны расчетные формулы движения [5].

Расчетные данные о минимальной скорости газа, обеспечивающей вынос частицы из аппарата, подтверждены экспериментальными исследованиями. Устойчивая транспортировка и высокая производительность по твердой фазе

обеспечены при достаточно малой средней скорости газа (см. рис. 5).

Производительность установки ограничивается удельной нагрузкой по жидкой фазе до 50  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . При более высоком расходе наблюдалось накопление жидкости в нижней части аппарата и резкое возрастание влажности твердых частиц.

**Заключение.** Разработаны математические модели движения газового потока в вихревой камере, пленочного движения на проницаемой поверхности под воздействием газового потока и движения твердых частиц. В этих моделях учитываются взаимодействие фаз и движущие силы процесса фильтрования, определяются гидродинамические характеристики, рассчитываются нагрузки по жидкой и твердой фазам в зависимости от геометрических параметров и режимов работы аппарата.

Представленные модели могут быть использованы для расчета промышленных образцов газодобрых аппаратов для разделения суспензий.

**Обозначения.**  $C_1, C_2$  – постоянные коэффициенты;  $f$  – относительная площадь отверстий проницаемой поверхности;  $g$  – ускорение свободного падения,  $\text{м}/\text{с}^2$ ;  $L$  – длина проницаемого цилиндрического элемента,  $\text{м}$ ;  $n$  – частота вращения цилиндра,  $\text{об}/\text{мин}$ ;  $P, \Delta P$  – давление, перепад давления соответственно,  $\text{Па}$ ;  $P_0$  – давление, создаваемое вращающимся цилиндром,  $\text{Па}$ ;  $k$  – коэффициент;  $Q$  – объемный расход жидкой фазы,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $q$  – удельный объемный расход жидкой фазы,  $\text{м}^3/(\text{м} \cdot \text{с})$ ;  $r$  – расстояние в радиальном направлении в цилиндрической системе координат,  $\text{м}$ ;  $R$  – радиус проницаемого цилиндрического элемента,  $\text{м}$ ;  $R_1$  – радиус вращающегося цилиндра,  $\text{м}$ ;  $\tilde{r} = r/R$  – безразмерная радиальная координата;  $r_0 = R_1/R$  – отношение радиусов цилиндров;  $Re$  – число Рейнольдса пленки жидкости;  $U_\phi, U_r$  – тангенциальная и радиальная составляющие скорости жидкости соответственно,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $W_1$  – линейная скорость вращающегося цилиндра,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $W_\phi, W_r$  – тангенциальная и радиальная составляющие скорости газового потока соответственно,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $U_0$  – скорость оттока жидкости через проницаемую поверхность,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $\alpha$  – коэффициент;  $z$  – осевая координата цилиндрической системы координат,  $\text{м}$ ;  $\delta$  – толщина пленки жидкости,  $\text{м}$ ;  $\tilde{\delta} = \delta/R$  – безразмерная толщина пленки жидкости;  $\pi = 3,14159\dots$ ;  $\zeta$  – коэффициент сопротивления;  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости,  $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ ;  $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\rho$  – плотность,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\tau$  – касательные напряжения,  $\text{Н}/\text{м}^2$ ;  $\phi$  – угол в цилиндрической системе координат.

**Индексы.** Г – газ; Ж – жидкость.

### Литература

1. Кутепов, А. М. Вихревые процессы для модификации дисперсных систем / А. М. Кутепов, А. С. Латкин. – М.: Наука, 1992. – 250 с.
2. Волк, А. М. Течение вязкой жидкости в пространстве между движущимися проницаемыми поверхностями / А. М. Волк // Инженерно-физический журнал. – 1993. – Т. 62, № 2. – С. 152–158.
3. Соломахова, Д. С. Центробежные вентиляторы / Д. С. Соломахова. – М.: Машиностроение, 1975. – 176 с.
4. Гельперин, Н. И. Основные процессы и аппараты химической технологии: в 2 кн. / Н. И. Гельперин. – М.: Химия, 1981. – Кн. 1. – 384 с.
5. Идельчик, И. Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям / И. Е. Идельчик. – М.: Машиностроение, 1975. – 560 с.
6. Шлихтинг, Г. Теория пограничного слоя / Г. Шлихтинг. – М.: Наука, 1969. – 742 с.
7. Лойцянский, Л. Г. Механика жидкости и газа / Л. Г. Лойцянский. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1987. – 840 с.
8. Волк, А. М. Движение частиц в вихревой камере / А. М. Волк // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2004. – Вып. XII. – С. 50–52.
9. Повх, И. Л. Аэродинамический эксперимент в машиностроении / И. Л. Повх. – М.: Машиностроение, 1974. – 479 с.

*Поступила 09.03.2012*

УДК 621.565

**А. А. Андрижиевский**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);**А. П. Вороницкая**, аспирант (БГТУ);**А. Е. Синкевич**, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник  
(ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси)**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕСТОВЫХ  
ИСПЫТАНИЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
МОЩНОСТНОГО РЯДА ПЛАСТИНЧАТЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ  
ДЛЯ ТЕПЛОВЫХ ПУНКТОВ**

Приведена методика определения гидродинамических параметров коллекторной системы промышленных пластинчатых теплообменников. Расчетные зависимости получены на основе сравнительного анализа результатов испытаний трех групп пластинчатых теплообменников. Каждая группа включала два теплообменника – модульный и промышленный. Обосновано использование расчетной модели для нахождения коэффициента гидравлического сопротивления применительно к определению перепада давления коллекторной системы промышленных пластинчатых теплообменников.

The method of determination of industrial plate-type heat-exchangers collector system hydrodynamic parameters is presented. Calculation dependences on the basis of comparative analysis results of tests of three groups of plate-type heat-exchangers is received. Every group included heat-exchanger module and industrial heat-exchanger. The use of calculation model is reasonable for determination of hydraulic resistance coefficient to determination of pressure of the industrial heat-exchanger collector system.

**Введение.** Пластинчатые теплообменники нашли широкое применение как в промышленности, так и в системах отопления и горячего водоснабжения жилищного сектора и промышленных зданий и сооружений [1, 2].

Как правило, пластинчатый теплообменник собирается из гофрированных пластин, образующих каналы, по которым через один движутся противотоком греющий и нагреваемый теплоносители. В Объединенном институте энергетических и ядерных исследований НАН Беларуси имеются многочисленные экспериментальные установки и стенды, на которых вместе с исследованиями процессов тепло- и массообмена в элементах энергетических установок могут проводиться теплогидравлические испытания теплообменников.

Полученные при испытаниях пластинчатых теплообменников данные по перепаду давления в зависимости от расхода воды являются основой для установления расчетных зависимостей, позволяющих определять параметры гидравлического сопротивления испытываемых теплообменников.

При экспериментальном исследовании было выявлено, что при одном и том же расходе на один канал общее сопротивление промышленного теплообменника выше, чем для модульного. Данный факт можно объяснить влиянием коллекторной системы раздачи теплоносителя по каналам на общее сопротивление. Оценка влияния коллекторной системы промышленного теплообменника на гидродинамическое сопротивление выполнялась на основе

анализа экспериментальных данных, полученных в ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси для трех групп теплообменников. В каждой группе было два теплообменника с одной формой канала, но разным количеством пластин. Для определенности будем в дальнейшем называть теплообменник с малым числом каналов «модульным», а с большим числом каналов – «промышленным».

Целью данной работы является разработка методики расчета гидродинамического сопротивления коллекторов промышленных пластинчатых теплообменников на основе анализа результатов испытаний как модульных, так и промышленных аппаратов.

**Объект испытаний.** Испытанию подлежали три группы теплообменников с поверхностью пластин 0,04; 0,15 и 0,4 м<sup>2</sup>. В каждой группе испытывались как небольшие модульные, так и промышленные теплообменники с развитой поверхностью теплообмена. Основные технические характеристики испытанных теплообменников приведены в таблице.

Из таблицы видно, что все рассматриваемые теплообменники двухходовые.

Модульные Т1, Т3, Т5 и промышленные Т2, Т4, Т6 теплообменники имеют соответственно одинаковые проходные сечения на один канал, эквивалентные диаметры, длины канала, диаметры коллекторов, отличаются эти теплообменники числом пластин, а следовательно, поверхностью теплообмена и проходными сечениями.

Технические характеристики испытанных теплообменников

Наименование параметра	Значения параметров					
	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Обозначение теплообменника						
Размер пластины, м <sup>2</sup>	0,04	0,04	0,15	0,15	0,4	0,4
Поверхность теплообменника $F$ , м <sup>2</sup>	1,64	5	6,75	36,15	8,4	130
Число пластин, шт.	41	125	45	241	21	325
Число ходов, шт.	2	2	2	2	2	2
Эквивалентный диаметр $d_3$ , мм	4,31	4,31	4,94	4,94	4,915	4,915
Приведенная длина канала, м	0,267	0,267	0,564	0,564	1,055	1,055
Число каналов на один ход	10	31	11	60	5	81
Поперечное сечение одного канала, мм <sup>2</sup>	375	375	744,8	744,8	1044	1044
Проходное сечение $S_n \cdot 10^3$ , м <sup>2</sup>	3,75	11,625	8,1928	44,688	5,22	84,564
Диаметр коллектора, м	0,032	0,032	0,08	0,08	0,1	0,1
Проходное сечение коллектора $S_k \cdot 10^4$ , м <sup>2</sup>	8,0425	8,0425	50,265	50,265	78,54	78,54
Отношение диаметров $d_k / d_3$	7,425	7,425	16,194	16,194	20,346	20,346
Отношение проходных сечений $S_n / S_k$	4,66	14,455	1,63	8,89	0,665	10,767
Число принятых к обработке режимов, полученных при испытаниях	50	31	33	32	34	23

**Методика определения перепада давления пластинчатого теплообменника.** Расчетные оценки гидродинамических параметров для малых теплообменников T1, T3 и T5 показали, что основные потери давления происходят в плоских каналах теплообменника, а вклад в гидравлическое сопротивление раздающих и собирающих коллекторов и камер незначителен. Поэтому для данных теплообменников принято допущение об определении эффективного коэффициента гидравлического сопротивления, включающего в себя составляющие, обусловленные как падением давления за счет сопротивления трения в плоских каналах, так и падением давления за счет местных сопротивлений [3].

При этом эффективный коэффициент гидравлического сопротивления можно найти на основании известной зависимости

$$\Delta p = \xi_{\text{эф}} \frac{Zl \rho W^2}{d_3^2}, \quad (1)$$

где  $Zl / d_3$  – параметр, определяемый конструкцией;  $\rho$  – плотность теплоносителя, кг/м<sup>3</sup>;  $W$  – скорость теплоносителя, м/с.

Выразив значение скорости потока через расходные и геометрические параметры, получим уравнение для расчета коэффициента гидравлического сопротивления в виде

$$\xi_{\text{эф}} = \frac{\Delta p}{G_M^2} \frac{2\rho S_n^2}{\left(\frac{Zl}{d_3}\right)}, \quad (2)$$

где  $G_M$  – расход теплоносителя, кг/с;  $S_n$  – проходное сечение каналов.

Определив из опытных данных значения перепада давления при соответствующих

значениях расхода по зависимости (3), можно найти значения эффективного коэффициента гидравлического сопротивления.

В работах [1, 3] приведены некоторые методы определения зависимости коэффициента сопротивления от числа Рейнольдса, которые могут быть использованы для установления данного параметра модульных теплообменников исходя из условий испытаний.

Для теплообменника T1 получено:

$$\xi_n = \begin{cases} 16,17 Re^{-0,2}, & Re \leq 1800, \\ 7,61 Re^{-0,1}, & 1800 < Re < 4500. \end{cases} \quad (3)$$

Для теплообменника T3 –

$$\xi_n = 7,15 Re^{-0,135}. \quad (4)$$

Для теплообменника T5 –

$$\xi_n = 4,44 Re^{-0,165}. \quad (5)$$

Испытания гидродинамических характеристик промышленных теплообменников T2, T4 и T6 показали, что использование расчетных зависимостей (3)–(5) для данного типа теплообменников не привело к положительным результатам, хотя в соответствующих парах теплообменников T1 и T2, T3 и T4, T5 и T6 формы каналов и вид пластин одинаковы.

Для масштабных промышленных теплообменников целесообразно полный перепад давления рассматривать в виде двух составляющих:

$$\Delta P = \Delta P_n + \Delta P_k, \quad (6)$$

где  $\Delta P_n$  – потери напора на трение в плоских каналах между параллельными пластинами;

$\Delta P_k$  – местные потери, включающие потери в раздающих, собирающих коллекторах и переходных камерах теплообменников.

Из опытных данных можно получить значения коэффициента гидродинамического сопротивления коллекторной системы:

$$\xi_k = \frac{2\Delta P_k}{\rho W^2}. \quad (7)$$

С другой стороны, течение вдоль коллекторов сопровождается постоянным изменением расхода по длине, связанного с оттоком теплоносителя в параллельные каналы для раздающего коллектора и притоком из каналов для собирающего коллектора.

Процессам гидродинамического течения в коллекторах и переходных камерах пластинчатых теплообменников в некотором приближении можно поставить в соответствие течение в каналах с отсосом через проницаемые стенки, где поперечный поток отсасываемой массы оказывает значительное влияние на коэффициент трения.

В работе [4] предлагается следующая зависимость, учитывающая влияние отсоса массы на коэффициент трения:

$$\xi = \xi_0 \left( 1 + 17,5 Re^{0,25} \frac{W_r}{W_x} \right), \quad (8)$$

где  $\xi_0$  – коэффициент трения при отсутствии отсоса массы;  $W_r$ ,  $W_x$  – радиальная и аксиальная составляющие скорости соответственно.

В формуле (8) влияние отсоса на коэффициент гидравлического сопротивления проявляется через параметр, характеризующий поперечный поток массы.

Применительно к коллекторному эффекту делаем допущение, что

$$\frac{W_r}{W_x} = \frac{W_{II}}{W_k} = \frac{S_k}{S_{II}},$$

где  $S_k$ ,  $S_{II}$  – проходные сечения коллектора и плоских каналов соответственно.

Тогда в общем виде получим

$$\xi = \xi_0 \left( 1 + A \cdot Re^{0,25} \frac{S_k}{S_{II}} \right). \quad (9)$$

**Результаты испытаний.** Использование выражения (9) для определения коэффициента гидравлического сопротивления коллекторов при обработке экспериментальных данных является предпочтительным, так как в данном случае коэффициент сопротивления коллекторов зависит и от числа Рейнольдса, и от конструктивных элементов теплообменника (отношение проходных сечений). Зависимость (9) будет в дальнейшем использоваться при анализе результатов гидродинамических испытаний пластинчатых теплообменников.

На рис. 1 приведены опытные данные по перепаду давления в зависимости от расхода на один канал для двух пластинчатых теплообменников Т1 и Т2, имеющих одну и ту же форму каналов, образованных одинаковыми пластинами поверхностью  $0,04 \text{ м}^2$ , но отличающихся числом каналов для прохода теплоносителя. В первом теплообменнике число каналов на один ход равно 10, во втором – 31.

Полученные данные хорошо аппроксимируются параболой 2-го порядка.

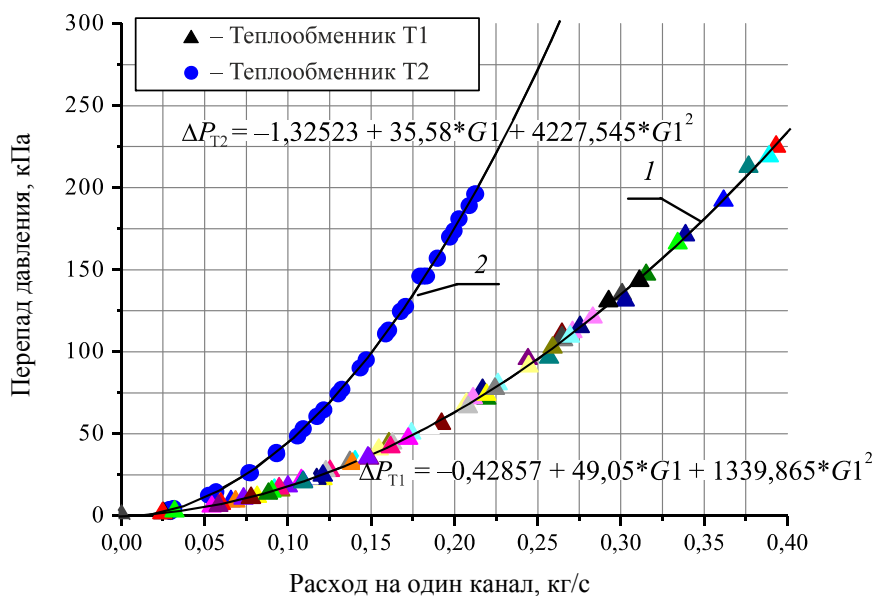


Рис. 1. Зависимости от расхода на один канал для двух пластинчатых теплообменников Т1 (кривая 1) и Т2 (кривая 2)

Для модульного теплообменника Т1 кривая 1 имеет вид

$$\Delta P_{T1} = -0,42857 + 49,05G1 + 1339,865G1^2. \quad (10)$$

Для соответствующего промышленного теплообменника Т2 кривая 2 описывается уравнением

$$\Delta P_{T2} = -1,32523 + 35,58G1 + 4227,545G1^2. \quad (11)$$

Аналогичные аппроксимации опытных данных выполнены для второй и третьей групп теплообменников и получены соответствующие полиномиальные зависимости.

Для теплообменников Т3 и Т4:

1) модульный вариант

$$\Delta P_{T3} = -3,629 + 52,1495G1 + 414,1822G1^2; \quad (12)$$

2) промышленный вариант

$$\Delta P_{T4} = 1,7198 - 6,8794G1 + 702,7809G1^2. \quad (13)$$

Для теплообменников Т5 и Т6:

1) модульный вариант

$$\Delta P_{T5} = -1,4764 + 31,483G1 + 191,932G1^2; \quad (14)$$

2) промышленный вариант

$$\Delta P_{T6} = -0,1502 + 14,5395G1 + 311,9953G1^2. \quad (15)$$

Сравнение перепадов давления промышленного и модульного вариантов позволяет выделить составляющую перепада давления, обусловленную коллекторным эффектом.

Процедура аппроксимации данных в виде зависимости общего вида (9) была применена для обобщения данных по коэффициенту гидравлического сопротивления коллекторной системы при различных значениях чисел Рейнольдса коллектора.

Так, для определения коэффициента гидравлического сопротивления коллекторной системы теплообменника Т2 предлагается соотношение

$$\xi_{K2} = 1,539 \left( 1 + \frac{S_K}{S_{\Pi}} Re_K^{0,25} \right), \quad (16)$$

а для коэффициента гидравлического сопротивления коллекторов теплообменника Т4 –

$$\xi_{K4} = 0,733 \left( 1 + \frac{S_K}{S_{\Pi}} Re_K^{0,25} \right). \quad (17)$$

Аналогичная зависимость для определения коэффициента гидравлического сопротивления в плоских каналах для теплообменника Т6 имеет вид

$$\xi_{K6} = 0,517 \left( 1 + \frac{S_K}{S_{\Pi}} Re_K^{0,25} \right). \quad (18)$$

Введение параметра, учитывающего отношение диаметров ( $d_K / d_3$ ), позволило уменьшить отличие в коэффициентах формул (16)–(18). В результате получены выражения:

– для теплообменника Т2

$$\xi_{K2} = 11,43 \frac{d_3}{d_K} \left( 1 + \frac{S_K}{S_{\Pi}} Re_K^{0,25} \right); \quad (19)$$

– для теплообменника Т4

$$\xi_{K4} = 11,87 \frac{d_3}{d_K} \left( 1 + \frac{S_K}{S_{\Pi}} Re_K^{0,25} \right); \quad (20)$$

– для теплообменника Т6

$$\xi_{K6} = 10,52 \frac{d_3}{d_K} \left( 1 + \frac{S_K}{S_{\Pi}} Re_K^{0,25} \right). \quad (21)$$

Усредняя числовой коэффициент в выражениях (19)–(21) с учетом числа опытных режимов получим единую обобщающую зависимость:

$$\xi_K = 11,28 \frac{d_3}{d_K} \left( 1 + \frac{S_K}{S_{\Pi}} Re_K^{0,25} \right) \quad (22)$$

для определения коэффициента гидравлического сопротивления коллекторной системы пластинчатых теплообменников.

Приведенная выше зависимость получена для двухходовых теплообменников. Если ввести параметр  $Z$ , характеризующий число ходов теплообменника, то данная зависимость примет вид

$$\xi_K = 5,64Z \frac{d_3}{d_K} \left( 1 + \frac{S_K}{S_{\Pi}} Re_K^{0,25} \right). \quad (23)$$

После получения зависимости для определения перепада давления в коллекторной системе теплообменника методика расчета сопротивления промышленных теплообменников должна содержать следующие этапы:

1) по исходным данным устанавливается коэффициент сопротивления  $\xi_{\Pi}$  и перепад давления в пакете пластин  $\Delta P_{\Pi}$ ;

2) по формуле (23) вычисляется коэффициент сопротивления  $\xi_K$  и по зависимости (7) – гидравлическое сопротивление коллекторной системы  $\Delta P_K$ ;

3) общее сопротивление промышленного теплообменника определяется по зависимости (6).

Данный алгоритм был использован для проведения сравнительного анализа расчетных и опытных данных для промышленных теплообменников Т2, Т4, Т6.

Для иллюстрации адекватности предложенного расчетного метода на рис. 2 приведены результаты сравнения расчетных значений перепада давления с опытными данными применительно к теплообменнику Т4.

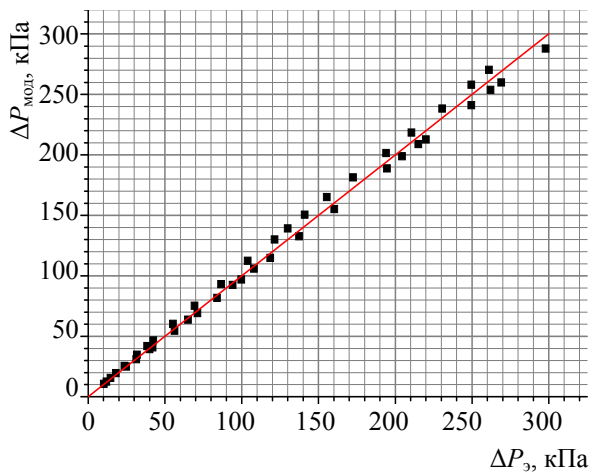


Рис. 2. Сравнение результатов расчета с опытными значениями гидравлического сопротивления теплообменника Т4

Анализ показывает, что для рассматриваемых теплообменников Т2, Т4, Т6 среднее отклонение расчетных и опытных данных составляет соответственно 3,2; 4,4; 3,6%.

Учитывая, что испытанные пластинчатые теплообменники охватывают широкий диапазон изменения геометрических параметров, то полученные данные свидетельствуют о вполне удовлетворительном согласии расчетных и опытных данных, и, следовательно, зависимость (23) может быть рекомендована при определении сопротивления коллекторов в промышленных пластинчатых теплообменниках.

**Заключение.** По результатам испытаний трех групп пластинчатых теплообменников, существенно отличающихся геометрическими параметрами, предложена методика расчета общего сопротивления промышленных теплообменников, учитывающая как перепад давления в пакете пластин, так и сопротивление коллекторной системы.

Данная методика строится на основе обобщающего соотношения для определения коэффициента гидравлического сопротивления коллекторной системы промышленных теплообменников в виде

$$\xi_k = 5,64Z \frac{d_3}{d_k} \left( 1 + \frac{S_k}{S_n} Re_k^{0,25} \right).$$

Предложенная зависимость апробирована на серии опытных данных и может быть рекомендована к использованию в следующем диапазоне изменения геометрических и гидродинамических параметров:

- диаметр коллектора  $d_k$  – 32–100 мм;
- параметр  $d_k / d_3$  – 7,425–20,346;
- параметр  $S_n / S_k$  – 10,5–15,0;
- число Рейнольдса –  $1,3 \cdot 10^5 < Re < 10^6$ .

### Литература

1. Отчет о НИР «Комплексные экспериментальные исследования на теплофизических стендах элементов систем локального теплоснабжения». Инв. № 212 / Ю. В. Клименков [и др.]. – Минск: ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси, 2004. – 187 с.
2. Клименков, Ю. В. Теплогидравлические испытания теплообменных модулей для систем тепло- и водоснабжения / Ю. В. Клименков, В. А. Некрашевич, А. Е. Синкевич // Энергоэффективность. – 2003. – № 12. – С. 15–17.
3. Клименков, Ю. В. Теплогидравлические испытания теплообменных модулей для систем тепло- и водоснабжения / Ю. В. Клименков, В. А. Некрашевич, А. Е. Синкевич // Энергоэффективность. – 2004. – № 1. – С. 12–15.
4. Кинни, Д. Турбулентное течение, тепло- и массообмен в трубе с поверхностным отсосом / Д. Кинни, С. Спэрроу // Теплопередача. – 1970. – № 2. – С. 121.

Поступила 02.03.2012



УДК 621.039.743

**А. А. Андрижиевский**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);**А. Г. Трифонов**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);**Т. Ю. Пронкевич**, младший научный сотрудник (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси)**ОЦЕНКА УСЛОВИЙ ТЕПЛООБМЕНА В БАСЕЙНЕ ВЫДЕРЖКИ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА ИСПАРЕНИЯ**

Приведена модель для оценки процессов тепломассопереноса в бассейнах выдержки отработавшего ядерного топлива с различными уровнями заполнения водой и с учетом эффекта испарения. Вклад теплового потока вследствие поверхностного испарения может составлять заметную (до 20–30%) величину в суммарном теплосъеме, и его необходимо учитывать при анализе аварийных ситуаций и в первое время после выгрузки отработавшего ядерного топлива из активной зоны реактора. Результаты данной работы могут быть использованы для проведения анализа безопасности хранения отработавшего ядерного топлива в приреакторных бассейнах выдержки.

Provides a model for the assessment of processes of heat transfer in the basins of excerpts of spent nuclear fuel, with various levels of flooding and the effects of evaporation. To heat flow due to surface evaporation can be significant (up to 20–30%) the amount of total heat sink and must be taken into account in the analysis of accidents and for the first time after unloading spent nuclear fuel from the reactor. The results of this work can be used to analyze the security of storage of spent nuclear fuel in some reactor basins excerpts.

**Введение.** Хранение отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является одним из завершающих этапов топливного цикла АЭС. Выгруженное из реактора ОЯТ первоначально направляется на хранение в бассейн выдержки (БВ) для снижения остаточного тепловыделения, а затем переводится на сухое хранение [1].

Сложность проблем обращения с ОЯТ связана с его высокой активностью, наличием в составе большого количества делящихся веществ и значительным тепловыделением после выгрузки из реактора.

Хранение ОЯТ должно обеспечивать снятие остаточного тепловыделения отработавших тепловыделяющих сборок (ОТВС), защиту персонала и окружающей среды от ионизирующего излучения и выхода радиоактивных веществ в окружающую среду, физическую защиту отработавшего топлива. Этим требованиям в полной мере отвечает хранение ОЯТ в водной среде («мокрый» способ хранения), при котором происходит снижение остаточного тепловыделения и распад наиболее активных короткоживущих радионуклидов, таких как йод-131, ксенон-133 и др. Необходимое для этого время составляет 1–3 года в зависимости от типа ядерного топлива [2].

Многолетний опыт «мокрого» хранения ОЯТ доказал его надежность и удобство, особенно для уменьшения уровня радиационных нагрузок и тепловыделения отработавшего топлива непосредственно после выгрузки из реактора [3, 4].

Бассейн выдержки (рис. 1) предназначен:

– для хранения отработавших тепловыделяющих сборок в целях спада их активности и остаточных тепловыделений;

– перегрузки выдержанных ТВС из БВ в транспортный контейнер;

– перегрузки свежих ТВС из чехла в бассейн выдержки или реактор;

– перегрузки отработавших ТВС из активной зоны реактора в стеллажи БВ;

– перегрузки свежих ТВС из стеллажей БВ в реактор.

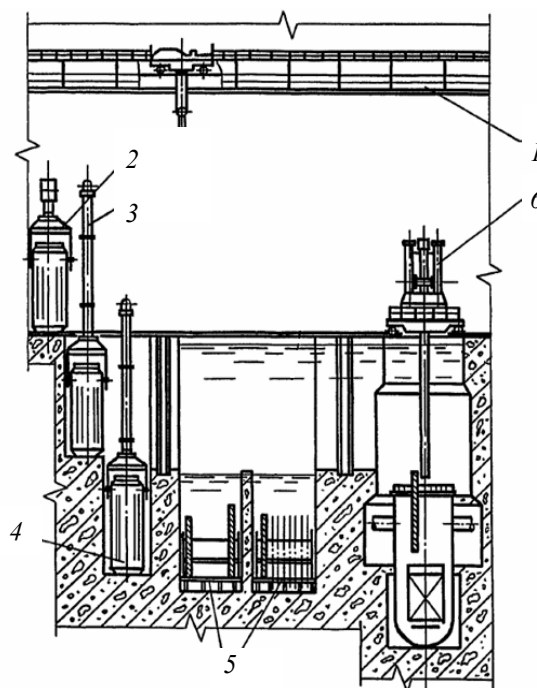


Рис. 1. Схема приреакторного бассейна выдержки отработавшего топлива ВВЭР-1000 [2]:

1 – круговой кран; 2 – траверса контейнера для ОЯТ; 3 – штанга для контейнера; 4 – транспортный контейнер; 5 – стеллажи БВ; 6 – перегрузочная машина

Для контроля состояния сборок во время хранения используются промышленные телевизионные установки. Косвенный контроль осуществляется

с помощью измерения удельной радиоактивности и анализа радиохимического состава воды. При плановой перегрузке топлива, для отвода тепла от ОТВС в приреакторном БВ имеется система охлаждения, которая периодически включается, поддерживая температуру воды в бассейне до 30°C. Максимальная температура воды в БВ не должна превышать 70°C при полной выгрузке ОТВС в бассейн выдержки из активной зоны реактора [2].

Отвод остаточных тепловыделений от ТВС, находящихся в БВ, осуществляется принудительной циркуляцией воды в отсеках БВ. Работающий насос расхолаживания БВ создает циркуляцию воды по замкнутому контуру. Насос подает воду в напорный трубопровод, откуда она попадает в напорный коллектор, по которому поступает в отсеки бассейна выдержки. Из БВ вода попадает в сливной трубопровод и поступает в теплообменник. Проходя по межтрубному пространству с многократным поперечным обтеканием трубного пучка, вода охлаждается до температуры  $\leq 45^\circ\text{C}$ , и циркуляция ее по контуру охлаждения БВ повторяется.

**Постановка задачи исследования.** При аварии на АЭС Фукусима бассейн выдержки (БВ) оказался ахиллесовой пятой АЭС, так как подавляющее большинство новых тепловыделяющих сборок (ТВС) находилось в БВ, а не в самом реакторе. В результате утечки и выкипания воды в БВ ТВС оголились и начали плавиться.

Безусловно, ОТВС излучают меньше тепла, чем новые сборки, но все-таки достаточно много, чтобы привести в условиях их неэффективного охлаждения в БВ к разогреву циркониевых оболочек стержней и, соответственно, к возможному разрушению их целостности. При этом в результате избыточного давления из-под оболочки ТВС начинают вырываться радиоактивные газы (например, пары йода-131), накопившиеся в стержнях за время их пребывания в реакторе.

В связи с вышеизложенным, обоснование безопасности «мокрого» хранения ОЯТ связано с внедрением в практику анализа эффективности систем охлаждения БВ надежных методик расчета их теплотехнических параметров. И, в частности, в аварийных ситуациях при возможном частичном или полном отключении принудительной циркуляции в контуре охлаждения.

Основой таких методик может служить численный аналог систем 2-D и 3-D нестационарных уравнений сохранения при начальных и граничных условиях, соответствующих реальным условиям хранения ОЯТ в БВ.

Подобные системы уравнений должны быть построены применительно к сложным пространственным геометрическим структурам и описы-

вать различные режимы теплоотвода с учетом как конвективного переноса, так и эффекта испарения.

**Метод анализа.** В данной работе в рамках формализованных шаблонов программного пакета COMSOL Multiphysics разработан модельный аналог системы временного хранения и охлаждения ОЯТ в приреакторном БВ (рис. 2).

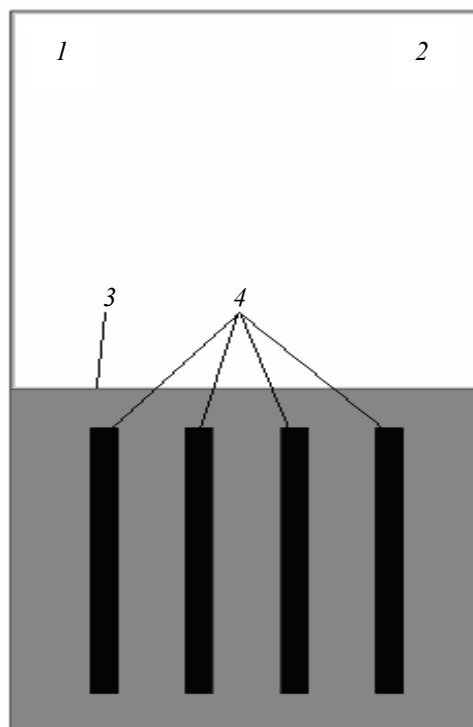


Рис. 2. Модельный аналог БВ:  
1 – входной вентиляционный канал;  
2 – выходной вентиляционный канал;  
3 – уровень воды; 4 – ОТВС

При построении расчетной модели БВ приняты следующие основные допущения:

- 1) движение газовой фазы описывается в рамках двухкомпонентной паровоздушной смеси;
- 2) физические свойства воды и твердых сред принимаются постоянными, а свойства паровоздушной смеси – зависящими от температуры, давления и относительной влажности воздуха;
- 3) дно и стенки бассейна выдержки считаются теплоизолированными, и вынос теплоты осуществлялся, соответственно, только через вентиляционные каналы.

При этом учитывались два механизма теплоотвода: за счет конвекции и за счет испарения. Радиационный теплообмен не рассматривался.

Следовательно, общая модель описания процессов переноса строилась на основе решения нестационарных уравнений сохранения количества движения, массы и тепловой энергии в виде

$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} - \nabla \left[ \eta (\nabla U + (\nabla U)^T) \right] + \rho U \nabla U + \nabla P = 0,$$

$$\nabla U = 0, \quad \rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla T \right) = \nabla (\lambda \nabla T) + Q_V,$$

где  $\rho$  – плотность среды;  $U$  – скорость потока;  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости;  $P$  – гидростатическое давление;  $T$  – температура;  $C_p$  – удельная теплоемкость;  $\vec{u}$  – вектор скорости;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $Q_V$  – объемный тепловой источник. Верхний индекс  $T$  – турбулентная составляющая, определяемая согласно k- $\epsilon$ -модели турбулентности в интерпретации COMSOL Multiphysics.

Дополнительно решалось уравнение сохранения массы паровой фазы:

$$\frac{\partial c''}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla c'' = \nabla (D'' \nabla c''),$$

где  $c''$  – концентрация пара,  $D''$  – коэффициент диффузии пара в воздухе.

Суммарный тепловой поток через поверхность раздела фаз принимался равным:

$$q_{sum} = q_{ev} + q_{con},$$

где  $q_{ev}$  – тепловой поток вследствие испарения;  $q_{con}$  – тепловой поток в результате конвекции.

Тепловой поток вследствие испарения для одной молекулы газа (предложено Ландау [5]) равен:

$$q_{ev} = \kappa (c_s'' - c_{sf}'') \left( \frac{m''}{2\pi K T_{sf}} \right)^{0,5},$$

где  $\kappa$  – скрытая теплота парообразования;  $c_s''$  – концентрация пара насыщения;  $c_{sf}''$  – концентрация пара на границе областей;  $m''$  – масса молекулы пара;  $K$  – постоянная Больцмана;  $T_{sf}$  – температура насыщения.

Суммарный тепловой поток в приближении метода приведенной пленки вблизи поверхности БВ определялся как [6]:

$$q_{sum} = \frac{Nu}{L} \left[ \lambda_{mix} (T_{sf} - T_{\infty}) + D'' \rho_{mix} \kappa \cdot \ln \left( \frac{(m_{mix} (1 - c''))_{\infty}}{(m_{mix} (1 - c''))_{sf}} \right) \right],$$

где  $Nu$  – число Нуссельта;  $L$  – характерный линейный масштаб процессов у поверхности;  $\lambda_{mix}$  – коэффициент теплопроводности паровоздушной смеси;  $T_{sf}$  – температура насыщения (у поверхности);  $T_{\infty}$  – температура на удалении от поверхности;  $D''$  – коэффициент диффузии пара в воздухе;  $\rho_{mix}$  – плотность паровоздушной смеси;  $\kappa$  – скрытая теплота парообразования;  $m_{mix}$  – масса паровоздушной смеси;  $c''$  – концентрация пара.

Для численной реализации модельного аналога БВ использовался метод конечных элементов в интерпретации системы COMSOL Multiphysics. При этом решалась задача на установление нестационарного процесса.

**Результаты вычислительного эксперимента.** В рамках вычислительного эксперимента рассмотрен случай отказа системы расхолаживания БВ. При этом теплосъем с ОТВС обеспечивался только естественной конвекцией и испарением воды с поверхности бассейна, тепловой поток через дно и стенки БВ не учитывался вследствие его малого вклада в общий теплосъем.

В расчете использовались следующие начальные условия: температура воды в БВ – 30°C, температура и влажность входного потока воздуха соответственно – 20°C и 10%, температура ОТВС – 80°C, мощность тепловыделения одной ОТВС – 1 кВт.

Данные параметры, а также характеристики помещения БВ соответствуют реальным конструкторским решениям, что позволяет говорить о практической значимости полученных результатов с целью обоснования безопасности хранения ОЯТ.

Численное моделирование тепломассообменных процессов при хранении ОЯТ в бассейне выдержки было реализовано для трех случаев:

- достаточно высокий уровень воды в БВ;
- пониженный уровень воды в БВ;
- частичное оголение ОТВС.

Проведенные вычислительные эксперименты позволили качественно и количественно оценить тепломассообменные процессы в системе хранения ОТВС.

При численной реализации описанной выше пространственной модели процессов переноса в приреакторном БВ получена сложная картина газодинамических течений, определяющих тепловые потоки с учетом эффекта испарения. Градиентный вид полей температур и концентраций пара в БВ для приведенных выше начальных и граничных условий показан на рис. 3, 4.

Профили распределения температуры по высоте БВ для трех случаев его заполнения водой представлены на рис. 5.

Анализ расчетных полей температур показал, что с понижением уровня заполнения БВ происходит незначительное (на несколько градусов) повышение температуры парогазовой смеси над водной поверхностью. При этом отмечается смешение входного воздушного потока с паровым потоком вследствие нагрева и испарения слоя воды. Интенсивность теплового потока в результате испарения определяется полем концентраций паровой фазы и наиболее интенсивна в области соприкосновения входного конвективного потока с поверхностью воды.

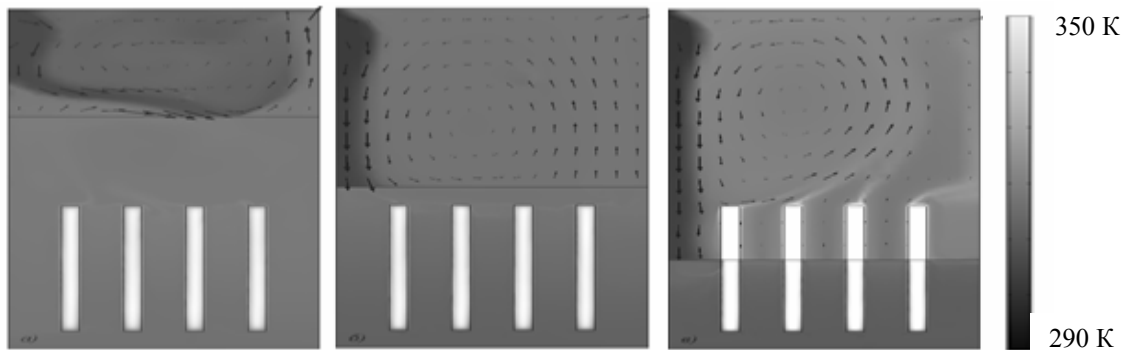


Рис. 3. Пространственное распределение температуры в БВ при различных уровнях его заполнения. Представлены поля температур в диапазоне значений от 290 до 350 К

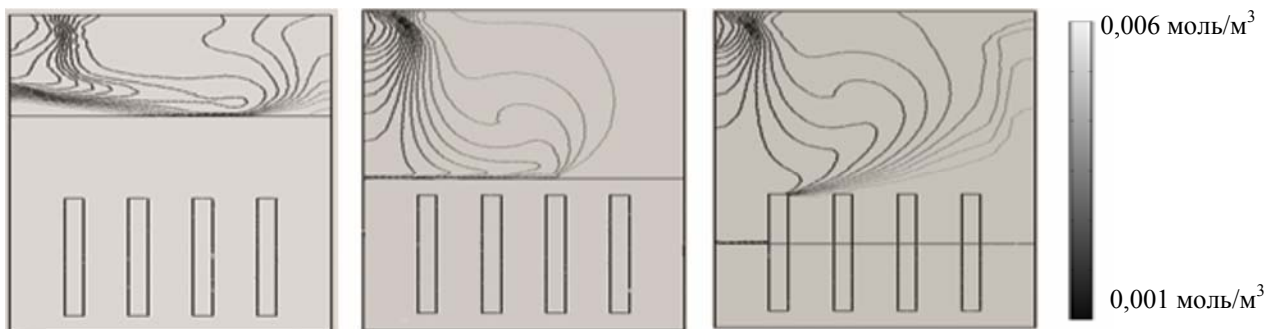


Рис. 4. Пространственное распределение концентрации пара в БВ при различных уровнях его заполнения. Показаны изолинии молярной концентрации пара в паровоздушной смеси в диапазоне значений от 0,001 до 0,006 моль/м<sup>3</sup>

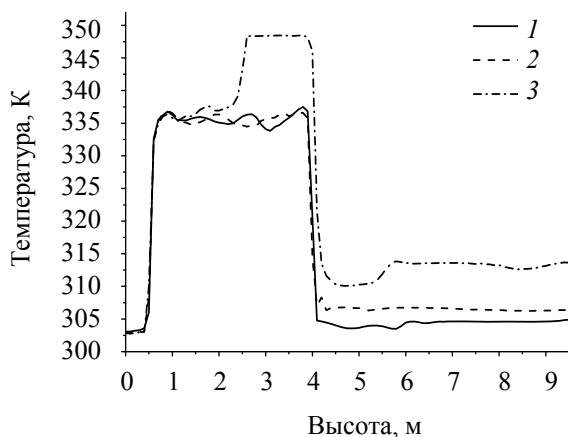


Рис. 5. Профили распределения температуры по высоте БВ для трех случаев заполнения:

- 1 – достаточно высокий уровень воды в БВ;
- 2 – пониженный уровень воды в БВ;
- 3 – частичное оголение ОТВС

Профили концентраций паровой фазы в БВ на высоте 20 см над уровнем воды для трех случаев заполнения БВ представлены на рис. 6.

Наличие минимума концентраций в начале графиков (на входе в БВ), приведенных на рис. 6, связано с нисходящей циркуляцией холодного воздуха из входного вентиляционного отверстия.

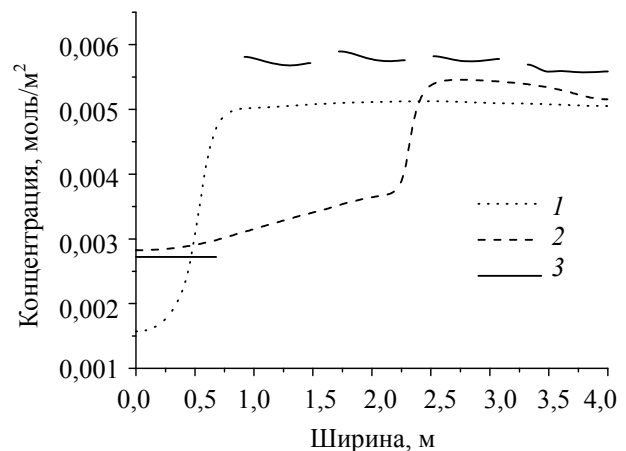


Рис. 6. Профили концентраций паровой фазы в БВ на высоте 20 см над уровнем воды для трех случаев его заполнения:

- 1 – достаточно высокий уровень воды в БВ;
- 2 – пониженный уровень воды в БВ;
- 3 – частичное оголение ОТВС

В случае повышенного уровня заполнения БВ дальнейший рост и выход на устойчивое значение концентрации паровой фазы связан с образованием вихря, который распространяется на всю область над поверхностью воды в БВ. В случае пониженного уровня заполнения БВ образующийся вихрь смещается вправо, что приводит к соответствующему смещению мак-

симула концентрации паровой фазы. Разрывный характер кривой на рис. 7, относящейся к случаю частичного оголения ОТВС, связан с описанием концентрации паровой фазы в промежутках между оголенными ОТВС.

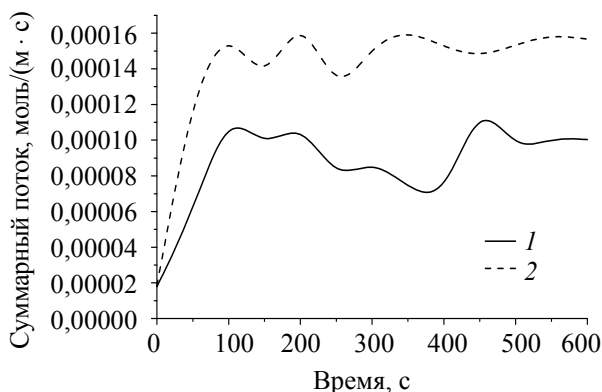


Рис. 7. Нормальный к поверхности БВ суммарный массовый поток паровоздушной смеси:  
1 – достаточно высокий уровень воды в БВ;  
2 – пониженный уровень воды в БВ

Из трех представленных на рис. 7 случаев заполнения БВ максимальная концентрация паровой фазы наблюдается при оголении ОТВС, что свидетельствует о минимальном в данном случае вкладе испарения в суммарный теплосъем.

Интенсивность теплового потока вследствие испарения определяется полем концентраций паровой фазы и, как следует из рис. 7, имеет наибольшее значение в области соприкосновения входного конвективного потока с поверхностью воды.

На рис. 7 представлена «задача на установление», т. е. выхода на квазистационарный режим значения суммарного массового потока паровоздушной смеси, нормального к поверхности жидкости, который характеризует суммарный, вследствие конвективного переноса и эффекта испарения, тепловой поток.

Как видно из характера кривых на рис. 7, максимальный массовый поток и, соответственно, теплоотвод в БВ ( $\sim 5 \text{ Вт/м}^2$ ) достигается в случае пониженного уровня воды, что связано с интенсификацией конвективного массопереноса.

**Заключение.** В рамках формализованных шаблонов программного пакета COMSOL Multiphysics разработан пространственный модельный аналог процессов тепло-массопереноса в бассейне выдержки ОТВС с учетом конвективного теплопереноса и эффекта испарения. Вклад теплового потока вследствие поверхностного испарения может составлять заметную

(до 20–30%) величину в суммарном теплосъеме с поверхности бассейна выдержки, и его, безусловно, необходимо учитывать при анализе аварийных ситуаций. Показано, что связанная с испарением величина составляющей суммарного теплового потока определяется градиентом концентрации пара в паровоздушной смеси вблизи поверхности испарения, которая в свою очередь зависит от интенсивности конвективных потоков.

Рассмотрены возможные аварийные ситуации, обусловленные понижением уровня воды в бассейне выдержки ОТВС и их возможным оголением вследствие частичного или полного выхода из строя циркуляционного контура штатной системы охлаждения.

Показано, что максимальная температура в бассейне выдержки ОТВС практически не зависит от уровня покрывающего слоя воды, но заметно возрастает при частичном оголении ОТВС. При этом резкое возрастание максимальной температуры отмечается только в случае полного оголения ОТВС.

Разработанный вычислительный шаблон и результаты данного исследования могут быть использованы для проведения анализа безопасности хранения ОЯТ в приреакторных бассейнах выдержки и, в частности, белорусской АЭС.

## Литература

1. Технологический процесс перевода ОЯТ РБМК-1000 с «мокрого» на «сухое» хранение / В. И. Калинин [и др.]. – СПб.: ОАО «Головной институт «ВНИПИЭТ», 2010. – С. 107.
2. Хранение отработавшего ядерного топлива энергетических реакторов / В. И. Калинин [и др.]. – СПб.: ОАО «Головной институт «ВНИПИЭТ», 2009. – С. 107.
3. Federovich, E. D. Technical issues of wet and dry storage facilities for spent nuclear fuel / E. D. Federovich, I. I. Poluzunov // Safety related issues of spent nuclear fuel storage. – Springer, 2007. – P. 189–208.
4. Incropera, F. P. Fundamentals of heat and mass transfer / F. P. Incropera, D. P. DeWitt. – New York: John Wiley & Sons, 1996. – P. 350.
5. Ландау, Е. М. Статистическая физика. Ч. 1 / Е. М. Ландау, Л. Д. Лифшиц. – М.: Наука, 1964. – 568 с.
6. Андрижиевский, А. А. Моделирование термомониторинговых течений в динамических газожидкостных слоях водных охладителей / А. А. Андрижиевский, А. А. Михалевич, А. Г. Трифонов // Доклады Академии наук Беларуси. – 1995. – Т. 39, № 3. – С. 109–113.

Поступила 02.03.2012

УДК 621.184.6:66.021.3

**А. А. Андрижиевский**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);  
**А. П. Вороницкая**, аспирант (БГТУ); **А. Г. Лукашевич**, кандидат технических наук,  
ведущий научный сотрудник (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси)

## РАЗРАБОТКА И ВЕРИФИКАЦИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО АНАЛОГА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ КОНТАКТНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТЕПЛООБМЕНА

Рассмотрены методы описания процессов переноса на основе базовых шаблонов многофункциональных программных пакетов. В рамках предлагаемого метода анализа теплотехнических параметров многослойных контактных поверхностей теплообмена представлен разработанный на основе программного пакета COMSOL Multiphysics вычислительный шаблон применительно к реальной геометрии теплообменной поверхности промышленного биметаллического образца. Практическое использование подобных модельных шаблонов позволяет повысить достоверность обобщения результатов испытаний теплообменных устройств и, соответственно, сократить время их внедрения на рынок энергетического оборудования.

The method for the description of transport processes on the basis of the base patterns multifunctional software packages. The proposed method of analysis of thermal parameters of multi-contact heat exchange surfaces is presented based on the developed software package COMSOL Multiphysics computational pattern in relation to the actual geometry of industrial heat-exchange surface of the bimetallic sample. The practical applications of these model templates to improve the reliability of test results generalize heat exchangers and, consequently, reduce the time of their introduction into the market of power equipment.

**Введение.** На рынке энергетического оборудования Республики Беларусь имеется широкий спектр теплообменных устройств, отличающихся как назначением, так и конфигурацией теплообменных поверхностей и способами их компоновки. Одним из способов снижения производственных издержек и упрощения процедуры продвижения на рынок теплообменных устройств может быть разработка методов расчетного анализа их тепловых и гидродинамических характеристик с использованием промышленных образцов теплообменных поверхностей. Подобные методы позволяют значительно сократить весь производственный цикл от проектирования до внедрения.

**Постановка задачи.** В основу предлагаемого метода анализа теплогидравлических характеристик многослойных поверхностей теплообмена положена процедура анализа реальной конфигурации этих поверхностей и использование ее в качестве базовой при анализе предлагаемых к внедрению конструкций.

Одним из ключевых моментов подобного анализа является определение термического сопротивления контактных поверхностей. Данная проблема может быть решена при помощи обратных или прямых задач теплообмена на основе многомерных вычислительных аналогов с использованием данных тестовых испытаний промышленных образцов теплообменных поверхностей или прямых определений термических сопротивлений в специализированных экспериментальных исследованиях.

В настоящее время разработан ряд программных пакетов функционального назначения применительно к 2-D и 3-D моделированию

процессов переноса в каналах сложной формы. Например, LS-DYNA (Livermore Software Technologies Corp.- DYNAMIC) [1], ANSYS+CFX (Computational Fluid dynamIX) [2], FlowVision [3], Star-CD (Computational Dynamics) [4], COMSOL Multiphysics [5].

Наиболее используемыми в настоящее время являются многофункциональные программные пакеты ANSYS и COMSOL Multiphysics, в основе которых лежит численный метод конечных элементов. Оба пакета позволяют решать широкий класс задач, в них заложены модули для решения различных связанных проблем, например, в областях электродинамики, гидродинамики, термомеханики и т. п.

Основное отличие ANSYS и COMSOL Multiphysics заключается в их концепции. В COMSOL Multiphysics всегда при использовании любого модуля пользователю доступны и уравнения, описывающие процесс, и краевые условия в явном виде. В ANSYS, напротив, математическая постановка скрыта от пользователя за выбором элемента. В ANSYS выбор элемента означает выбор уравнений, описывающих процесс, т. е. круг возможных постановок решаемых задач сужается. Кроме того, COMSOL Multiphysics содержит различные решатели, которые помогут быстро справиться даже с самыми сложными задачами, а простая структура приложения обеспечивает простоту и гибкость использования.

**Метод расчета.** Исходя из вышеизложенного, в качестве базовой среды построения вычислительных аналогов выбирается формализованная структура и вычислительный метод программного пакета COMSOL Multiphysics.



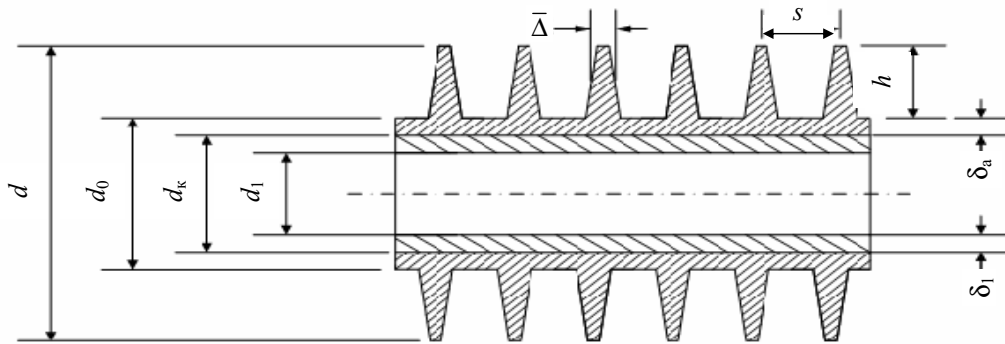


Рис. 1. Схема моделируемого образца:

$d = 26$  мм;  $d_0 = 14,5$  мм;  $d_k = 12$  мм;  $d_1 = 9,5$  мм;  $h = 5,75$  мм;  $s = 2,7$  мм;  $\Delta = 0,33$  мм;  $\delta_1 = 1,25$  мм;  $\delta_a = 1,25$  мм

В качестве базовой модели процессов переноса выбрана следующая система уравнений сохранения:

$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} - \nabla \left[ \left( \eta + \rho \frac{C_\mu k^2}{\sigma_k \varepsilon} \right) (\nabla U + (\nabla U)^T) \right] + \rho U \nabla U + \nabla P = 0;$$

$$\nabla U = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial t} + U_j \frac{\partial T}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + J_T,$$

где  $\rho$  – плотность рабочей среды;  $U$  – компонента скорости потока;  $x$  – пространственная координата;  $P$  – гидростатическое давление;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $J_T$  – объемный тепловой источник. Индекс  $j$  – проекции на оси координат.

Расчет турбулентной составляющей коэффициента кинематической вязкости выполняется согласно  $k$ - $\varepsilon$ -модели турбулентности в интерпретации COMSOL Multiphysics:

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} - \nabla \left[ \left( \eta + \rho \frac{C_\mu k^2}{\sigma_k \varepsilon} \right) \nabla k \right] + \rho U \nabla k =$$

$$= \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} (\nabla U + (\nabla U)^T)^2 - \rho \varepsilon,$$

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} - \nabla \left[ \left( \eta + \rho \frac{C_\mu k^2}{\sigma_\varepsilon \varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + \rho U \nabla \varepsilon =$$

$$= \rho C_{\varepsilon 1} C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} (\nabla U + (\nabla U)^T)^2 - \rho C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k},$$

где  $k$  – кинетическая энергия турбулентности;  $\varepsilon$  – диссипация турбулентной энергии;  $C_\mu$ ,  $\sigma_k$  – модельные константы. Значения модельных констант определены на основании экспериментальных данных и находятся в базе данных COMSOL Multiphysics.

В представленной работе приведены результаты верификации (в рамках отмеченного выше метода) пространственной вычисли-

тельной модели описания процессов теплопередачи через биметаллическую контактную поверхность теплообмена опытного образца (рис. 1).

На рис. 2, 3 представлен электронный прототип контактной поверхности рассматриваемого образца. Как видно из рис. 4, б, контактная поверхность имеет сложную структуру с взаимными проникновениями отдельных слоев и воздушными прослойками.



Рис. 2. Образец промышленной теплообменной поверхности

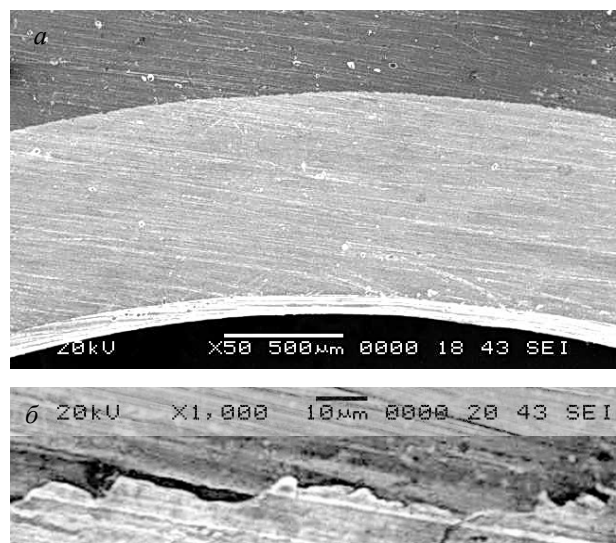


Рис. 3. Электронный прототип контактной поверхности при различных увеличениях: а – в 50 раз; б – в 1000 раз

В соответствии с параметрами экспериментального участка по изучению теплотехнических показателей промышленного образца биметаллической поверхности теплообмена разработаны геометрические и модельные вычислительные шаблоны применительно к пространственной постановке задач тепломассопереноса (рис. 4).

Данные вычислительные шаблоны включают многослойную контактную поверхность теплообмена, состоящую из внутренней стальной трубы, области контактного термического сопротивления и внешней алюминиевой трубы с оребрением (рис. 4, а). Контактный неоднород-

ный слой моделировался пористой структурой с заданными (в соответствии с электронным прототипом) характеристиками.

Практическая реализация вычислительных шаблонов методом конечных элементов предполагает разбиение расчетной области на конечные элементы различного размера и различной конфигурации. Пример принятой в рамках верификации программного продукта конечно-элементной сетки представлен на рис. 4, б (осесимметричная задача).

На рис. 5 приведены примеры элементов интерфейса и графического представления результатов вычислительного эксперимента.

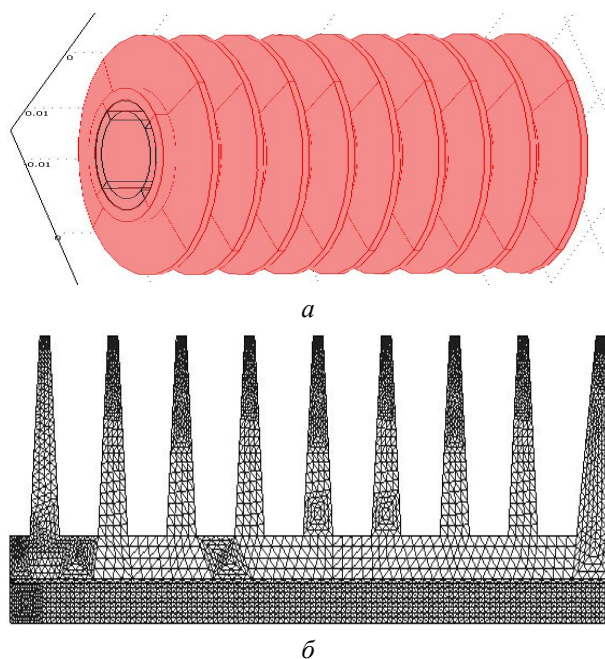
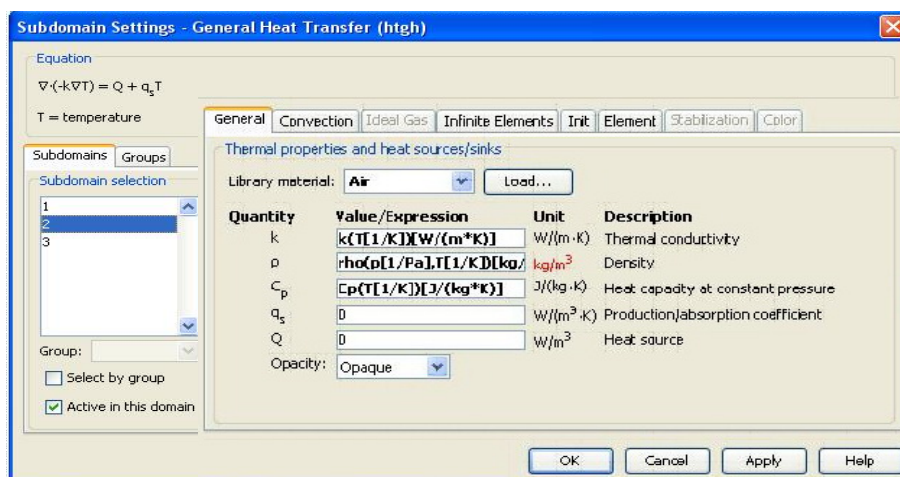


Рис. 4. Элементы модельного расчетного шаблона многослойной контактной поверхности теплообмена с оребрением:  
а – трехмерная модель биметаллической трубы;  
б – конечно-элементное разбиение расчетной области



а

Рис. 5. Элементы интерфейса расчетного шаблона многослойной контактной поверхности теплообмена:  
а – элемент интерфейса пользователя для задания исходных данных (окончание см. на с. 153)



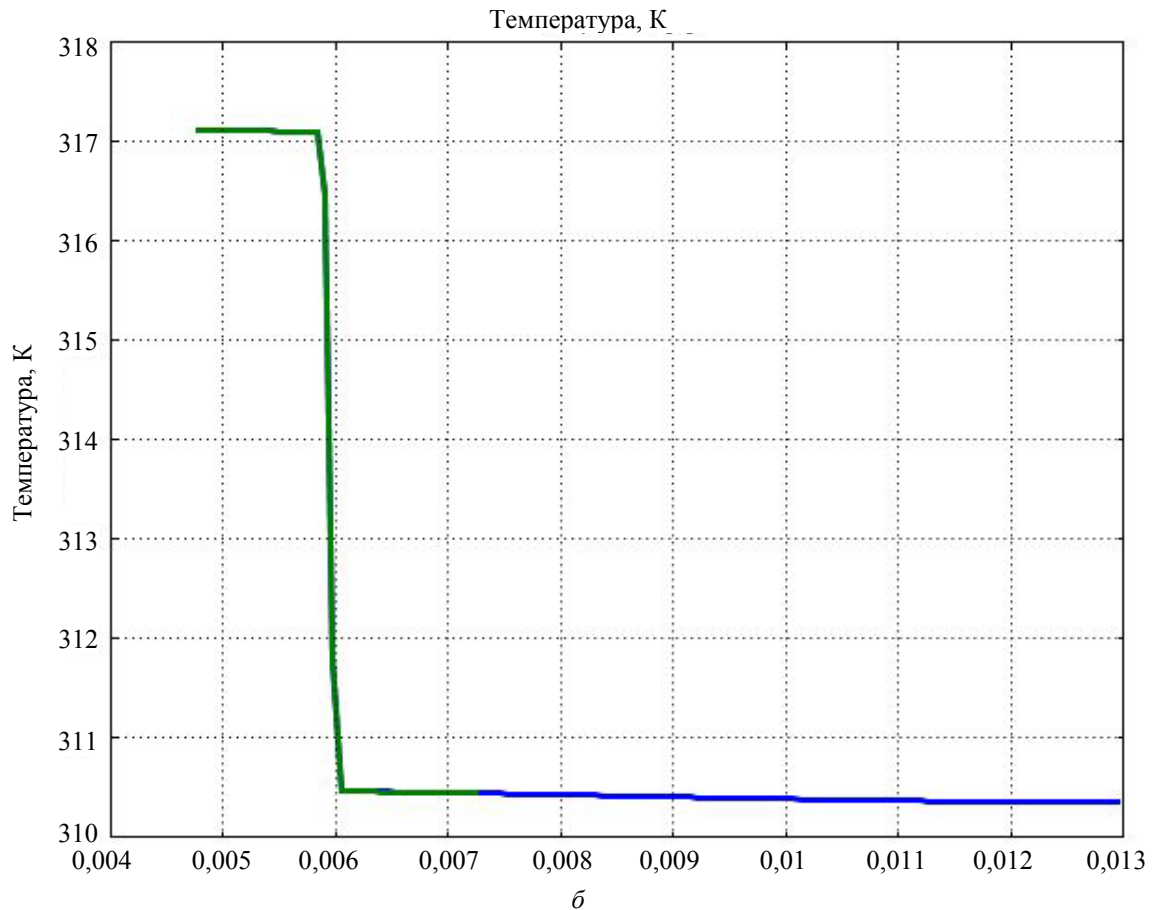


Рис. 5. Окончание (начало см. на с. 152):

$\delta$  – пример графического представления результатов распределения температуры в поперечном сечении (по центру ребра) модельного образца

Численное решение поставленной задачи проводилось применительно к несимметричной задаче теплообмена.

В последующем, в рамках решения обратной задачи теплообмена, результаты вычислительного эксперимента согласуются с результатами экспериментального исследования на натурной модели биметаллической поверхности теплообмена.

**Заключение.** Как следует из результатов данного исследования, применение представленного вычислительного шаблона биметаллической контактной поверхности теплообмена промышленного образца показывает его физическую непротиворечивость и устойчивость при задании граничных условий различного рода.

Практическое использование подобных модельных вычислительных шаблонов позволит повысить достоверность интегральных методов обобщения результатов испытаний промышленных теплообменных устройств и тем самым сократить затраты и время их внедрения на энергетический рынок Беларуси.

## Литература

1. Пакет LS-DYNA. Обзор программы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.lsdyna.com>. – Дата доступа: 11.12.2011.
2. Центр поддержки продуктов ANSYS в России и СНГ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ansys-expert.ru/product/ansys-cfx>. – Дата доступа: 21.01.2012.
3. Центр поддержки FlowVision в России и странах СНГ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.flowvision.ru>. – Дата доступа: 15.01.2012.
4. Пакет STAR-CD. Обзор программы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.procae.ru/articles/star-cd/76-about-star-cd.html>. – Дата доступа: 21.12.2011.
5. Моделирование с COMSOL Multiphysics [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.humusoft.com/produkty/comsol/ru>. – Дата доступа: 10.12.2011.

Поступила 02.03.2012

УДК 621.928.37+621.928.93

**Д. И. Мисюля**, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ); **В. В. Кузьмин**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ); **В. А. Марков**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

### СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦИКЛОННЫХ ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЕЙ

В статье представлен аналитический обзор существующих конструкций циклонных пылеуловителей, перечислены их основные достоинства по сравнению с другими аппаратами аналогичного назначения. Приведена классификация циклонных пылеуловителей, описаны конструктивные особенности, достоинства и недостатки, области применения возвратно-поточных циклонов, прямооточных циклонов и вихревых пылеуловителей. Проанализированы факторы, влияющие на эффективность работы циклонных аппаратов. Предложены усовершенствованные конструкции циклонов типа ЦН.

The article presented an analytical review of existing designs of cyclone dust collectors, lists their main advantages compared to other vehicles of similar purpose. Classification of cyclone dust collectors, design features, advantages and disadvantages, application of back-and-flow cyclone, flow cyclone and whirl dust collectors are described. The factors influencing the efficiency of the cyclone apparatuses are analyzed. Advanced designs of cyclones CN are offered.

**Введение.** Проблема защиты окружающей среды от выбросов загрязненного газа чрезвычайно актуальна. По данным ООН, ежегодно в атмосферу выбрасывается 2,5 млн. т пыли. По мнению американских экологов [1], количество пыли, образующейся в промышленности, будет увеличиваться ежегодно на 4% за счет роста промышленного производства. Это потребует совершенствования существующего пылеулавливающего оборудования, среди которого наиболее часто используются циклонные пылеуловители.

Широкое распространение циклонных пылеуловителей на производстве обусловлено следующими достоинствами перед другими аппаратами аналогичного назначения [2–6]:

- 1) простота конструкции и сравнительно небольшая стоимость;
- 2) возможность функционирования в условиях высоких температур и давлений без каких-либо принципиальных изменений в конструкциях;
- 3) возможность улавливания и классификации абразивных включений при защите внутренних поверхностей циклонов специальными покрытиями;
- 4) высокая производительность и сохранение требуемого уровня фракционной эффективности очистки с ростом массовой концентрации твердой фазы;
- 5) возможность сухого осаждения продукта.

**Основная часть.** При всем многообразии конструктивного исполнения циклонные пылеуловители можно разделить на следующие группы [1]:

- возвратно-поточные (противоточные) циклоны;
- прямооточные циклоны;
- вихревые пылеуловители (ВПУ) или пылеуловители со встречными закрученными потоками (ВЗП).

**Возвратно-поточные циклоны.** Самыми распространенными сухими механическими пылеуловителями являются возвратно-поточные циклоны [7–14]. Их иногда называют обычными циклонами или просто циклонами.

История применения циклонов имеет вековую давность [15–17]. Термин «циклон» (cyclone), обозначающий круговой ветер, в научную литературу ввел Пиддингтон в 1842 г., латинизировав первую букву в греческом слове «kyklon» (вращающийся) [18]. Приоритет изобретения циклона принадлежит США: первый патент № 325521 на циклонный пылеуловитель был получен фирмой «Кникербокер Компани» в г. Джексон (штат Мичиган) в 1885 г. [19]. В Европе первая конструкция циклона была предложена О. М. Морзе и запатентована в Германии (№ 39219) 25 июля 1886 г. Серийное производство пылевых циклонов, начатое в Америке, привело к их широкому распространению в промышленности и, в первую очередь, на деревообрабатывающих предприятиях для сбора опилок и стружки, а спустя десятилетие – на цементных заводах с целью улавливания пыли из обжиговых печей. В Европе первые циклоны были введены в эксплуатацию на германских королевских заводах Фридриха-Августа в Потшappelе близ Дрездена [20]. С тех пор, непрерывно совершенствуясь, они распространились по всему миру, получая все новые и новые сферы применения.

В нефтеперерабатывающей промышленности циклонные пылеуловители используются для очистки газов от катализатора при каталитическом крекинге нефтепродуктов, в технологических и аспирационных системах сажевых производств [21, 22]. В химической промышленности [23, 24] циклоны применяются для очистки газов печей обжига серного колчедана,

при сушке суперфосфата, в технологических установках при производстве концентрированных и сложных минеральных удобрений. На пищевых производствах с помощью циклонов улавливают частицы сахара, барды, сухого жома после сушилок [25], а также они используются в качестве первой ступени очистки в системах аспирации и пневмотранспорта зерноперерабатывающих предприятий [26]. В целлюлозно-бумажной промышленности циклонные пылеуловители применяются в основном для очистки дымовых газов от энергетических утилизационных котлоагрегатов, работающих на древесном топливе, а также в качестве первой ступени золоулавливания при эксплуатации пылеугольных паровых котлов [27]. Широкое применение циклоны нашли на агломерационных фабриках черной и цветной металлургии [13, 28], для улавливания пыли при производстве строительных материалов [29, 30], в фаянсовом производстве [31], а также в аспирационных системах и во многих других случаях, где установка электрофильтров или тканевых фильтров не может быть осуществлена из-за недостатка места или экономически не оправдывается.

Несмотря на внешнюю простоту, в циклоне происходят сложные аэродинамические процессы, которые еще недостаточно изучены. Теоретические методы расчета не дают полного ответа на вопросы, связанные с проектированием циклонов, и не позволяют определить оптимальные параметры. Поэтому в различных отраслях промышленности распространены разнообразные конструкции одиночных, групповых и батарейных циклонов, разработанных на основе экспериментальных исследований.

Основными параметрами, характеризующими работу циклона, являются эффективность очистки и гидравлическое сопротивление, которые зависят от конструктивных особенностей аппарата и скорости движения газового потока.

В свое время из-за отсутствия стройной теории процесса циклонной очистки газов в поисках оптимальной по металлоемкости, гидравлическому сопротивлению и эффективности геометрии циклонов было создано неоправданно большое количество типов данного вида пылеуловителей [32]. По данным П. А. Коузова [33], только в СССР находили применение более 20 различных моделей циклонных аппаратов. Некоторое представление о разнообразии конструкционного оформления циклонов дают рис. 1 и 2.

По конструкции ввода запыленного потока циклоны подразделяются на следующие типы:

1) с простым тангенциальным вводом газа (рис. 1 поз. 34, 40; рис. 2 поз. 1–5, 9–11, 21–24);

2) с тангенциальным вводом газа с винтовой верхней частью (рис. 1 поз. 1–9, 13–17, 31–33);

3) с простым спиральным вводом газа (рис. 1 поз. 10, 11, 18–26, 28, 29; рис. 2 поз. 7, 8, 12, 13, 18, 20);

4) со спиральным вводом газа с винтовой верхней частью (рис. 1 поз. 12, 30);

5) с осесимметричным вводом по направляющим лопаткам (рис. 1 поз. 44; рис. 2 поз. 6).

Циклоны бывают цилиндрические (рис. 1 поз. 1–6; рис. 2 поз. 1–5, 10, 11, 25–27) и конические (рис. 1 поз. 22–24, 28, 29). В цилиндрических циклонах корпус выполнен с удлиненной цилиндрической частью, а в конических – с удлиненной конической частью. Цилиндрические циклоны отличаются высокой производительностью, а конические – высокой эффективностью очистки, но и большим гидравлическим сопротивлением вследствие более интенсивного закручивания газового потока в конической части.

Цилиндрические циклоны НИИОГАЗ: ЦН-11, ЦН-15, ЦН-15У, ЦН-24 (рис. 1 поз. 1–4) предназначены для сухой очистки газов, выделяющихся при технологических процессах (сушка, обжиг, агломерация, сжигание топлива и т. д.), а также для очистки аспирационного воздуха. Они применяются на предприятиях черной и цветной металлургии, химической и нефтяной промышленности, промышленности строительных материалов, в машиностроении, энергетике. Не рекомендуются для использования при улавливании сильнослипающей пыли (особенно при малых диаметрах циклонов). Циклоны ЦН-15У (рис. 1 поз. 3) отличаются от других циклонов ЦН меньшей высотой и имеют более низкие технико-экономические показатели. Поэтому их применение может быть оправданно только в тех случаях, когда имеются ограничения газоочистой установки по высоте.

Конические циклоны НИИОГАЗ: СДК-ЦН-33, СК-ЦН-34, СК-ЦН-22 (СК-ЦН-34М) (рис. 1 поз. 22–24) предназначены для улавливания твердых частиц из технологических газов после реакторов и вспомогательных систем (пневмотранспорт, аспирация, пневмоуборка). Применяются в производстве технического углерода, в установках каталитического крекинга нефтепродуктов, дегидрирования бутана. Циклоны СК-ЦН-22 используются для улавливания пыли, обладающей высокой абразивностью частиц или их высокой слипаемостью.

Циклоны ЦМС-27 (рис. 1 поз. 5) разработаны специально для очистки дымовых газов в малых котельных и промышленных установках, работающих на естественной тяге дымовых труб.

Для улавливания пыли средней крупности в системах пневмотранспорта и в аспирационных установках зерноочистительных отделений мельниц на предприятиях по переработке зерна, деревообрабатывающих и других предприятиях разработаны циклоны-разгрузители ЦР (рис. 1 поз. 6) и ЦРк (рис. 1 поз. 7).

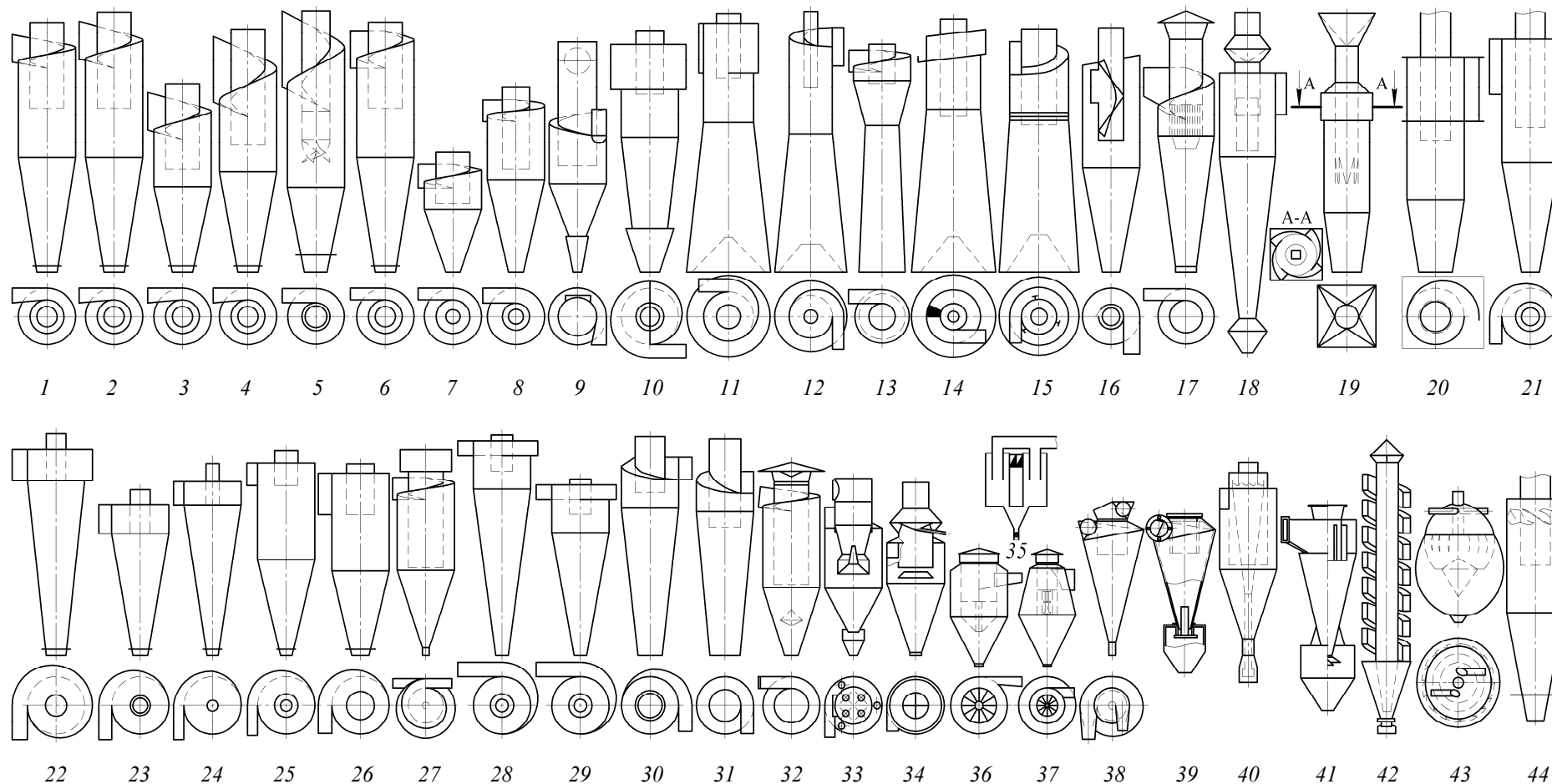


Рис. 1. Конструкции отечественных циклонов:

- 1 – ЦН-11; 2 – ЦН-15; 3 – ЦН-15У; 4 – ЦН-24; 5 – ЦМС-27; 6 – ЦР; 7 – ЦРк; 8 – ЛТА; 9 – ЦП-2; 10 – ЦПН-50; 11 – ЦОК (ВЦНИИОТ);  
 12 – ЦМ (универсальный ЦОК); 13 – РИСИ (ЦКК); 14 – РЦ; 15 – РЦП; 16 – ЦВР; 17 – Ц конструкции Гипродревпрома (Меркушева); 18 – ГДПЦ;  
 19 – элемент БЦ-512; 20 – элемент ПБЦ, БЦУ, БЦУ-М, «Энергоуголь»-512; 21 – элемент ЦБР-150у; 22 – СДК-ЦН-33; 23 – СК-ЦН-34;  
 24 – СК-ЦН-22 (СК-ЦН-34М); 25 – СЦН-40; 26 – СЦН-50; 27 – ЛИОТ; 28 – УЦ конструкции Древлпрома; 29 – УЦ-38 конструкции ВНИИЗ (Мельстроля);  
 30 – УЦМ; 31 – ОТИ; 32 – ЦОЛ; 33 – ЦККБ; 34 – К (ОЭКДМ «Клайпеда»); 35 – монопрофильный с плоским дном (НИПИОТстром);  
 36 – Гипродрева; 37 – бочкообразный Промстройпроекта; 38 – СИОТ; 39 – СИОТ-М; 40 – «Матрешка»; 41 – КЦЭ;  
 42 – винтообразный (Сыркина); 43 – сферический; 44 – элемент БЦ-2, ЦБ-254Р

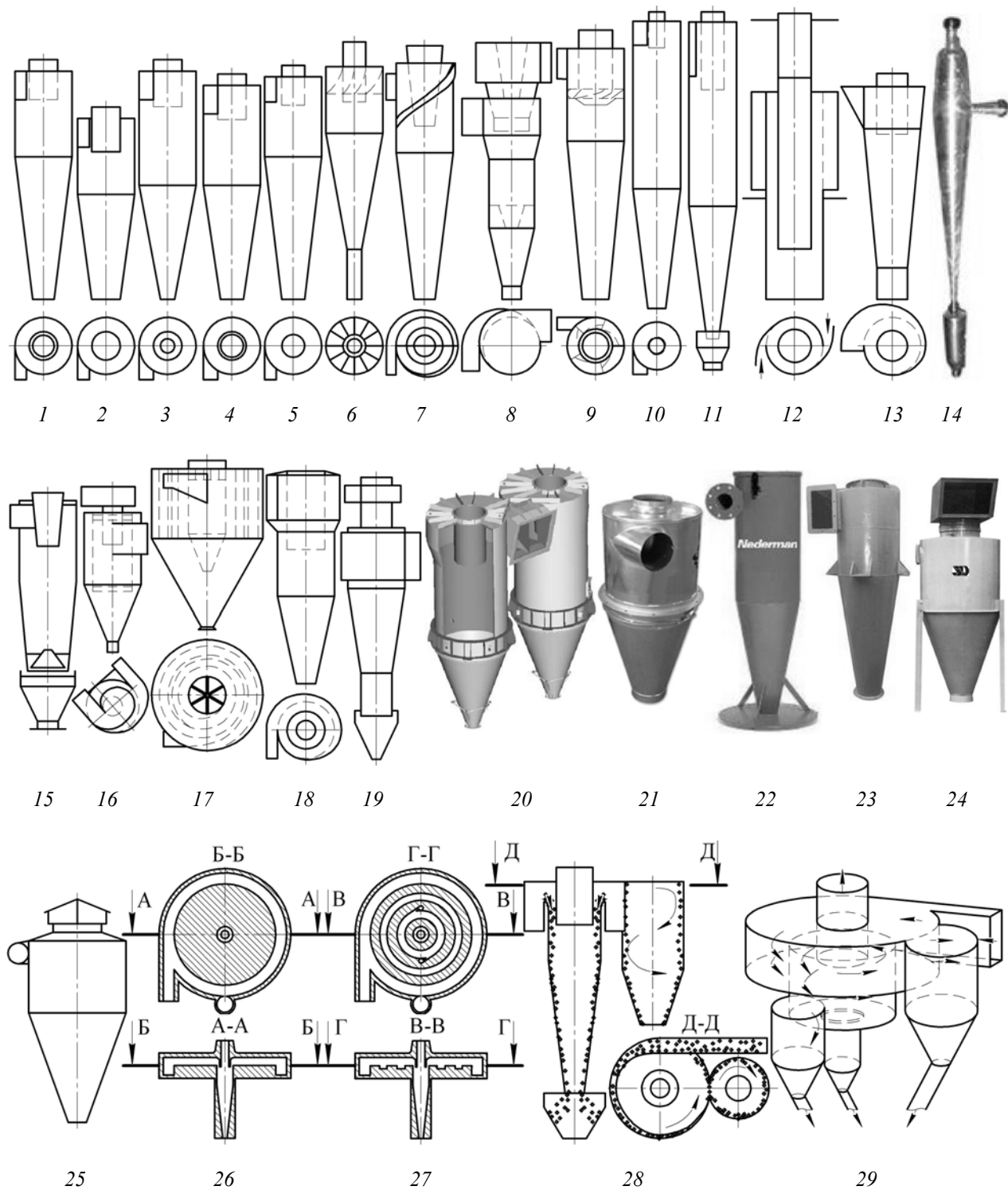


Рис. 2. Конструкции зарубежных циклонов:

- 1 – Стейрманда (высокоэффективный); 2 – Петерсона и Уитби; 3 – Лэппла;  
 4 – Свифта (общего назначения); 5 – Свифта (высокопроизводительный); 6 – чешского производства;  
 7 – Ван Тонгерена; 8 – Давидсона; 9 – Корсо; 10 – Дирго и Лейтха; 11 – T-4/63;  
 12 – Прат-Даниеля; 13 – фирмы Beth (Германия); 14 – фирмы S. Bose (Индия); 15 – Крейзеля;  
 16 – Ван Тонгерена (с обводом пыли); 17 – Полизиуса; 18 – фирмы Svenska Flaktfabriken (Швеция);  
 19 – Файфеля; 20 – высокоэффективный (НЕС) австрийской фирмы А ТЕС;  
 21 – фирмы Oneida air systems (США); 22 – фирмы Nederman (Индия);  
 23 – PABD; 24 – фирмы Samsoud (Франция); 25 – PACK; 26 – МК.І;  
 27 – МК.ІІ; 28 – МК6А; 29 – МК6С

Циклоны типа ЛТА (рис. 1 поз. 8) применяются для очистки воздуха от сухих крупных частиц и влажных мелких частиц древесных отходов от станков и пилорам. Также циклоны ЛТА используются в качестве циклонов-разгрузителей.

Циклоны ЦП-2 (рис. 1 поз. 9) предназначены для улавливания пыли после систем сушки или размола топлива парогенераторов, сжигающих твердое топливо в пылевидном состоянии. Также могут быть использованы для улавливания пыли как циклоны общепромышленного типа.

Циклоны ЦПН-50 (рис. 1 поз. 10) и СЦН-50 (рис. 1 поз. 26) разработаны для улавливания абразивной пыли в литейных производствах, энергетике, металлургии, при производстве строительных материалов.

Циклоны с обратным конусом ЦОК (рис. 1 поз. 11, 12) предназначены для очистки воздуха, удаляемого от местных отсосов, запыленного сухой, неслипающейся пылью, а также для очистки воздуха от абразивной пыли и, как исключение, слипающейся (сажи, талька).

Циклоны РИСИ (рис. 1 поз. 13), их еще называют циклонами с конусом-коагулятором, разработаны для очистки воздуха аспирационных систем от всех видов волокнистой и слипающейся пыли на предприятиях деревообрабатывающей промышленности (мебельные производства, полировальные процессы). Также применяются на масложировых предприятиях для улавливания пыли, образующейся при переработке семян хлопчатника, пыли шрота. Данный циклон отличается от других циклонов с обратным конусом наличием дополнительного элемента – конуса-коагулятора. Таким образом, его коническая часть состоит из двух конусов, соединенных основаниями.

Регулируемый циклон РЦ (рис. 1 поз. 14) имеет обратный конус, снабжен спирально-винтовым закручивающим аппаратом и регулирующим устройством. Данный циклон рекомендуется применять для улавливания пыли с повышенной влажностью или маслянистостью, склонной к слипанию, содержащей очень крупнодисперсную фракцию, обладающей повышенной абразивностью, и при необходимости регулирования режима работы аппарата.

Регулирующий циклон с перераспределяющими лопатками РЦП (рис. 1 поз. 15) разработан на базе циклона РЦ и отличается от него наличием на выхлопной трубе перераспределяющих лопаток.

Циклон с внутренней рециркуляцией ЦВР (рис. 1 поз. 16) предназначен для улавливания пыли сои и других видов сухой неслипающейся мелкодисперсной пыли.

Для улавливания древесной пыли в системах пневмотранспорта и аспирационных установках предложены циклоны конструкции Гипродревпрома (рис. 1 поз. 17).

Циклоны СЦН-40 (рис. 1 поз. 25) предназначены для очистки газов и аспирационного воздуха от мелкой и среднедисперсной пыли, а также для улавливания абразивной пыли в химической и смежных отраслях промышленности. Рекомендованы для применения в качестве выносной ступени очистки в установках каталитического крекинга.

Циклоны ЛИОТ (рис. 1 поз. 27) разработаны для улавливания крупной сухой, неволокнистой, неслипающейся пыли с размером частиц более 25 мкм.

Циклоны УЦ конструкции Древлпрома (рис. 1 поз. 28) предназначены для очистки технологических выбросов деревообрабатывающих производств от неслипающейся, неволокнистой пыли, а также смесей пыли с сухими опилками и стружкой, а также в системах аспирации деревообработки при улавливании шлифовальной пыли.

Для улавливания мелкодисперсной пыли в системах пневмотранспорта и аспирационных установках в мукомольной, комбикормовой и других отраслях промышленности (например, в размольных и шелушильных отделениях мукомольных и крупяных заводов) разработаны циклоны УЦ-38 конструкции ВНИИЗ (рис. 1 поз. 29).

Циклоны типа УЦ с диаметром корпуса до 850 мм применяются в крахмалопаточной, масложировой отраслях для одиночной и батарейной установок. Они характеризуются высоким гидравлическим сопротивлением. Для снижения потерь давления разработан циклон УЦМ (рис. 1 поз. 30), который отличается от циклона УЦ спирально-винтовым входом.

Циклоны ОТИ (рис. 1 поз. 31) используются на зерноперерабатывающих и пищевых предприятиях в основном при групповой установке. Преимуществом данных циклонов является их значительная устойчивость к изменению скорости газа на входе  $\pm 35\%$ , что важно для систем, работающих с переменным режимом.

Циклоны ЦОЛ (рис. 1 поз. 32) предназначены для улавливания крупной зерновой пыли в аспирационных установках элеваторов и т. п. на предприятиях по хранению и переработке зерна в мукомольной промышленности.

Циклоны К (рис. 1 поз. 34) разработаны для улавливания древесных отходов в системах аспирации деревообрабатывающих цехов при небольшом содержании древесно-шлифовальной пыли.

Монопрофильные циклоны с плоским дном (рис. 1 поз. 35) используются в цементной промышленности.

Для улавливания крупных древесных частиц (стружки, опилок) размером более 40–60 мкм разработаны циклоны Гипродрева (рис. 1 поз. 36). Также для грубой очистки воздуха от неволокнистой пыли и древесных отходов можно применять бочкообразный циклон Промстройпроекта (рис. 1 поз. 37).

Циклоны типа СИОТ (рис. 1 поз. 38, 39) используются для улавливания сухой, неволокнистой, неслипающейся пыли в машиностроении и легкой промышленности.

Сравнительные испытания циклонов различного типа, выполненные в НИИОГАЗ и его Семibrатовском филиале, а также в институтах ЛИОТ и НИИСТО, показали, что рекомендуемая к применению номенклатура аппаратов рассматриваемого типа может быть ограничена цилиндрическими и коническими циклонами НИИОГАЗ [32].

Наибольшее распространение на территории постсоветского пространства получили цилиндрические циклоны конструкции НИИОГАЗ, среди которых в свою очередь чаще всего используются аппараты типа ЦН-15, обеспечивающие достаточно высокую степень очистки при умеренном гидравлическом сопротивлении [34, 35]. Однако при одинаковой эффективности наиболее высокие технико-экономические показатели имеют циклоны ЦН-11 [36]. В связи с этим данный тип циклонов был включен Главпромстройпроектом Госстроя СССР в унифицированный ряд пылеулавливающего оборудования как наиболее экономичный, эффективный и удобный для компоновки в группы [13, 34, 37].

Эффективность очистки циклонами зависит от их диаметра. При увеличении диаметра циклона уменьшается центробежная сила, а следовательно, и степень очистки. Поэтому при очистке значительных количеств газов их объединяют в группу с общими подводом и отводом газов и бункером, т. е. в так называемый групповой циклон, либо используют батарейный циклон.

Батарейный циклон представляет собой пылеулавливающий аппарат, составленный из большого количества параллельно установленных циклонных элементов, объединенных в одном корпусе и имеющих общие подвод и отвод газов, а также сборный бункер. Батарейные циклоны могут быть составлены из обычных и прямоточных циклонных элементов. Последние обладают меньшей эффективностью и поэтому в качестве самостоятельных ступеней очистки используются редко. Чаще всего их применяют для предварительной очистки газов перед такими высокоэффективными аппаратами, как электрофильтры, рукавные фильтры и т. п. При этом прямоточные батарейные циклоны

встраиваются в форкамеру соответствующего аппарата, образуя с ним единую конструкцию двухступенчатого пылеуловителя.

Батарейные циклоны с возвратно-поточными элементами находят широкое применение в качестве золоулавливающих установок для очистки дымовых газов котельных, сжигающих малозольные топлива, рециркуляционных газов котлов от золы, сушильных газов систем пылеприготовления от невзрывоопасной угольной пыли, а также для очистки газов от многих других промышленных пылей [32].

Опыт эксплуатации батарейных циклонов с элементами разного диаметра показывает [32], что аппараты, составленные из большого количества циклонных элементов малого диаметра без отсоса газов из пылевого бункера, вопреки теоретическим соображениям работают недостаточно эффективно и надежно. Эффективность очистки в целом на 20–25% ниже эффективности отдельных элементов. Это вызывается перетоками газов из элементов с большим сопротивлением в элементы с меньшим сопротивлением.

Попытки снизить гидравлическое сопротивление циклонных пылеуловителей при одновременном уменьшении габаритов и получении целого ряда других преимуществ привели к разработке **прямоточных циклонов** (рис. 3) [32].

Циклоны ЦКТИ (рис. 3, а–в) предназначены для предварительной очистки дымовых газов перед электрофильтрами в системах золоулавливания, а также в качестве первой ступени очистки в любых отраслях, где имеет место высокая начальная запыленность, особенно при наличии у пыли абразивных свойств.

Для улавливания пыли на второй ступени газоочистки в химической и смежных отраслях промышленности разработан прямоточный конический циклон с нижним выводом газа НВГК (рис. 3, г).

Прямоточный циклон с промежуточным отбором пыли ПЦПО (рис. 3, д) – пылеуловитель общепромышленного назначения.

Как правило, при учете всех технико-экономических показателей, принимаемых во внимание при выборе пылеулавливающего аппарата, прямоточные циклоны не выдерживают сравнения с обычными циклонами из-за меньшей эффективности улавливания. Тем не менее в ряде специальных случаев их применение оказывается оправданным. На прямоточные циклоны большого диаметра удобно наносить футеровку и они имеют малое сопротивление. В связи с этим вертикальные футерованные прямоточные циклоны были рекомендованы ЦКТИ в качестве первой ступени очистки для ряда систем золоулавливания [32].

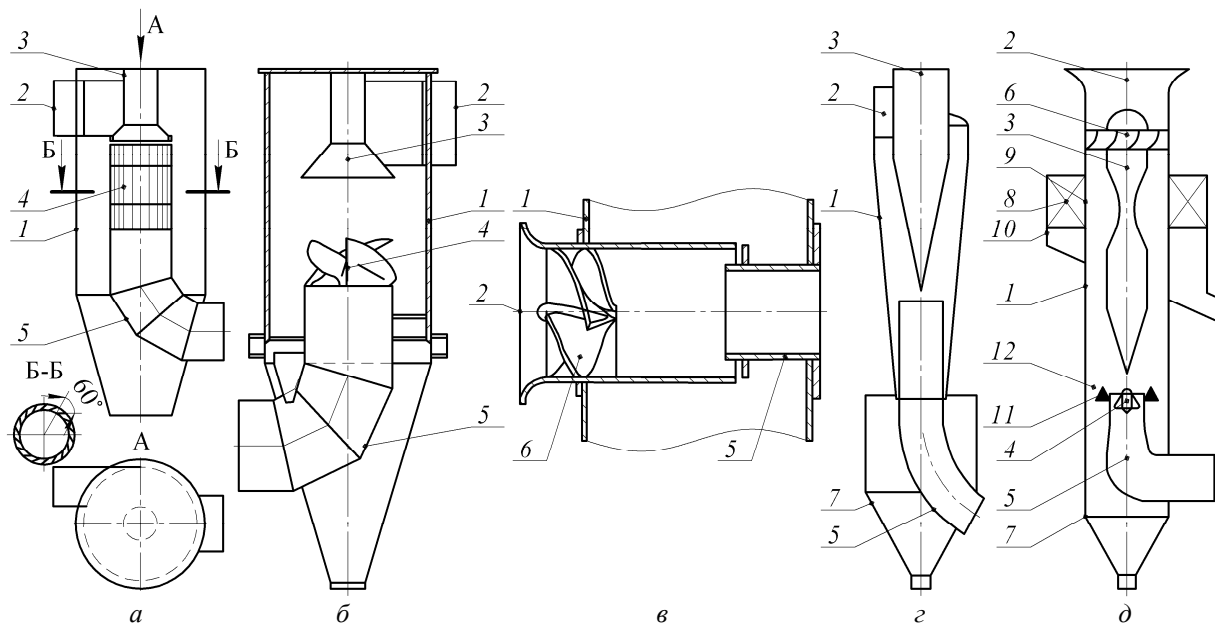


Рис. 3. Прямоточные циклоны:

*a* – ЦКТИ [14, 32]; *б* – ЦКТИ [14]; *в* – циклонный элемент ЦКТИ [14, 32]; *г* – НВГК

(прямоточный конический циклон с нижним выводом газа) [14];

*д* – ПЦПО (прямоточный циклон с промежуточным отбором пыли) [14];

1 – корпус; 2 – входной патрубков; 3 – вытеснитель потока (обтекатель); 4 – раскручиватель;

5 – выхлопной патрубков; 6 – осевой направляющий аппарат; 7 – бункер; 8 – радиальные пластины;

9 – окна промежуточного отбора; 10 – бункер промежуточного отбора;

11 – биконическая пылеотбойная шайба; 12 – кольцевая щель второго отбора

С точки зрения возможности широкого применения в инженерной практике проектирования газоочистных сооружений прямоточные циклоны существенно уступают возвратно-поточным по следующим причинам [14]:

- значительно меньшая проработанность технических характеристик;
- недостаточное количество данных по промышленному применению;
- отсутствие или труднодоступность необходимой технической документацией для их включения в проекты и для изготовления.

**Вихревые пылеуловители** (ВПУ) были разработаны значительно позже циклонов (в начале 60-х гг. XX в.). За прошедшее время создан целый ряд конструкций ВПУ (рис. 4). Опубликовано много статей о положительных результатах исследований и промышленного применения этих конструкций. Вместе с тем публикации нередко содержат противоречивые и не согласующиеся между собой данные, даже принадлежащие одним и тем же авторам [14].

Вихревые пылеуловители ВЗП (рис. 4, *a*) и ВЗП-М (рис. 4, *б*) предназначены для улавливания пыли (в том числе волокнистой, средне- и сильнослипающейся) в системах пневмотранспорта и аспирации; для проведения те-

пломассообменных процессов (сушки, грануляции и др.) в различных отраслях промышленности.

Вихревые пылеуловители ВЗП-Б (рис. 4, *в*) разработаны для очистки дымовых газов от золы и для улавливания мелкодисперсной пыли в энергетических установках.

Вихревые пылеуловители конструкции МИХМ (рис. 4, *г*) предназначены для улавливания пыли в системах пневмотранспорта и в аспирационных установках в химической и смежных отраслях промышленности.

Вихревые пылеуловители «Вихрь» (рис. 4, *д*) – аппараты общепромышленного назначения.

К основным преимуществам ВПУ перед циклонами следует отнести [14]:

- 1) более интенсивную сепарацию частиц по высоте аппарата;
- 2) более эффективное улавливание тонкодисперсной пыли (менее 5 мкм);
- 3) широкий диапазон нагрузок по газу и дисперсной фазе;
- 4) меньшую энергоёмкость.

Применение ВПУ, использующих для создания внешней спирали чистый воздух, перспективно для очистки высокотемпературных газов, так как изолирует стенки аппарата от воздействия запыленных горячих газов [38].



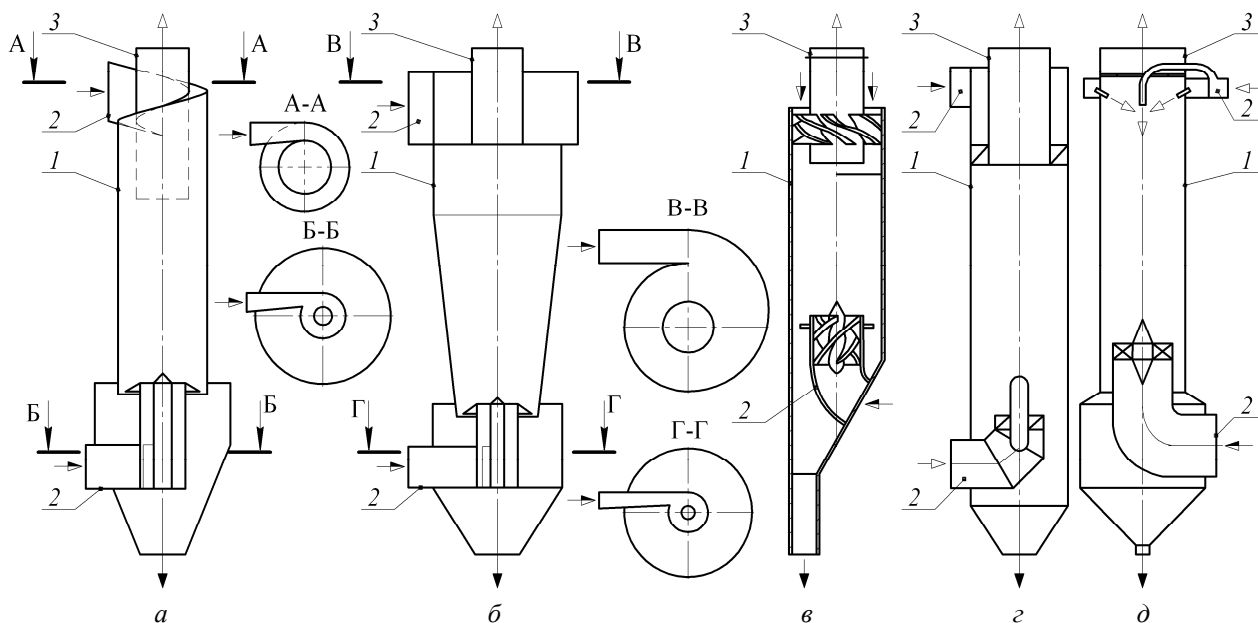


Рис. 4. Вихревые пылеуловители [14]:  
 а – ВЗП; б – ВЗП-М; в – ВЗП-Б; з – ВПУ конструкции МИХМ; д – «Вихрь»:  
 1 – корпус; 2 – патрубок для подачи газа; 3 – патрубок для отвода газа

Вихревые пылеуловители более эффективно улавливают мелкую пыль и предпочтительны при улавливании частиц размером менее 3 мкм [39, 40]. Для более крупных частиц целесообразно использовать обычные циклоны.

С целью минимизации энергозатрат и повышения эффективности улавливания твердых частиц при циклонной очистке газами разработаны усовершенствованные конструкции наиболее распространенных и универсальных циклонов НИИОГАЗ типа ЦН (рис. 5) [41–45].

В циклонах с лопастным раскручивателем (рис. 5, а) кинетическая энергия вращательного движения восходящего вихревого потока преобразуется в потенциальную энергию статического давления, что снижает общие потери давления. При одинаковой эффективности разделения они имеют на 26–30% меньшее гидравлическое сопротивление по сравнению со стандартными циклонами типа ЦН.

В циклонах с раскручивающим устройством с рециркуляцией потока (рис. 5, б), наряду с преобразованием кинетической энергии вращательного движения восходящего вихревого потока в потенциальную энергию статического давления, осуществляется внутренняя рециркуляция наиболее концентрированного пылью потока из выхлопной трубы в бункер. Данные циклонные аппараты по сравнению со стандартными циклонами типа ЦН характеризуются большей эффективностью улавливания и пониженным на 19–23% гидравлическим сопротивлением.

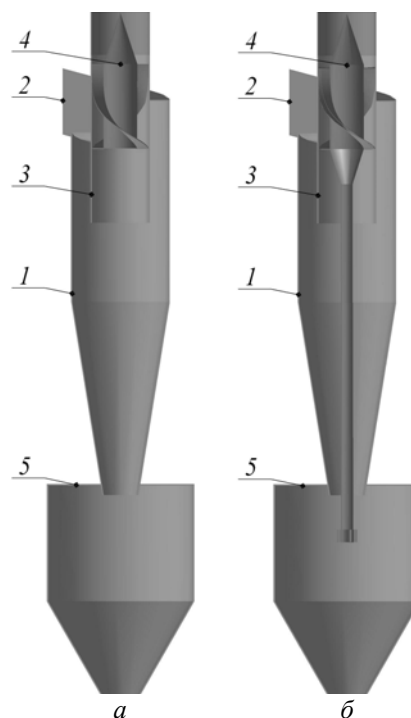


Рис. 5. Усовершенствованные конструкции циклонов типа ЦН:  
 а – с лопастным раскручивателем;  
 б – с раскручивающим устройством с рециркуляцией потока:  
 1 – корпус; 2 – входной патрубок; 3 – выхлопная труба; 4 – раскручивающее устройство; 5 – бункер

**Заключение.** Проанализировав существующие конструкции циклонных пылеуловителей, можно сделать следующие выводы:

1. Постоянное совершенствование циклонных пылеуловителей привело к созданию весьма широкого ряда конструкций данных аппаратов, которые можно разделить на возвратно-поточные циклоны, прямоточные циклоны и вихревые пылеуловители.

2. Прямоточные циклоны рационально использовать при пониженных требованиях к эффективности очистки газов, для улавливания крупнодисперсной пыли и минимизации энергетических затрат на проведение процесса.

3. Вихревые пылеуловители имеют наиболее высокую эффективность улавливания тонкодисперсной пыли, однако они более сложны конструктивно. Их применение оправданно при улавливании пыли с большим содержанием мелкой фракции.

4. Наибольшее распространение в качестве сухих механических пылеуловителей получили возвратно-поточные циклоны, среди которых наиболее универсальными являются циклоны ЦН-15, обладающие достаточно высокой эффективностью очистки при умеренном гидравлическом сопротивлении. Современные противоточные циклоны позволяют достаточно эффективно улавливать пыль с размером частиц 10 мкм и более.

Применение усовершенствованных конструкций циклонов типа ЦН позволит снизить энергетические затраты на проведение процессов очистки газов и повысить эффективность улавливания твердых частиц.

### Литература

1. Асламова, В. С. Прямоточные циклоны. Теория, расчет, практика / В. С. Асламова. – Ангарск: Ангарская гос. техн. акад., 2008. – 233 с.

2. Ужов, В. Н. Подготовка промышленных газов к очистке / В. Н. Ужов, А. Ю. Вальдберг. – М.: Химия, 1975. – 216 с.

3. Пирумов, А. И. Обеспыливание воздуха / А. И. Пирумов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1981. – 296 с.

4. Щелоков, Я. М. Повышение эффективности циклонных аппаратов / Я. М. Щелоков // Промышленная энергетика. – 2008. – № 8. – С. 44–45.

5. Карпов, С. В. Высокоэффективные циклонные устройства для очистки и теплового использования газовых выбросов / С. В. Карпов, Э. Н. Сабуров; под ред. Э. Н. Сабурова. – Архангельск: Изд-во Архангельского гос. техн. ун-та, 2002. – 504 с.

6. Greenfield, R. R. High efficiency cyclone dust collector / R. R. Greenfield // Filtration and separation. – 1989. – Vol. 26, № 4. – P. 272–274.

7. Завьялов, С. В. Новое газоочистное и пылеулавливающее оборудование в Республике Беларусь: справ.-информ. материал / С. В. Завьялов,

Д. Н. Абрамович. – Минск: БелНИЦ «Экология», 2003. – 94 с.

8. Газоочистное оборудование: каталог / сост.: Н. М. Васильченко [и др.]. – М.: ЦИНТИ-химнефтемаш, 1988. – 120 с.

9. Тимонин, А. С. Инженерно-экологический справочник: в 3 т. / А. С. Тимонин. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – Т. 1. – 917 с.

10. Швыдкий, В. С. Очистка газов: справ. изд. / В. С. Швыдкий, М. Г. Ладыгичев. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 640 с.

11. Тимонин, А. С. Основы конструирования и расчета химико-технологического и природоохранного оборудования: справочник: в 3 т. / А. С. Тимонин. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2002. – Т. 2. – 1025 с.

12. Завьялов, С. В. Газоочистное и пылеулавливающее оборудование, выпускаемое заводами-изготовителями Российской Федерации: сб. справ.-информ. материалов / С. В. Завьялов, Д. Н. Абрамович; Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь. – Минск: РУП «БелНИЦ «Экология», 2006. – 174 с.

13. Старк, С. Б. Газоочистные аппараты и установки в металлургическом производстве: учеб. для вузов / С. Б. Старк. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1990. – 400 с.

14. Лазарев, В. А. Циклоны и вихревые пылеуловители: справочник / В. А. Лазарев. – 2-е изд., перераб. и доп. – Н. Новгород: Фирма ОЗОН-НН, 2006. – 320 с.

15. Зиганшин, М. Г. Проектирование аппаратов пылегазоочистки / М. Г. Зиганшин, А. А. Колесник, В. Н. Посохин. – М.: «Экспресс – 3М», 1998. – 505 с.

16. Эрикссон, С. Е. История развития циклонов / С. Е. Эрикссон // Применение гидроциклонов на зарубежных обогатительных фабриках: сборник переводных статей / под ред. А. И. Поварова. – Л., 1961. – Вып. 130. – С. 17–24.

17. Сабуров, Э. Н. Теория и практика циклонных сепараторов, топок и печей / Э. Н. Сабуров, С. В. Карпов; под ред. Э. Н. Сабурова. – Архангельск: Изд-во Архангельского гос. техн. ун-та, 2000. – 568 с.

18. Откуда пошло слово «циклон» // Наука и жизнь. – 1969. – № 5. – С. 149.

19. Jackson, R. Mechanical equipment for removing grit and dust from gases / R. Jackson. – Leatherhead: The British Coal Research Association, 1963. – 281 p.

20. Сабуров, Э. Н. Циклонные устройства в деревообрабатывающем и целлюлозно-бумажном производстве / Э. Н. Сабуров, С. В. Карпов; под ред. Э. Н. Сабурова. – М.: Экология, 1993. – 368 с.

21. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: учеб. для вузов / А. И. Скобло [и др.]. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 677 с.
22. Владимиров, А. И. Основные процессы и аппараты нефтегазопереработки: учеб. пособие для вузов / А. И. Владимиров, В. А. Щелкунов, С. А. Круглов. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. – 227 с.
23. Скрыбин, Г. М. Пылеулавливание в химической промышленности / Г. М. Скрыбин, П. А. Коузов. – Л.: Химия, 1976. – 63 с.
24. Коузов, П. А. Очистка газов и воздуха от пыли в химической промышленности / П. А. Коузов, А. Д. Мальгин, Г. М. Скрыбин. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Химия, 1993. – 320 с.
25. Стабников, В. Н. Процессы и аппараты пищевых производств / В. Н. Стабников, В. М. Лысянский, В. Д. Попов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Агропромиздат, 1985. – 503 с.
26. Вентиляция, кондиционирование и очистка воздуха на предприятиях пищевой промышленности: учеб. пособие для студентов вузов / Е. А. Штокман [и др.]; под ред. Е. А. Штокмана. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Изд-во АСВ, 2007. – 632 с.
27. Ситтиг, М. Защита окружающей среды в целлюлозно-бумажной промышленности / М. Ситтиг; пер. с англ. Б. М. Гуткина. – М.: Лесная пром-сть, 1981. – 278 с.
28. Пылеулавливание в металлургии: справ. изд. / В. М. Алешина [и др.]; под ред. А. А. Гурвица. – М.: Металлургия, 1984. – 336 с.
29. Банит, Ф. Г. Пылеулавливание и очистка газов в промышленности строительных материалов / Ф. Г. Банит, А. Д. Мальгин. – М.: Стройиздат, 1979. – 351 с.
30. Балтренас, П. Б. Обеспыливание воздуха на предприятиях стройматериалов / П. Б. Балтренас. – М.: Стройиздат, 1990. – 184 с.
31. Красовицкий, Ю. В. Обеспыливание промышленных газов в фаянсовом производстве / Ю. В. Красовицкий, А. В. Малинов, В. В. Дуров. – М.: Химия, 1994. – 272 с.
32. Справочник по пыле- и золоулавливанию / М. И. Биргер [и др.]; под общ. ред. А. А. Русанова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 312 с.
33. Коузов, П. А. Сравнительная оценка циклонов различных типов / П. А. Коузов // Обеспыливание в металлургии: сборник / под ред. Я. А. Штромберга. – М., 1971. – С. 185–196.
34. Ладыгичев, М. Г. Зарубежное и отечественное оборудование для очистки газов: справ. изд. / М. Г. Ладыгичев, Г. Я. Бернер. – М.: Теплотехник, 2004. – 694 с.
35. Юдашкин, М. Я. Пылеулавливание и очистка газов в черной металлургии / М. Я. Юдашкин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1984. – 320 с.
36. Циклоны НИИОГАЗ. Руководящие указания по проектированию, изготовлению, монтажу и эксплуатации / под науч. ред. В. Н. Ужова. – Ярославль: Верх.-Волж. книж. изд-во, 1970. – 95 с.
37. Коузов, П. А. Указания по расчету циклонов А6-52: методические материалы для проектирования / П. А. Коузов, Ф. М. Гулишамбаров, А. Я. Мозгов; под ред. А. Я. Мозгова. – М.: ВНИИОТ ВЦСПС, 1971. – 53 с.
38. Кирсанова, Н. С. Новые исследования в области центробежной сепарации пыли / Н. С. Кирсанова. – М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1989. – 56 с. – (Обзорная информация. Серия ХМ-14, Промышленная и санитарная очистка газов).
39. Медников, Е. П. Вихревые пылеуловители / Е. П. Медников. – М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1975. – 44 с. – (Обзорная информация. Серия ХМ-14, Промышленная и санитарная очистка газов).
40. Сажин, Б. С. Пылеуловители со встречными закрученными потоками / Б. С. Сажин, Л. И. Гудим. – М.: НИИТЭХИМ, 1982. – 46 с. – (Обзорная информация. Серия ХМ-14, Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. – Вып. 1 (38)).
41. Мисюля, Д. И. Применение лопастного раскручивателя в циклонных пылеуловителях / Д. И. Мисюля, В. В. Кузьмин, В. А. Марков // Труды БГТУ. – 2011. – № 3: Химия и технология неорганич. в-в. – С. 162–169.
42. Мисюля, Д. И. Новая конструкция лопастного раскручивателя циклонного аппарата / Д. И. Мисюля, В. В. Кузьмин, В. А. Марков // Энергетика – Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ. – 2010. – № 5. – С. 57–60.
43. Мисюля, Д. И. Устройство для снижения энергопотребления циклонов / Д. И. Мисюля, В. В. Кузьмин, В. А. Марков // Экология и промышленность России. – 2010. – № 9. – С. 20–22.
44. Мисюля, Д. И. Влияние раскручивающего устройства на эффективность очистки в циклонах / Д. И. Мисюля, В. В. Кузьмин, В. А. Марков // Промышленная энергетика. – 2011. – № 4. – С. 37–39.
45. Мисюля, Д. И. Разработка и исследование раскручивающего устройства для снижения сопротивления циклонов / Д. И. Мисюля, В. В. Кузьмин, В. А. Марков // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 202–205.

УДК 621.928.37+621.928.93

Д. И. Мисюля, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ); В. В. Кузьмин, кандидат технических наук, доцент (БГТУ); В. А. Марков, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

### ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ РАСКРУЧИВАЮЩИХ УСТРОЙСТВ В ЦИКЛОНАХ

В статье представлено технико-экономическое обоснование применения разработанных конструкций раскручивающих устройств в циклонных аппаратах: лопастного раскручивателя и раскручивающего устройства с рециркуляцией потока, позволяющих существенно снизить гидравлическое сопротивление и повысить эффективность улавливания дисперсных частиц. Приведены расчеты экономии энергии и денежных средств при очистке газа в циклонах с разработанными раскручивающими устройствами. При использовании в наиболее распространенных циклонах ЦН-11 и ЦН-15 лопастного раскручивателя энергетические затраты на очистку  $1000 \text{ м}^3$  газа снижаются в среднем на 0,25 и 0,15 кВт·ч, а при использовании раскручивающего устройства с рециркуляцией потока – на 0,2 и 0,11 кВт·ч соответственно. Срок окупаемости дополнительных затрат на раскручивающее устройство составит менее года.

The article presented a feasibility study of application of the developed constructions of untwisting devices in cyclone apparatus: blade untwisting device and the untwisting device with stream recirculation, allowing substantially to reduce pressure drop and promote efficiency of catching of dispersible particles. The calculations of economy of energy and money facilities are resulted at cleaning of gas in cyclones with the developed untwisting devices. Application in the most widespread cyclones CN-11 and CN-15 blade untwisting device power inputs on clearing  $1000 \text{ м}^3$  gas decrease on the average on 0,25 and 0,15 kW·h, and using of the untwisting device with recirculation of a stream – on 0,2 and 0,11 kW·h accordingly. The term of recoupment of additional expenses on an untwisting device will make less than year.

**Введение.** Экологические проблемы, обусловленные выбросами в атмосферу загрязненных газовых потоков, постепенно обостряются в связи с ростом промышленного производства и степени загрязнения воздушного бассейна. Решение экологических проблем энергоемких производств связано с проведением активной энергосберегающей политики, внедрением энергоэкономичных технологий, совершенных средств и устройств по очистке газовых выбросов.

В настоящее время наиболее распространенным видом сухих пылеуловителей в системах газоочистки и вентиляции являются циклоны, и в данной области имеются существенные возможности для энергосбережения [1].

Энергетические затраты в циклоне обусловлены различными факторами. Значительная их часть связана с вращательным движением газа и потерей кинетической энергии выходящего вихревого потока. Поэтому если уменьшить интенсивность вращения выходящего из аппарата потока с помощью раскручивающего устройства, позволяющего преобразовать кинетическую энергию вращательного движения в потенциальную энергию статического давления, то можно существенно снизить гидравлическое сопротивление циклона.

Учитывая, что энергосбережение является приоритетным направлением фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь, снижение потерь энергии при циклонной очистке газов является актуальной задачей.

**Основная часть.** На кафедре процессов и аппаратов химических производств Белорусского государственного технологического университета разработаны две новые конструкции раскручивающих устройств: лопастной раскручиватель и раскручивающее устройство с рециркуляцией потока, представленные на рис. 1.

Лопастной раскручиватель (рис. 1, а), располагаемый в выхлопной трубе циклона, состоит из цилиндрической части (сердечника) *I* с прикрепленными к ней радиальными, изогнутыми по направлению вращения газового потока лопастями *2* и конуса *3*. Профиль лопастей *2* соответствует дуге окружности (в соответствии со средней линией профиля лопастей осевых вентиляторов [2, 3]) радиусом  $r_{л}$ . Угол наклона передней кромки лопастей  $\alpha$  определяется аэродинамикой газового потока в выхлопной трубе, а задней кромки – соответствует осевому движению газа.

Принцип работы разработанного лопастного раскручивателя следующий: очищенный газ в виде вихревого потока поступает в выхлопную трубу и попадает на лопасти *2* раскручивателя, на которых происходит его плавное равномерное спрямление. Благодаря конусу *3* обеспечивается постепенное расширение раскрученного газового потока на все сечение выхлопной трубы. Сердечник *I* предназначен для ликвидации осевого обратного тока.

Раскручивающее устройство с рециркуляцией потока (рис. 1, б) состоит из полой цилиндрической части (сердечника) *I* с прикреплен-

ными к ней радиальными, изогнутыми по направлению вращения газового потока, полыми лопастями 2 со щелевыми отверстиями 6, конуса 3 и циркуляционной трубы 4, на нижнем конце которой установлен статический завихритель 5, осуществляющий закрутку газа в направлении вращения потока в циклоне.

Принцип работы раскручивающего устройства с рециркуляцией потока следующий: восходящий вихревой поток поступает в выхлопную трубу и попадает на лопасти 2 раскручивателя, на которых происходит его плавное равномерное спрямление. Частицы, захваченные этим восходящим потоком, движутся вдоль

внутренней поверхности выхлопной трубы. Через щелевые отверстия 6 и полости лопастей 2 они поступают с частью потока внутрь сердечника 1 и по циркуляционной трубе 4 направляются в бункер уловленной пыли. Для интенсификации процесса разделения циркулирующего пылегазового потока на выходе из циркуляционной трубы 4 служит завихритель 5. Благодаря конусу 3 обеспечивается постепенное расширение раскрученного газового потока на все сечение трубы.

Параметры лопастного раскручивателя и раскручивающего устройства с рециркуляцией потока представлены в табл. 1.

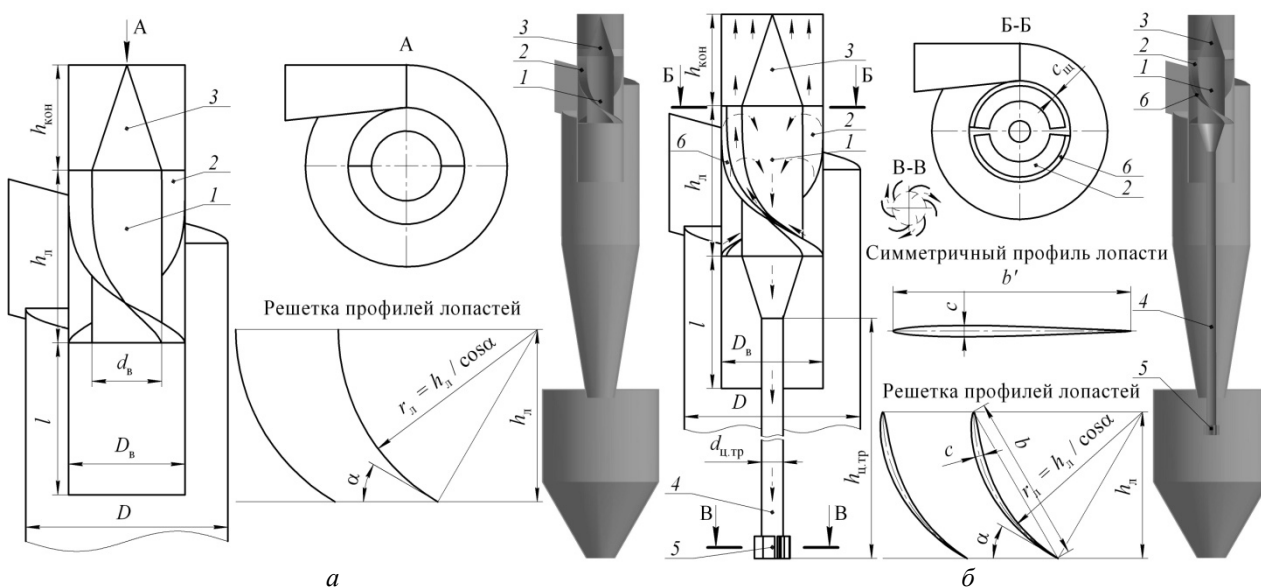


Рис. 1. Циклоны с раскручивающими устройствами:

*a* – с лопастным раскручивателем; *б* – с раскручивающим устройством с рециркуляцией потока:

1 – цилиндрическая часть (сердечник); 2 – лопасти; 3 – конус;

4 – циркуляционная труба; 5 – завихритель; 6 – щелевое отверстие;

$b, b', c, r_n$  – хорда, длина средней линии, максимальная толщина и радиус кривизны профиля лопасти соответственно;  $c_{щ}$  – ширина щели;  $D, D_b, d_b, d_{ц.тр}$  – диаметр циклона, выхлопной трубы, сердечника и циркуляционной трубы соответственно;  $h_n, h_{кон}, h_{ц.тр}$  – высота лопастей, конуса и циркуляционной трубы соответственно;  $l$  – высота установки раскручивателя;  $\alpha$  – угол наклона передней кромки лопастей

Таблица 1

Параметры раскручивающих устройств для циклонных аппаратов

Параметры	Лопастной раскручиватель		Раскручивающее устройство с рециркуляцией потока	
	ЦН-11	ЦН-15	ЦН-11	ЦН-15
Диаметр сердечника $d_b$	$(0,37-0,41)D$	$(0,32-0,38)D$	$(0,37-0,41)D$	$(0,32-0,38)D$
Число лопастей $n$	2			
Высота лопастей $h_n$	0,87D			
Угол наклона передней кромки лопастей $\alpha$	30°			
Высота конуса $h_{кон}$	1,5 $d_b$			
Высота установки в выхлопной трубе $l$	1,12D	0,77D	1,12D	0,77D
Ширина щели на передней стороне лопасти $c_{щ}$	–		0,026D	
Внутренний диаметр циркуляционной трубы $d_{ц.тр}$	–		0,12D	
Высота циркуляционной трубы $h_{ц.тр}$	–		4D	3,7D

Исследования гидравлического сопротивления и эффективности циклонов ЦН-11 и ЦН-15, снабженных раскручивающими устройствами, проводились в соответствии с описанными в работе [4] методиками.

В качестве экспериментальной пыли использовался молотый керамический кирпич (СТБ 1160–99), дисперсный состав которого определялся методом лазерной дифракции с помощью лазерного анализатора размеров частиц Analizette 22 MicroTec Fritsch GmbH (Германия). Медианный диаметр частиц молотого керамического кирпича был равен  $d_m = (15,6 \pm 0,1)$  мкм.

Гидравлическое сопротивление циклонов ЦН-11 и ЦН-15 с раскручивающими устройствами и без них, а также рассчитанное по данным НИИОГАЗ приведено на рис. 2. Анализ представленных на данном рисунке зависимостей показывает, что разница рассчитанных по данным НИИОГАЗ [5–7] и определенных экспериментально значений для циклонов ЦН-11 и ЦН-15 не превышает 1,5–3,0% и 2,5–5,5% соответственно. При этом коэффициент гидравлического сопротивления экспериментальных циклонов ЦН-11 и ЦН-15 в диапазоне условных скоростей газа  $w_{ц} = 2,5–4,0$  м/с равен  $\zeta = 231–235$  и  $\zeta = 140–145$ , т. е. его значения изменялись незначительно (не превышали 2–3%).

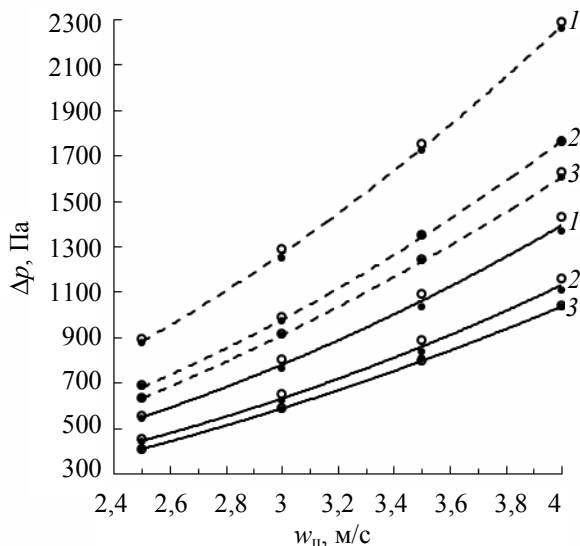


Рис. 2. Гидравлическое сопротивление циклонов ЦН-11 (---) и ЦН-15 (—):  
 ○ – по расчетным данным;  
 ● – по экспериментальным данным;  
 1 – без раскручивающего устройства;  
 2 – с раскручивающим устройством с рециркуляцией потока (см. рис. 1, б);  
 3 – с лопастным раскручителем (см. рис. 1, а)

Применение лопастного раскручителя позволяет снизить гидравлическое сопротивление

наиболее распространенных циклонов ЦН-11 и ЦН-15 на 28–30% и 26,0–27,5% соответственно, при этом эффективность очистки газов в них остается на прежнем уровне [8, 9].

Использование раскручивающего устройства с рециркуляцией потока позволяет снизить потери давления в циклонах ЦН-11 и ЦН-15 в среднем на 23 и 19% и повысить степень очистки – унос пыли уменьшается на 10–17% и 7–12% соответственно (рис. 3).

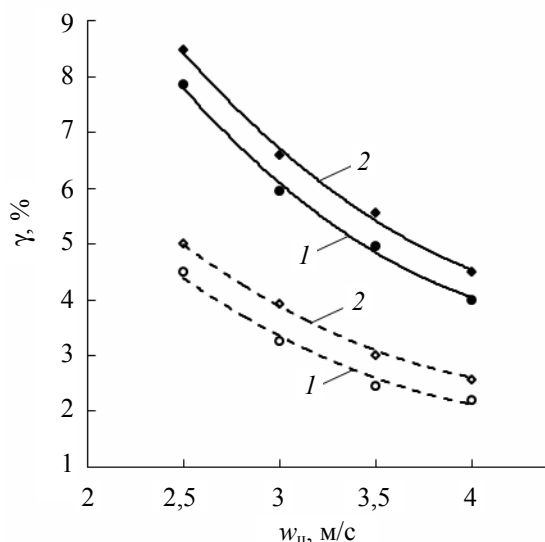


Рис. 3. Влияние раскручивающего устройства на коэффициент уноса  $\gamma$ , % частиц молотого керамического кирпича в циклонах ЦН-11 (---) и ЦН-15 (—):  
 1 – с раскручивающим устройством с рециркуляцией потока;  
 2 – с лопастным раскручителем и без раскручителя

Оценим экономию энергии и денежных средств при проведении процессов очистки газа в циклонах ЦН-11 и ЦН-15 с разработанным лопастным раскручителем.

Энергетические затраты в циклоне определяются его гидравлическим сопротивлением. Мощность, затрачиваемая на очистку газа в циклонном аппарате, рассчитывается по формуле [10]:

$$N_{п} = \frac{Q \Delta p}{1000 \eta_{в.а}},$$

где  $Q$  – производительность циклона, м<sup>3</sup>/с;  $\eta_{в.а}$  – коэффициент полезного действия (КПД) вентиляторного агрегата, определяемый по уравнению

$$\eta_{в.а} = \eta_{дв} \eta_{пер} \eta_{в},$$

где  $\eta_{дв}$ ,  $\eta_{пер}$ ,  $\eta_{в}$  – КПД электродвигателя, передачи и вентилятора соответственно.

Энергетические затраты на очистку 1000 м<sup>3</sup> газа в циклоне вычисляются по формуле

$$N_{уд} = \frac{\Delta p}{3600\eta_{в.а}}$$

Годовое потребление электроэнергии зависит от графика работы циклона (одно-, двух- или трехсменный) и определяется по выражению

$$N_r = N_n \tau_r,$$

где  $\tau_r$  – время работы в году, ч.

Годовая экономия электроэнергии  $N_3$ , кВт·ч, определяется разностью между годовым потреблением электроэнергии при очистке газа в циклонах без раскручивателя и с раскручивающим устройством.

Потребители производят оплату электрической энергии по тарифам введенной в действие с 1 сентября 2011 г. декларации об уровне тарифов на электрическую энергию, отпускаемую республиканскими унитарными предприятиями электроэнергетики ГПО «Белэнерго» для юридических лиц и индивидуальных предпринимателей, проиндексированным согласно порядку, изложенному в постановлении Министерства экономики от 28 февраля 2011 г. № 24, с учетом изменений и дополнений к нему. Энергоснабжающие организации оформляют платежные документы по оплате за энергию по тарифам данной декларации, проиндексированным на изменение курса денежной единицы Республики Беларусь по отношению к доллару США на день оформления платежного документа и день оплаты, согласно формуле [11]:

$$T_n = T_6 \left( 0,11 + 0,89 \frac{K_n}{K_6} \right),$$

где  $T_n$ ,  $T_6$  – тариф на электроэнергию, проиндексированный на изменение курса белорусского рубля к доллару США на день оформления платежного документа и день оплаты и установленный декларацией соответственно ( $T_6 = 737,7$  руб./кВт·ч) – для промышленных и приравненных к ним потребителей с присоединенной мощностью до 750 кВА);  $K_n$ ,  $K_6$  –

значение курса белорусского рубля по отношению к доллару США на день оформления платежного документа и день оплаты и при установлении тарифов на электроэнергию соответственно ( $K_6 = 5107$  руб.).

Тарифы декларации установлены без налога на добавленную стоимость.

При значении курса белорусского рубля по отношению к доллару США  $K_n = 8660$  руб. (на 23.10.2011 г.) стоимость 1 кВт·ч электроэнергии для промышленных и приравненных к ним потребителей с присоединенной мощностью до 750 кВА составит

$$T_n = 737,7 \cdot \left( 0,11 + 0,89 \cdot \frac{8660}{5107} \right) = 1195 \text{ руб.}$$

Годовая экономия денежных средств за счет снижения потребления электроэнергии при использовании раскручивающего устройства составит

$$\Xi = N_3 T_n.$$

Расчет проведем для наиболее распространенных циклонов ЦН-11 и ЦН-15 средней производительности  $Q = 1,76 \text{ м}^3/\text{с}$  (для оптимального режима работы, характеризуемого условной скоростью газового потока 3,5 м/с, диаметр циклонов будет равен  $D = 0,8 \text{ м}$ ) при непрерывной работе циклона в году  $\tau_r = 8760 \text{ ч}$  [1]. КПД вентиляторного агрегата примем равным  $\eta_{в.а} = 0,6$ . Результаты расчета сведены в табл. 2.

Стоимость всех видов оборудования исчисляется по ценам действующих прейскурантов на оборудование. В случае применения оригинального оборудования, отсутствующего в прейскурантах, допускается исчислять его стоимость по аналогии с родственными видами оборудования [12]. В связи с этим стоимость раскручивающего устройства может быть определена исходя из стоимости циклонов типа ЦН с учетом их материалоемкости. Цены на циклоны без раскручивающих устройств, приведенные в табл. 2, определены по прайс-листам наиболее известных белорусских производителей и усреднены.

Таблица 2

Результаты расчета энергозатрат на очистку газа в циклонах ЦН-11 и ЦН-15

Параметры	Без раскручивающего устройства		С лопастным раскручивателем		С раскручивающим устройством с рециркуляцией	
	ЦН-11	ЦН-15	ЦН-11	ЦН-15	ЦН-11	ЦН-15
Потребляемая мощность $N_n$ , кВт	5,388	3,513	3,825	2,564	4,149	2,845
Энергозатраты на очистку 1000 м <sup>3</sup> газа $N_{уд}$ , кВт·ч	0,851	0,555	0,604	0,405	0,655	0,45
Годовое потребление электроэнергии $N_r$ , кВт·ч	47 197	30 773	33 510	22 464	36 342	24 926
Годовая экономия электроэнергии $N_3$ , кВт·ч	–	–	13 687	8 309	10 855	5 847
Годовая экономия денежных средств за счет снижения потребления электроэнергии $\Xi$ , млн. руб.	–	–	16,36	9,93	12,97	6,99
Масса, кг	733	738	786	774	814	801
Стоимость, млн. руб.	29	25	32	27,5	33,5	29

Как видно из табл. 2, при использовании в циклонах ЦН-11 и ЦН-15 лопастного раскручивателя энергозатраты на очистку  $1000 \text{ м}^3$  газа снижаются в среднем на 0,25 и 0,15 кВт·ч, а при использовании раскручивающего устройства с рециркуляцией потока – на 0,2 и 0,11 кВт·ч соответственно. Применение лопастного раскручивателя в указанных аппаратах диаметром  $D = 0,8 \text{ м}$  при оптимальном режиме работы позволит получить годовую экономию электроэнергии 13,7 и 8,3 МВт·ч, что при стоимости 1 кВт·ч электроэнергии 1195 руб. составит 16,36 и 9,93 млн. руб. соответственно. Использование лопастного раскручивающего устройства с рециркуляцией потока приведет к несколько меньшей годовой экономии денежных средств за счет снижения потребления электроэнергии (12,97 и 6,99 млн. руб. соответственно), однако вследствие большей эффективности очистки, учитывая стоимость уловленной пыли и экологический фактор, общая экономия денежных средств может быть выше. В то же время снижение гидравлического сопротивления, а следовательно и сети, позволит использовать вентилятор с меньшим создаваемым давлением и, соответственно, мощностью двигателя, что даст дополнительный эффект в виде экономии на стоимости вентилятора. Дополнительные затраты, определяемые как разность между стоимостью циклонов с раскручивающим устройством и без раскручивателя, окупятся менее чем за год.

**Заключение.** На основании вышеотмеченного можно сделать следующий вывод. Применение в наиболее распространенных циклонных пылеуловителях разработанных лопастного раскручивателя и раскручивающего устройства с рециркуляцией потока позволит снизить энергетические затраты на очистку  $1000 \text{ м}^3$  газа на 0,11–0,25 кВт·ч. При этом срок окупаемости дополнительных затрат на раскручивающее устройство не превысит одного года, что существенно меньше среднего срока окупаемости мероприятий по энергосбережению для Республики Беларусь в настоящее время.

Учитывая, что на одном предприятии, как правило, используется несколько или десятки циклонов и стоимость электроэнергии постоянно повышается, то станет очевидной целесообразность применения разработанных раскручивающих устройств.

### Литература

1. Кузьмин, В. В. Снижение энергетических и экономических затрат при использовании циклонов НИИОГАЗ / В. В. Кузьмин, Д. И. Ми-

сюля, В. А. Марков // Энергоэффективность. – 2011. – № 2. – С. 14–16.

2. Брусиловский, И. В. Аэродинамика осевых вентиляторов / И. В. Брусиловский. – М.: Машиностроение, 1984. – 240 с.

3. Черкасский, В. М. Насосы, вентиляторы, компрессоры: учебник для теплоэнергетических специальностей вузов / В. М. Черкасский. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 416 с.

4. Мисюля, Д. И. Применение лопастного раскручивателя в циклонных пылеуловителях / Д. И. Мисюля, В. В. Кузьмин, В. А. Марков // Труды БГТУ. – 2011. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 162–169.

5. Циклоны НИИОГАЗ. Руководящие указания по проектированию, изготовлению, монтажу и эксплуатации / под науч. ред. В. Н. Ужова. – Ярославль: Верх.-Волж. книж. изд-во, 1970. – 95 с.

6. Лазарев, В. А. Циклоны и вихревые пылеуловители: справочник / В. А. Лазарев. – 2-е изд., перераб. и доп. – Н. Новгород: Фирма ОЗОН-НН, 2006. – 320 с.

7. Ладыгичев, М. Г. Зарубежное и отечественное оборудование для очистки газов: справ. изд. / М. Г. Ладыгичев, Г. Я. Бернер. – М.: Теплотехник, 2004. – 694 с.

8. Мисюля, Д. И. Влияние раскручивающего устройства на эффективность очистки в циклонах / Д. И. Мисюля, В. В. Кузьмин, В. А. Марков // Промышленная энергетика. – 2011. – № 4. – С. 37–39.

9. Мисюля, Д. И. Новая конструкция лопастного раскручивателя циклонного аппарата / Д. И. Мисюля, В. В. Кузьмин, В. А. Марков // Энергетика – Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ. – 2010. – № 5. – С. 57–60.

10. Машиностроение. Энциклопедия: в 40 т. / ред. совет: К. В. Фролов (пред.) [и др.]. – М.: Машиностроение. – Т. IV–12: Машины и аппараты химических и нефтехимических производств / М. Б. Генералов [и др.]; под общ. ред. М. Б. Генералова. – 2004. – 832 с.

11. РУП «Гомельэнерго» – Информация потребителю / Тарифы для юридических лиц и индивидуальных предпринимателей [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.gomelenergo.by/inf4u.htm#t\\_url1](http://www.gomelenergo.by/inf4u.htm#t_url1). – Дата доступа: 23.10.2011.

12. Альперт, Л. З. Основы проектирования химических установок: учеб. пособие для учащихся химико-механических специальностей техникумов / Л. З. Альперт. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1989. – 304 с.

Поступила 01.03.2012



УДК 66.023

**Д. Г. Калишук**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**Н. П. Саевич**, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ);**О. А. Ивашкевич**, академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор (БГУ);**Ю. В. Григорьев**, кандидат химических наук, заведующий лабораторией (НИИФХП БГУ)

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО КОНТАКТНО-РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОГО УСТРОЙСТВА В РЕАКТОРАХ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ПРОИЗВОДСТВА МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Обосновано значение диспергирования и равномерного распределения потоков в аппаратах для взаимодействий жидкость – жидкость. Показаны актуальность диспергирования фаз и распределения потоков в колонных реакторах установки для получения метиловых эфиров жирных кислот. Описаны конструкция и принцип действия контактно-распределительного устройства для реакторов этерификации, нейтрализации и промывки данной установки. На основе опыта эксплуатации установки подтверждены работоспособность и эффективность устройства, а также даны рекомендации по его более широкому использованию.

Justified by the value of dispersion and uniform distribution of flow in the apparatus for a liquid-liquid interactions. Showing the relevance of phase dispersion and distribution of flows in the column reactor plants for fatty acid methyl esters. The design and principle of operation of the contact and switch-gear for the esterification reactor, neutralization and washing of the plant. Based on the experience of the plant confirmed efficiency and effectiveness of the device, as well as recommendations for its wider use.

**Введение.** В химической промышленности, в смежных отраслях ряд тепловых, массообменных и химических процессов осуществляется в двухфазных системах жидкость – жидкость, жидкость – газ (пар). Для обеспечения интенсивного и эффективного протекания этих процессов требуется равномерное распределение дисперсной среды в жидкости. В частности, в жидкостных реакторах непрерывного действия проточного типа при обеспечении равномерного распределения взвешенных частиц в эмульсии, представляющей собой реакционную смесь, достигается стабильное качество конечного продукта [1–3]. При значительном времени протекания взаимодействия равномерность состава эмульсии может нарушаться под действием гравитационных и инерционных сил из-за возникновения застойных зон, слияния и, следовательно, укрупнения капель и пр. Поэтому процессы в аппаратах такого рода следует проводить с воздействиями, обеспечивающими стабильность дисперсного состава реакционной смеси и равномерность ее распределения по сечению.

В результате комплекса исследований, проведенных в Научно-исследовательском институте физико-химических проблем Белорусского государственного университета (НИИФХП БГУ), был разработан способ непрерывного производства метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) [4]. МЭЖК являются компонентом биодизельного топлива. Их получают путем взаимодействия масел растительного происхождения, в частности рапсового, с метанолом. Для осуществления вышеуказанного способа также была разработана установка производст-

ва МЭЖК из рапсового масла [5]. Блок-схема установки представлена на рис. 1.

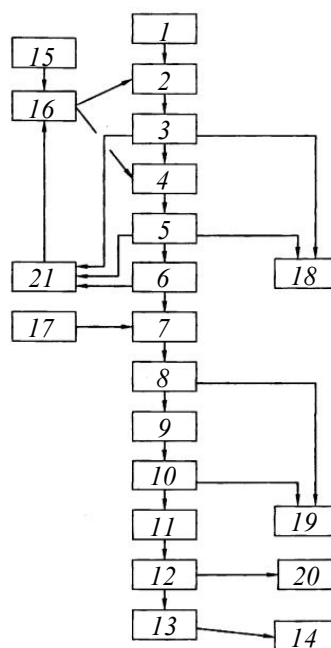


Рис. 1. Блок-схема установки производства МЭЖК: 1 – емкость для масла; 2 – реактор первой этерификации; 3, 5, 8, 10 – отстойники; 4 – реактор второй этерификации; 6 – аппарат для отгонки метанола; 7 – реактор нейтрализации; 9 – реактор промывки; 11 – аппарат для осушки МЭЖК; 12 – центрифуга; 13, 14 – сборники МЭЖК; 15 – емкость для метанола; 16 – реактор приготовления катализатора; 17 – емкость для нейтрализующего раствора; 18 – сборник глицериновой фазы; 19 – сборник промывной воды; 20 – сборник осадка; 21 – сборник регенерированного метанола

В установке предусмотрено четыре реактора непрерывного действия: этерификации 2 и 4, нейтрализации 7 и промывки 9. Во всех реакторах в ходе технологического процесса осуществляются гетерогенные взаимодействия. Реакционные смеси в них представляют собой эмульсии. В реакторе первой этерификации 2 рапсовое масло взаимодействует с катализатором – раствором щелочи в метаноле. В реакторе второй этерификации 4 происходит взаимодействие свежей дозы катализатора с масляно-эфирной фазой, выделенной из продуктов реакции первой этерификации. В реакторах 2 и 4 основная часть метанола, входящего в состав катализатора, реагирует с жирными кислотами, образуя МЭЖК. Продукты реакции из реактора 4 после отделения глицериновой фазы и отгонки метанола направляются в реактор нейтрализации 7. В нем остатки щелочи взаимодействуют с кислотой. Соли из эфирной фазы продуктов, полученных в реакторе 7, отмываются в реакторе промывки 9. В дальнейшем из МЭЖК-сырца отделяются остатки воды и взвешенные частицы мыла. Полученный товарный МЭЖК направляется в сборники 13 и 14.

Лабораторные исследования показали, что для качественного проведения каждой из стадий, протекающих в реакторах 2, 4, 7 и 9, требуется от 15 до 30 мин. Лабораторное моделирование указанных стадий проводилось в аппаратах с мешалками.

В соответствии с комплексным государственным научно-техническим проектом «Разработать технологию возделывания сорта рапса с высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот и его комплексной переработки с получением различных видов дизельного топлива и сопутствующих продуктов» на основании научно-технических решений, представленных в патентах [4, 5], были выполнены проектирование, изготовление и монтаж опытно-промышленной установки по производству МЭЖК. Масштабные характеристики установки были ограничены проектным заданием. Оно предписывало возможность мобильного перемещения оборудования с одной производственной площадки на другую. На стадиях эскизного проектирования и выполнения технического проекта было принято решение о применении в качестве реакторов первой и второй этерификации, нейтрализации и промывки колонных реакторов проточного типа. При этом каждый из реакторов состоит из четырех последовательно соединенных модулей. Во всех реакторах требовалась установка внутренних устройств для поддержания реакционных смесей в эмульгированном виде, а также для равномерного распределения потоков по сечению аппаратов.

**Основная часть.** Для обеспечения эмульгирования реакционных смесей и равномерного

распределения потоков по сечению реакторов установки производства МЭЖК было предложено использовать статические контактно-распределительные устройства. Они проще по конструкции, дешевле, требуют меньших затрат и квалификации персонала при эксплуатации, обслуживании и ремонте. Простейшим устройством такого типа является дырчатый лист [6]. Однако он не обеспечивает достаточно равномерного распределения двухфазного потока по сечению аппарата. Более совершенным является двухступенчатый распределитель, представленный на рис. 2.

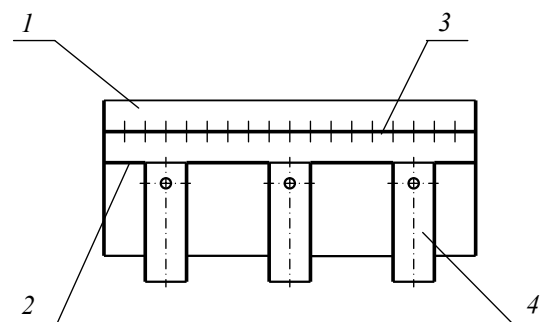


Рис. 2. Двухступенчатый распределитель: 1 – обечайка; 2 – нижняя тарелка; 3 – верхняя тарелка; 4 – барботажные патрубки

Исследования указанного распределителя [7] показали, что он обеспечивает гораздо более равномерное распределение легкой фазы по сечению аппарата (рис. 3). С учетом того, что в реакторах осуществляется распределение жидкой фазы, а также требуется поддержание ее в эмульгированном виде, конструкция двухступенчатого распределителя была модифицирована и получила наименование «контактно-распределительное устройство» [8]. Схема контактно-распределительного устройства изображена на рис. 4.

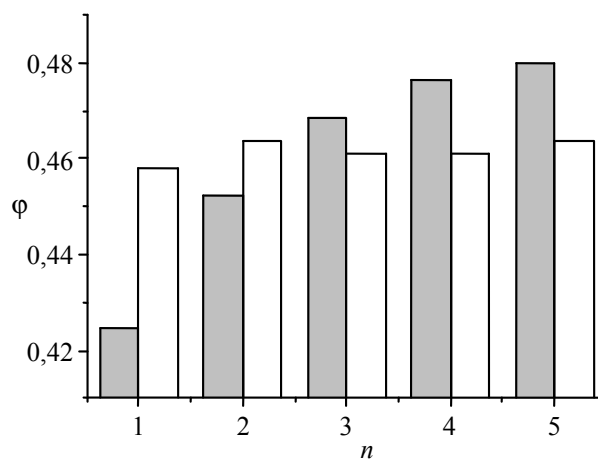


Рис. 3. Гистограммы газосодержаний  $\varphi$  для дырчатого листа (темный фон) и двухступенчатого распределителя (светлый фон):  $n$  – номер измерительной ячейки

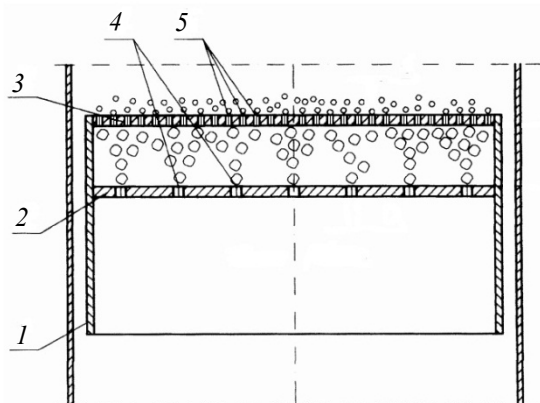


Рис. 4. Контактно-распределительное устройство [8]:  
1 – обечайка; 2 – нижняя пластина; 3 – верхняя пластина; 4, 5 – отверстия

Устройство монтируется внутри вертикального цилиндрического корпуса аппарата, в котором движется восходящий поток сплошной фазы – жидкости. Устройство состоит из обечайки 1 и установленных в ней нижней 2 и верхней 3 перфорированных пластин. Пластины 2 и 3 имеют отверстия 4 и 5 соответственно. Отверстия в пластинах размещены равномерно, причем суммарная площадь отверстий 5 в верхней пластине значительно больше суммарной площади отверстий 4 в нижней пластине. Расстояние между пластинами должно составлять до восьми диаметров отверстий 4.

Контактно-распределительное устройство работает следующим образом. Легкая фаза поступает внутрь обечайки 1 под нижнюю перфорированную пластину 2. Поскольку степень перфорации нижней пластины мала, то под ней даже при небольшом расходе легкой фазы образуется значительный по высоте слой этой фазы и обеспечивается равномерное поступление ее в отверстия 4. Легкая фаза в виде капель (жидкость) или пузырей (газ) истекает из отверстий 4 в пространство между пластинами. Ввиду того, что расстояние между пластинами небольшое, капли (пузыри) легкой фазы не имеют возможности значительно мигрировать в поперечном направлении. Поэтому даже при отсутствии слоя легкой фазы под верхней перфорированной пластиной эта фаза равномерно истекает через ее отверстия. При струйном истечении легкой фазы через отверстия 4 нижней пластины, последующем распаде струй на капли (пузыри) в пространстве между пластинами равномерность истечения легкой фазы через отверстия 5 верхней пластины сохраняется из-за ограниченной поперечной миграции фазы, как и при ее капельном (пузырьковом) истечении через отверстия 4.

Отверстия 4 и 5 выполняют значительного размера, что обеспечивает малую чувстви-

тельность их к загрязнениям и коррозионным воздействиям.

Тяжелая фаза при работе аппарата проходит через кольцевой зазор между стенками его корпуса и обечайки контактно-распределительного устройства. Создание слоя легкой фазы под нижней пластиной с последующим диспергированием обеспечивает обновление поверхности контакта и повышает эффективность взаимодействия.

Описанное контактно-распределительное устройство по сравнению с аналогами обеспечивает:

- повышенную равномерность распределения легкой фазы;
- расширение диапазона устойчивой работы;
- высокую надежность в работе;
- повышенную эффективность взаимодействия фаз.

Кроме того, вследствие образования значительного по высоте слоя легкой фазы под нижней пластиной даже при малых расходах этой фазы, не требуется точная горизонтальная установка пластин. Это значительно упрощает изготовление и монтаж контактно-распределительных устройств.

Конструкция каждой из секций реакторов опытно-промышленной установки производителем МЭЖК (рис. 5) предусматривала каскад из десяти контактно-распределительных устройств.

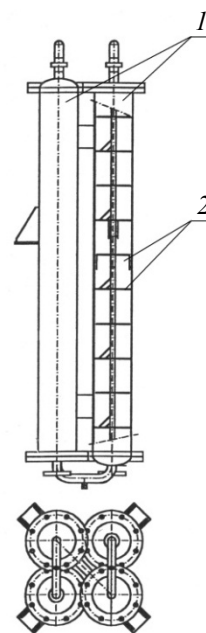


Рис. 5. Схема реактора:  
1 – секции; 2 – контактно-распределительные устройства

При проектировании контактно-распределительных устройств общая площадь отверстий нижних пластин была рассчитана таким образом, чтобы при прохождении легкой фазы через них обеспечивались межфазные напряжения,

достаточные для эффективного диспергирования. Шаг расположения контактно-распределительных устройств был выбран с учетом рекомендацией по проектированию пульсационных жидкостных экстракторов с дырчатыми тарелками [9]. Рабочее проектирование и изготовление реакторов было осуществлено фирмой Wiedemann-Polska. Монтаж и пусконаладка установки проводились на ОАО «Гродно-Азот». В ходе ее эксплуатации были получены МЭЖК, что позволило впервые в Беларуси наладить производство биодизельного топлива, соответствующего стандартам. Все реакторы опытно-промышленной установки, в конструкции которых использовались двухступенчатые контактно-распределительные устройства, обеспечивали стабильное проведение технологического процесса. Опыт эксплуатации показал, что работа реакторов без ухудшения качества производимых МЭЖК возможна в широком диапазоне нагрузок. После небольшой модернизации, не затрагивавшей реакторы, установка успешно эксплуатировалась при нагрузках, соответствующих производительности 5000 т/год (проектная производительность – 2000 т/год МЭЖК).

**Заключение.** Применение двухступенчатого контактно-распределительного устройства в опытно-промышленной установке производства МЭЖК доказало эффективность и надежность его работы. На основании этого использование устройства может быть рекомендовано в реакторах для взаимодействий жидкость – жидкость, жидкость – газ, в жидкофазных экстракторах, абсорберах.

### Литература

1. Холланд, Ф. А. Химические реакторы и смесители для жидкофазных процессов / Ф. А. Холланд, Ф. С. Чапман. – М.: Химия, 1974. – 208 с.
2. Левеншпиль, О. Инженерное оформление химических процессов / О. Левеншпиль. – М.: Химия, 1969. – 621 с.
3. Гельперин, Н. И. Структура потоков и эффективность колонных аппаратов химической промышленности / Н. И. Гельперин, В. Л. Пелбалк, А. Е. Костянян. – М.: Химия, 1977. – 261 с.
4. Sposob wytwarzania estru metylowego z oleju rzepakowego metoda ciagla: patent 206674 Rzeczpospolita Polska, Int. Cl. C07C67/03, C10L1/02 / A. Ostaniewicz, A. Sajkowski, O. A. Iwaszkiewicz, W. W. Simirskji, J. W. Grigorjew, D. G. Kallizuk; Wiedemann-Polska, SOO, PL; Zaklad Bialoruskiego Uniwersytetu anstwowego «Naukowo-Badawczy Instytut Zagadnien Fizykochemicznych», BY. – № 366817; zglosz. 01.04.2004; oglosz. 30.09.2010 // WUPRP. – 2010. – № 9. – S. 2325.
5. Instalacja do produkcji estru metylowego z oleju rzepakowego metoda ciagla: patent 198984 Rzeczpospolita Polska, Int. Cl. C07C67/03, C10L1/02 / A. Ostaniewicz, A. Sajkowski, O. A. Iwaszkiewicz, W. W. Simirskji, J. W. Grigorjew, D. G. Kallizuk; Wiedemann-Polska, SOO, PL. – № 366819; zglosz. 01.04.2004; oglosz. 29.08.2008 // WUPRP. – 2008. – № 8. – S. 2008.
6. Кутепов, А. М. Гидродинамика и теплообмен при парообразовании / А. М. Кутепов, Л. С. Стерман, Н. Г. Стюшин. – М.: Высш. шк., 1986. – 448 с.
7. Саевич, Н. П. Интенсификация теплообмена путем ввода острого пара в жидкость на экономайзерном участке вертикальных трубчатых аппаратов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Н. П. Саевич; Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2004. – 22 с.
8. Urzadzenie stykowo-rozdzielcze: patent 207341 Rzeczpospolita Polska, Int. Cl. F24J1/00 / A. Ostaniewicz, A. Sajkowski, O. A. Iwaszkiewicz, W. W. Simirskji, J. W. Grigorjew, D. G. Kallizuk; Wiedemann-Polska, SOO, PL; Zaklad Bialoruskiego Uniwersytetu Panstwowego «Naukowo-Badawczy Instytut Zagadnien Fizykochemicznych», BY. – № 366818; zglosz. 01.04.2004; oglosz. 31.12.2010 // WUPRP. – 2010. – № 12. – S. 3203.
9. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2 кн. / В. Г. Айнштейн [и др.]; под ред. В. Г. Айнштейна. – М.: Логос: Высш. шк., 2002. – Кн. 2. – 872 с.

Поступила 26.02.2012

УДК 541.12.01:66.071.7

Д. Г. Калишук, кандидат технических наук, доцент (БГТУ); А. Д. Воробьев, аспирант (БГТУ);  
Е. В. Махрова, магистрант (БГТУ); Н. Н. Гундилович, студент (БГТУ);  
Е. Ф. Полуянович, студент (БГТУ)

### РАСЧЕТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСИЯ АБСОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ NH<sub>3</sub> – ВОДА И SO<sub>2</sub> – ВОДА

Проведен анализ существующих справочных данных экспериментального характера и зависимостей для определения условий равновесия абсорбционно-десорбционных процессов в системах NH<sub>3</sub> – вода и SO<sub>2</sub> – вода. В результате обработки справочных данных получены расчетные зависимости для описания равновесия. Отклонение величин, полученных по приведенным зависимостям, от справочных не превышает 5,4%. Даны рекомендации по применению зависимостей в инженерных расчетах.

The analysis of existing reference data and the experimental nature of dependencies of the equilibrium conditions for the determination of absorption and desorption processes in the NH<sub>3</sub> – water and SO<sub>2</sub> – water systems was carried out. During reference data processing calculated dependences to the description of equilibrium were obtained. The deviation of the values obtained for the given dependences of the reference does not exceed 5,4%. Recommendations on the use of dependencies in engineering calculations are given.

**Введение.** Одним из важнейших этапов технологического проектирования абсорбционных и десорбционных установок является определение условий равновесия между газовой и жидкой фазами. Состав газовой и жидкой фаз в таком случае принято выражать через взаимосвязанные концентрации абсорбируемого или десорбируемого компонента (в дальнейшем – абсорбата). Конкретные значения концентраций абсорбата в условиях равновесия зависят от его природы, природы жидкого поглотителя (абсорбента), температуры и давления. Наиболее простой зависимостью, описывающей составы фаз в условиях равновесия при абсорбции (десорбции), является уравнение закона Генри. Однако для хорошо растворимых газов равновесные составы могут быть рассчитаны с достаточной точностью при применении закона Генри лишь при ничтожных содержаниях этих газов в разделяемых смесях, т. е. при образовании сильно разбавленных растворов [1].

Для определения равновесных составов фаз при абсорбции (десорбции) хорошо растворимых газов чаще всего используют справочные данные, полученные экспериментальным путем. Данные такого рода, как правило, представлены в табличном виде. Состав газовой фазы при этом обычно выражен значениями парциальных давлений абсорбата, а жидкой – значениями его массовой доли в абсорбенте при различных температурах. При практических расчетах, в том числе и применении вычислительной техники, такими данными пользоваться неудобно. В ходе вычислений, необходимых для построения линии равновесия абсорбера (десорбера), приходится многократно использовать двойную интерполяцию: по составу фазы и по температуре.

К абсорбатам, охарактеризованным выше, относятся NH<sub>3</sub> и SO<sub>2</sub> в случаях их взаимодейст-

вия с собственными водными растворами. Абсорбция NH<sub>3</sub> является очень распространенной стадией проведения различных технологических процессов. Для абсорбции SO<sub>2</sub> в основном применяются хемосорбенты, представляющие водные растворы. Поэтому и для расчетов абсорберов для поглощения SO<sub>2</sub> важно адекватное описание условия равновесия в системе SO<sub>2</sub> – вода.

**Основная часть.** Значение равновесных составов для системы NH<sub>3</sub> – вода были установлены экспериментально в начале XX в. Т. Шервуд в 1925 г. осуществил критический обзор экспериментальных данных, выделив из них наиболее достоверные [2]. Эти данные занесены в фундаментальные справочники [3–6]. Также Шервуд получил для системы NH<sub>3</sub> – вода эмпирическое уравнение [2]:

$$S = Kp^n + 1,27t - 83, \quad (1)$$

где  $S$  – масса NH<sub>3</sub>, растворенного в условиях равновесия в 1000 кг воды, кг;  $K$  и  $n$  – коэффициенты;  $p$  – парциальное давление NH<sub>3</sub> над раствором, мм рт. ст.;  $t$  – температура, °С.

Значения коэффициентов  $K$  и  $n$  изменяются в пределах от 0,4 до 1,2 и от 0,5 до 0,8 соответственно в зависимости от температуры и представлены для диапазона температур от 0 до 60°С. Расчеты по уравнению (1) показали, что удовлетворительная сходимость расчетных данных с экспериментальными достигается лишь при 40°С. В иных случаях относительное отклонение расчетных величин от экспериментальных достигает 15% и более. При расчетах сложно адекватно подобрать коэффициенты  $K$  и  $n$ .

Ковальке, Хоуген и Ватсон [2] на основе термодинамических данных получили уравнение

$$\lg \frac{p}{m} = 7,58 - \frac{1924}{T}, \quad (2)$$

где  $m$  – количество  $\text{NH}_3$ , растворенного в 1 кг воды, моль;  $T$  – температура (термодинамическая), К.

Уравнение (2) дает удовлетворительные результаты при температуре, близкой к  $25^\circ\text{C}$ , и при относительной массовой доле  $\text{NH}_3$  в растворе не более 0,068 кг/кг [2].

На основании данных Шервуда по равновесию системы  $\text{NH}_3$  – вода Дэвисом построены номограммы [2]. Точность определения равновесных данных по номограммам примерно равна точности величин, получаемых по формуле (1).

Нами была осуществлена попытка получения более точных эмпирических формул для описания равновесия системы  $\text{NH}_3$  – вода. При обработке справочных данных выявлено, что с целью минимизации погрешности следует использовать два уравнения: первое – для значений массовой доли  $\text{NH}_3$  в водном растворе  $x_a \leq 0,2$  кг  $\text{NH}_3$ /кг раствора:

$$\bar{x}_a = [8830,79 - 3389,72 \ln T + 228,226 p_a^* + 3,25758(\ln T)^2 + 1,7643(\ln p_a^*)^2 - 44,63071 \ln T \cdot \ln p_a^*] \cdot 10^{-4}; \quad (3)$$

второе – для массовой доли  $\text{NH}_3$  в водном растворе от 0,2 до 0,5 кг  $\text{NH}_3$ /кг раствора:

$$\bar{x}_a = [8691,33 - 1602,25 \ln T + 5,714(\ln p_a^*)^2] \cdot 10^{-5}, \quad (4)$$

где  $p_a^*$  – парциальное давление  $\text{NH}_3$  над раствором в условиях равновесия, Па.

С использованием зависимостей (3) и (4) нами проведены расчеты для всех значений равновесных парциальных давлений  $\text{NH}_3$  над его водными растворами, представленными в справочнике [4]. Сравнение справочных и рассчитанных величин приведено в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Данные по равновесию системы  $\text{NH}_3$  – вода при  $t = 19,9^\circ\text{C}$ 

Парциальное давление $\text{NH}_3$ $p_a^*$ , Па	Относительная массовая доля $\text{NH}_3$ в водном растворе $x_a$ , кг $\text{NH}_3$ /кг воды	
	по справочнику [4]	расчет по (3) и (4)
3 653,03	0,0418	0,0418
6 106,16	0,0650	0,0656
6 132,83	0,0655	0,0658
7 492,72	0,0772	0,0777
10 745,78	0,1015	0,1026
11 505,72	0,1075	0,1078
22 144,85	0,1664	0,1664
28 744,30	0,1940	0,1939
40 316,68	0,2337	0,2330

Относительное отклонение расчетных величин от справочных в целом не превышает 5%, а при  $x_a > 0,1$  кг  $\text{NH}_3$ /кг раствора – 1,5%.

При этом среднеквадратичное отклонение составляет 0,3%.

Значения равновесных составов фаз для системы  $\text{SO}_2$  – вода, представленные в фундаментальных справочниках [2–4, 6, 7], получены и обобщены исследователями в 20–50-х гг. прошлого века. Наиболее подробно в табличном виде они даны и проанализированы в справочнике [7]. Известные расчетные зависимости для описания равновесия системы  $\text{SO}_2$  – вода мало пригодны для инженерных расчетов абсорбционно-десорбционных процессов. При обработке справочных значений из [4] и [7] нами получено следующее уравнение:

$$\bar{X}_{\text{SO}_2} = [(-3,63 \cdot 10^{-9} t^2 + 3,199 \cdot 10^{-7} t - 8,149 \cdot 10^{-6}) p_{\text{SO}_2}^* + 6,594 \cdot 10^{-4} t^2 - 7,164 \cdot 10^{-2} t + 2,399] p_{\text{SO}_2}^* \cdot 10^{-6}, \quad (5)$$

где  $\bar{X}_{\text{SO}_2}$  – относительная массовая доля  $\text{SO}_2$  в водном растворе, кг  $\text{SO}_2$ /кг воды;  $p_{\text{SO}_2}^*$  – парциальное давление  $\text{SO}_2$  над его водным раствором в условиях равновесия, Па.

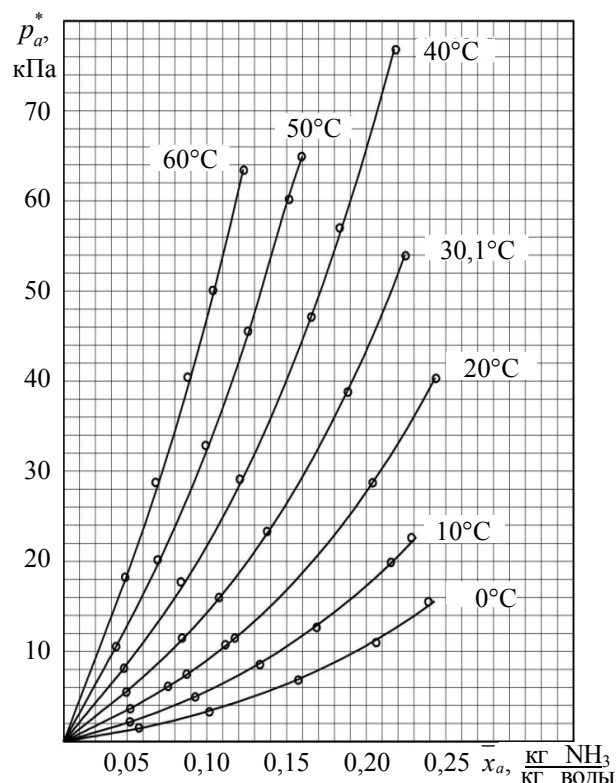


Рис. 1. Парциальное давление  $\text{NH}_3$  над его водными растворами в условиях равновесия при различных температурах: — расчетные величины по уравнениям (3) и (4); ○ – справочные данные [4]

Сравнение расчетных и справочных величин, описывающих равновесие системы  $\text{SO}_2$  – вода приведено в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2  
Данные по равновесию системы  
SO<sub>2</sub> – вода при t = 20°C

Парциальное давление SO <sub>2</sub> p <sub>SO<sub>2</sub></sub> , Па	Относительная массовая доля SO <sub>2</sub> в водном растворе $\bar{X}_{SO_2}$ , кг SO <sub>2</sub> /кг воды	
	по данным [4, 7]	расчет по (5)
3 865,7	0,00497	0,004722
7 864,7	0,0099	0,009510
11 997,0	0,01477	0,014353
16 395,9	0,01902	0,019393
20 928,1	0,02438	0,024460
25 460,3	0,02912	0,029400
30 259,1	0,03381	0,034491
45 055,4	0,04761	0,049293
54 786,3	0,0566	0,058289
64 783,8	0,06542	0,066920
74 914,6	0,07407	0,075035

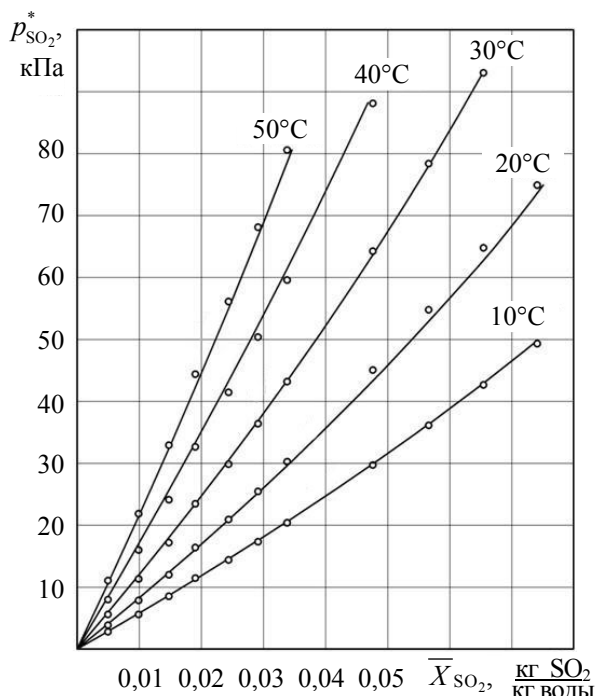


Рис. 2. Парциальное давление SO<sub>2</sub> над его водными растворами в условиях равновесия при различных температурах: — расчетные величины по уравнению (5) ○ – справочные данные [4, 7]

Максимально относительное отклонение расчетных значений от справочных отмечено в области  $\bar{X}_{SO_2} < 0,02$  кг SO<sub>2</sub>/кг воды. Оно составляет до 5,4%. Среднеквадратичное отклонение расчетных величин от справочных для всего массива данных равно 1,4%.

**Заключение.** Зависимости (3)–(5) для описания равновесия абсорбционно-десорбционных процессов в системах NH<sub>3</sub> – вода и SO<sub>2</sub> – вода существенно снижают трудоемкость расчетов по сравнению с применением данных в виде таблиц и номограмм. Кроме того, они адаптированы к современной системе единиц физических величин СИ. Формулы (3) и (4) дают значительно большую точность результатов, чем формулы (1) и (2), а также известные номограммы. Вследствие вышеизложенного зависимости (3)–(5) рекомендуются для инженерных расчетов абсорбционно-десорбционных процессов в системах NH<sub>3</sub> – вода и SO<sub>2</sub> – вода.

#### Литература

1. Рамм, В. М. Абсорбция газов / В. М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
2. Мельник, Б. Д. Инженерный справочник по технологии неорганических веществ: Графики и номограммы / Б. Д. Мельник. – М.: Химия, 1975. – 544 с.
3. Перри, Дж. Справочник инженера-химика / Дж. Перри; пер. с англ. – Л.: Химия, 1969. – Т. 1. – 640 с.
4. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / под ред. С. А. Симоновой. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 998 с.
5. Справочник азотчика / под ред. Е. Я. Мельникова. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
6. Справочник химика / под ред. Б. П. Никольского. – М.: Химия, 1966. – Т. 3. – 1072 с.
7. Справочник сернокислотчика / под ред. К. М. Малина. – М.: Химия, 1971. – 744 с.

Поступила 09.03.2012

УДК 620.9:657.471

С. В. Здитовецкая, ассистент (БГТУ);

В. И. Володин, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ)

### ВЛИЯНИЕ ПОТЕРЬ ДАВЛЕНИЯ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПАРОКОМПРЕССИОННЫХ ТРАНСФОРМАТОРОВ ТЕПЛА

Исследовано влияние потерь давления в элементах оборудования со стороны хладагента на энергетические характеристики трансформатора тепла. Получены результаты параметров цикла с различными хладагентами. Выявлено, что необратимые потери отрицательно влияют на режимные параметры и их необходимо учитывать при проектировании и выборе оборудования для трансформаторов тепла.

It is investigated how pressure losses in the equipment elements from the refrigerant sight influence on the energy characteristics of the heat transformer. The results of cycle parameters with different refrigerants use are received. It is revealed that the irreversible loss cause negative impact on the regime parameters and should be considered in the design and selection of equipment for the heat transformers.

**Введение.** Трансформатор тепла представляет собой сложную техническую систему. Критерием его возможного использования является энергетическая эффективность, на которую влияет работа как основного оборудования, так и элементов, связывающих его в одно устройство. Роль этих элементов часто в расчетных методах не принимается во внимание. Обычно вопрос решается на эмпирическом уровне.

Имеющиеся рекомендации [1, 2] по предельным потерям давления со стороны хладагента в испарителе и конденсаторе трансформатора тепла не являются достаточным условием для проектирования оптимального устройства, так как не учитывается влияние конкретных условий эксплуатации.

В отличие от известных публикаций [1–3], в данной работе проведено численное исследование количественного влияния потерь давления в элементах оборудования контура, обусловленных трением и местными сопротивлениями, на энергетические характеристики трансформатора тепла.

**Объект и метод исследования.** Исследуется холодильно-нагревательная установка, которая применяется для охлаждения парного молока с последующим использованием теплоты на технологические нужды. Схема представлена на рис. 1.

Установка работает в нестационарном режиме, который определяется работой испарителя. Аппарат выполнен в виде непроточного теплообменника объемного типа. В испаритель загружается охлаждаемое молоко объемом 1000 л с начальной температурой 35°C. Для интенсификации процесса молоко перемешивается мешалкой. Теплота, отводимая от молока, в конденсаторе используется для нагрева воды, применяемой на технологические нужды.

В исследуемой установке конденсатор представляет собой однозаходный змеевиковый теплообменник с вытеснителем. Труба змееви-

ка (18×1,5 мм) выполнена из стали, диаметр змеевика составляет 0,242 м, число витков – 40, относительный шаг – 1,1. Схема течения сред в конденсаторе противоточно-перекрестная. Температура конденсации поддерживалась на уровне 50°C. Температура воды на входе в конденсатор составляла 5°C. При работе установки должно выполняться предельное требование по времени охлаждения молока – не более 3 ч до температуры 4°C. В качестве рабочего вещества использовался хладагент R22.

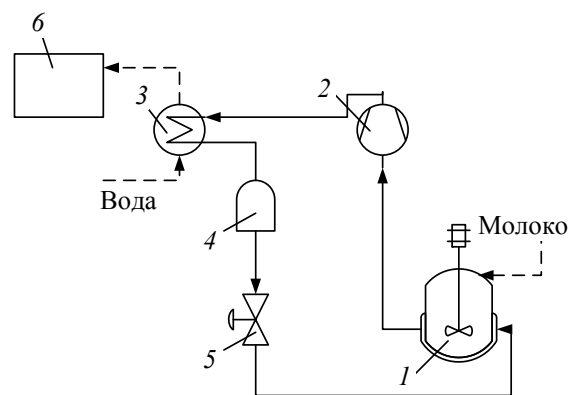


Рис. 1. Холодильно-нагревательная установка:  
1 – испаритель; 2 – компрессор; 3 – конденсатор;  
4 – ресивер; 5 – терморегулирующий вентиль;  
6 – бак-аккумулятор

В настоящей работе анализ проводился с помощью комплексного метода расчета пароконденсационных трансформаторов тепла. Данный метод включает в себя совместный расчет параметров цикла и теплообменников контура с учетом необратимых потерь в контуре. Метод анализа реализован в виде пакета прикладных программ на языке Фортран [4, 5].

**Результаты вычислительного эксперимента.** Исследовано влияние потерь давления со стороны хладагента, обусловленных трением и местными сопротивлениями, на эффектив-



ность установки. На  $ph$ -диаграммах (рис. 2, 3) приведены параметры термодинамических циклов, соответствующие начальному и конечному режимам работы установки с характерным временем 30 и 130 мин.

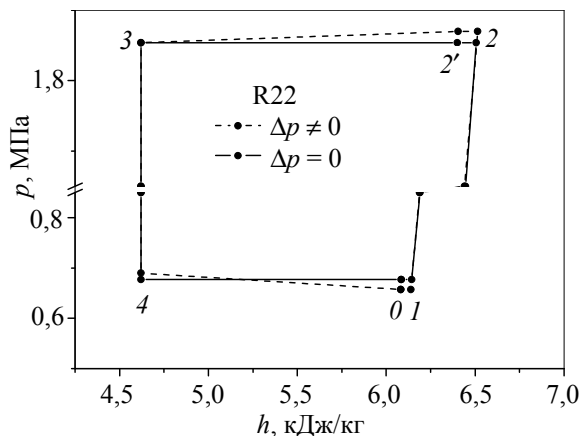


Рис. 2. Параметры цикла в начале работы установки (через 30 мин):  
1–2(2′) – необратимое (обратимое) сжатие в компрессоре; 2–3 – отвод тепла в конденсаторе;  
3–4 – дросселирование; 4–0–1 – кипение и перегрев в испарителе

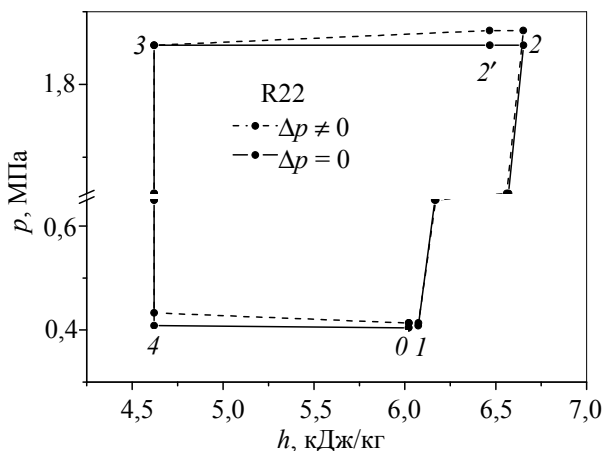


Рис. 3. Параметры цикла в конце работы установки (через 130 мин). Обозначения те же

Из сравнения циклов видно, что по мере увеличения времени работы установки давление в испарителе уменьшается, в то время как в конденсаторе оно остается практически постоянным. Это приводит к росту степени сжатия в компрессоре  $\sigma = p_2 / p_1$ , которая для рассматриваемых случаев увеличилась с 3,07 до 4,47. Затрачиваемая удельная работа на привод компрессора возросла в 1,5 раза. Следствием этого является уменьшение холодо- и теплопроизводительности для любого фиксированного режима.

На рис. 4 показано изменение холодопроизводительности установки. Потери давления снижают холодопроизводительность в среднем

на 5%. Здесь также указаны два режима работы установки, соответствующие 30 и 130 мин. Для них приведено значение мощности, потребляемой компрессором, и значение холодильного коэффициента. Видно, что потери давления приводят к снижению холодильного коэффициента в 1,02 раз. Уменьшение холодопроизводительности приводит к снижению мощности на привод компрессора, но при этом потери давления практически не влияют на ее изменение.

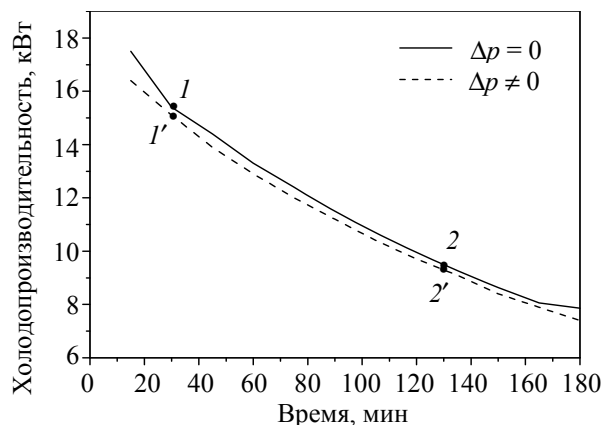


Рис. 4. Изменение холодопроизводительности установки от потерь давления:

$$1 - N_{эл} = 6,28 \text{ кВт}, \varepsilon = 2,5 \text{ (при } \Delta p = 0);$$

$$1' - N_{эл} = 6,19 \text{ кВт}, \varepsilon = 2,43 \text{ (при } \Delta p \neq 0);$$

$$2 - N_{эл} = 5,47 \text{ кВт}, \varepsilon = 1,74 \text{ (при } \Delta p = 0);$$

$$2' - N_{эл} = 5,43 \text{ кВт}, \varepsilon = 1,67 \text{ (при } \Delta p \neq 0)$$

С течением времени охлаждения снижается температура молока (рис. 5). При наличии потерь давления она имеет более низкое значение, что соответствует данным, представленным на рис. 4.

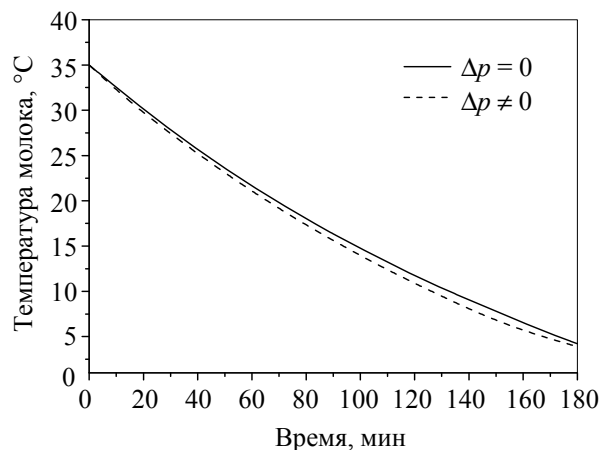


Рис. 5. Изменение температуры молока от потерь давления

Изменение теплопроизводительности установки имеет характер, аналогичный представленному на рис. 4 для холодопроизводительности.

Потери давления приводят к снижению теплопроизводительности на 3,5–5,0%.

В качестве альтернативных рабочих веществ для холодильно-нагревательной установки рассматривались хладагенты R134a и R134a-R152a (80% R134a и 20% R152a). Термодинамические циклы для данных хладагентов представлены на рис. 6, 7.

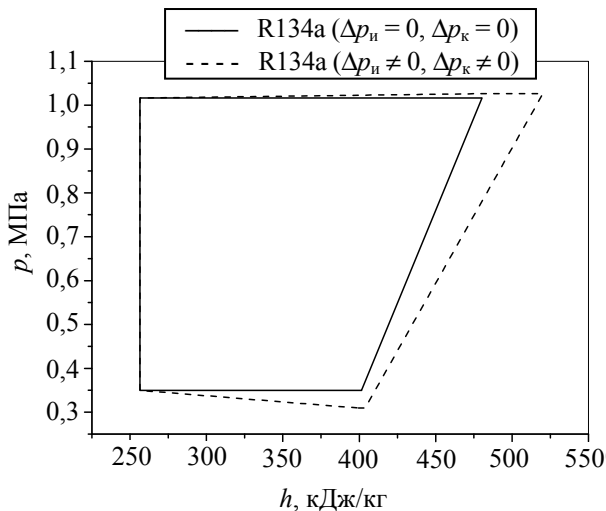


Рис. 6. Параметры цикла хладагента R134a

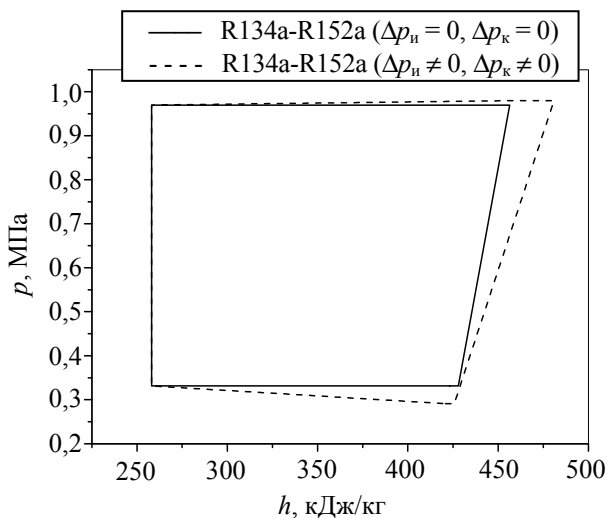


Рис. 7. Параметры цикла хладагента R134a-R152a

При наличии потерь давления реальные циклы данных рабочих веществ существенно отличаются от идеальных, по сравнению с циклами для хладагента R22 (рис. 2, 3). Наблюдается заметное падение давления на входе в компрессор и увеличение удельной работы. Удельная работа, затрачиваемая на сжатие хладагента, возрастает в ~1,5 раза. Это обусловлено свойствами данных хладагентов, в частности меньшим значением плотности.

**Закключение.** Таким образом, потери давления приводят к росту потребления энергии на привод компрессора и снижению энергетической эффективности установки.

Следовательно, их необходимо учитывать при проектировании и выборе оборудования для трансформаторов тепла. Уменьшение потерь давления со стороны хладагента в испарителе и конденсаторе для рассмотренного режима работы может повысить эффективность устройства до 5%.

### Литература

1. Теплообменные аппараты холодильных установок / Г. Н. Данилова [и др.]; под общ. ред. Г. Н. Даниловой. – Л.: Машиностроение, 1986. – 302 с.
2. Гопин, С. Р. Воздушные конденсаторы малых холодильных машин / С. Р. Гопин, В. М. Шавра. – М.: Агропромиздат, 1987. – 149 с.
3. Шавра, В. М. Основы холодильной техники и технологии пищевых отраслей промышленности / В. М. Шавра. – М.: Делипринт, 2002. – 126 с.
4. Володин, В. И. Комплексный подход к расчету параметров компрессионной холодильной машины / В. И. Володин // Холодильная техника. – 1998. – № 2. – С. 8–10.
5. Здитовецкая, С. В. Пакет прикладных программ для комплексного анализа компрессионных тепловых насосов / С. В. Здитовецкая, В. И. Володин // Энергетика (Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ). – 2009. – № 5. – С. 85–90.

Поступила 01.03.2012

УДК 621.577

С. О. Филатов, аспирант (БГТУ);

В. И. Володин, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ)

### ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ РАБОТЫ УТИЛИЗАТОРА ТЕПЛОТЫ ГРУНТА С ТЕПЛОПРИЕМНИКОМ

Разработана математическая модель совместной работы утилизатора теплоты грунта в виде вертикального грунтового теплообменника с теплоприемником – испарителем теплового насоса. Конструкция испарителя – кожухотрубчатый теплообменник с сегментными перегородками с кипением в U-образных трубах. Конструкция грунтового теплообменника представляет собой две U-образные трубы, расположенные в вертикальной скважине. С помощью модели определяется влияние на работу системы изменения температуры грунта, кратности циркуляции в испарителе, теплопроводности заполнителя скважины грунтового теплообменника.

The numerical model of the joint work of borehole heat exchanger and evaporator of the heat pump is developed. The design of the evaporator is shelltube heat exchanger with segmental baffles with a boiling in the U-shaped tubes. The design of ground heat exchanger is heat exchanger with two U-shaped tubes, which are arranged in a vertical borehole. The effect on the system temperature of soil, the multiplicity of circulation in the evaporator heat exchanger, the filler of borehole is modeled by the developed model.

**Введение.** Развитие использования нетрадиционных возобновляемых источников энергии как перспективного направления в энергосбережении включает в себя технологию утилизации низкопотенциальной теплоты верхних слоев грунта.

Несмотря на многолетний опыт эксплуатации данных установок в высокоразвитых странах, отсутствует достаточно надежный метод их проектирования, что препятствует расширению использования тепловых насосов в Республике Беларусь.

Главным недостатком математических моделей, на которых основываются современные методы проектирования тепловых насосов для утилизации низкопотенциальной теплоты грунта, является упрощенное рассмотрение одного из элементов системы: грунтового теплообменника (ГТО) либо теплового насоса (ТН), что вызывает сомнения в достоверности получаемых расчетных данных.

Решением этой проблемы может служить разработка комплексной математической модели данных систем, которая учитывает совместную работу ГТО, контура теплового насоса и потребителя тепловой энергии и с использованием которой можно будет проводить проектирование, оптимизацию и оценку эффективности систем теплоснабжения на основе использования низкопотенциальной теплоты грунта.

**Описание объекта исследования.** Объектом математического моделирования является система, состоящая из испарителя теплового насоса и нескольких ГТО. Испаритель представляет собой кожухотрубчатый теплообменник с сегментными перегородками с кипением в горизонтальных U-образных трубах. Теплота, отведенная в ГТО от грунта, передается про-

межуточным теплоносителем в испарителе к кипящему хладагенту R134a. В качестве теплоносителя используется водный раствор этиленгликоля. Система представлена на рис. 1.

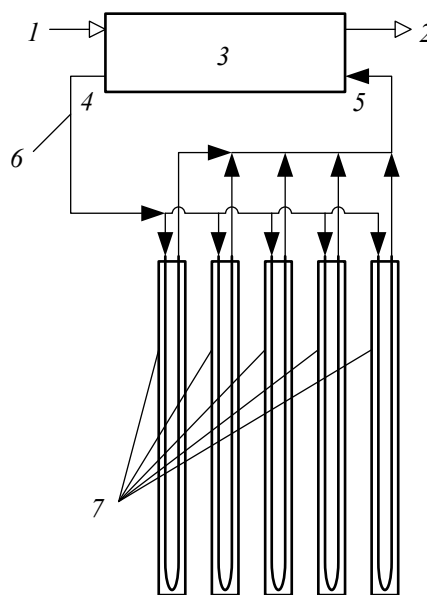


Рис. 1. Схема исследуемой системы:  
1 – вход хладагента; 2 – выход хладагента;  
3 – испаритель теплового насоса; 4 – выход теплоносителя из испарителя; 5 – вход теплоносителя в испаритель; 6 – контур теплоносителя; 7 – грунтовые теплообменники

**Математическое описание работы ГТО.** В данной работе в качестве базовой конструкции использовался ГТО, состоящий из двух полиэтиленовых U-образных труб диаметром 32×3 мм, размещенных в скважине. Количество теплообменников равно пяти, диаметр скважины составляет 120 мм. Пространство между

скважиной и трубами теплообменника для улучшения термического контакта труб с грунтом заполнялось теплопроводной суспензией на основе бентонита и цемента [1]. Поперечное сечение теплообменника представлено на рис. 2.

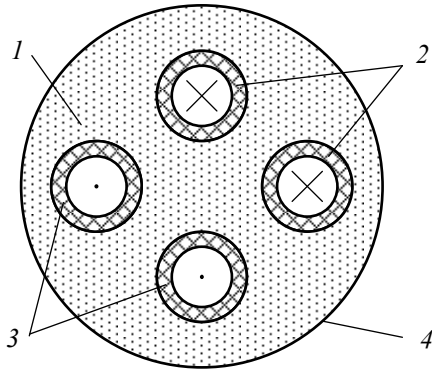


Рис. 2. Поперечное сечение грунтового теплообменника:  
1 – наполнитель скважины;  
2 – нисходящие трубы; 3 – восходящие трубы; 4 – стенка скважины

Исходя из того, что большая часть грунтового теплообменника располагается ниже границы сезонных колебаний температуры грунта, т. е. в области, где температура грунта изменяется по глубине незначительно, в данной работе принимается допущение о том, что температура стенки скважины постоянна по глубине. В этом случае для математического описания квазистационарного процесса теплопереноса в ГТО использовалось общее решение Эскилсона и Клаессона [2], которое было модифицировано для граничного условия 1-го рода на стенке скважины и согласно которому температура теплоносителя на выходе из ГТО равна:

$$t' = \frac{\cosh(\gamma L_{Bor}) - \sinh(\gamma L_{Bor}) \left( \delta - \frac{\beta_{12}}{\gamma} \right)}{\cosh(\gamma L_{Bor}) + \sinh(\gamma L_{Bor}) \left( \delta - \frac{\beta_{12}}{\gamma} \right)} t'' + \frac{(\beta_2 + \beta_1) \sinh(\gamma L_{Bor})}{\gamma \cosh(\gamma L_{Bor}) + (\gamma \delta - \beta_{12}) \sinh(\gamma L_{Bor})} t_{soil}, \quad (1)$$

где  $L_{Bor}$  – глубина скважины ГТО, м;  $t''$  – температура теплоносителя на входе в ГТО, °С;  $t_{soil}$  – средняя температура стенки скважины (температура прилегающего грунта), °С.

В уравнение (1) входят следующие коэффициенты:

$$\beta_1 = \beta_2 = \frac{1}{R_1^\Delta G_1 c}, \quad (2)$$

$$\beta_{12} = \frac{1}{R_{12}^\Delta G_1 c}, \quad (3)$$

$$\gamma = \sqrt{\beta_1^2 + 2\beta_{12}\beta_1}, \quad (4)$$

$$\delta = \frac{1}{\gamma}(\beta_{12} + \beta_1), \quad (5)$$

где  $R_1^\Delta$ ,  $R_{12}^\Delta$  – сопротивление теплопередаче между потоком теплоносителя и стенкой скважины, между восходящим и нисходящим потоками теплоносителя соответственно, м · К/Вт;  $G_1$  – массовый расход теплоносителя, кг/с;  $c$  – теплоемкость теплоносителя, Дж/(кг · К).

**Расчет теплоотдачи.** Коэффициент теплоотдачи при кипении движущегося хладагента внутри труб испарителя для области паросодержания от 0 до 1 определялся по принципу суперпозиции макро- и микроконвективного коэффициента теплоотдачи по методике, представленной в [3]. В этом случае коэффициент теплоотдачи равен:

$$\alpha_2(x) = \sqrt[3]{\alpha(x)_k^3 + \alpha(x)_B^3}, \quad (6)$$

где  $\alpha(x)_k$  – коэффициент теплоотдачи макроконвекцией, Вт/(м<sup>2</sup> · К);  $\alpha(x)_B$  – коэффициент теплоотдачи микроконвекцией, Вт/(м<sup>2</sup> · К);  $x$  – массовое расходное паросодержание.

Корреляции для составляющих уравнения (6) имеют вид

$$\alpha(x)_k = \alpha_{LO} \left\{ (1-x)^{0,01} A^{-2,2} + x^{0,01} B^{-2} \right\}^{-0,5}, \quad (7)$$

$$A = (1-x) + 1,2x^{0,4} \left( \frac{\rho'}{\rho''} \right)^{0,37}, \quad (8)$$

$$B = \frac{\alpha_{GO}}{\alpha_{LO}} \left( 1 + 8 \cdot (1-x)^{0,7} \left( \frac{\rho'}{\rho''} \right)^{0,67} \right), \quad (9)$$

$$\frac{\alpha(x)_B}{\alpha_0} = C_F \left( \frac{q}{q_0} \right)^{n(p^*)} F_{p^*} F_d F_W F_{m,x}, \quad (10)$$

где  $\alpha_{LO}$  – коэффициент теплоотдачи при паросодержании, равном 1, Вт/(м<sup>2</sup> · К);  $\rho'$ ,  $\rho''$  – плотность потока пара и жидкости соответственно, кг/м<sup>3</sup>;  $\alpha_{GO}$  – коэффициент теплоотдачи при паросодержании, равном 0, Вт/(м<sup>2</sup> · К);  $\alpha_0$  – нормируемый коэффициент теплоотдачи (для R134a – 3500 Вт/(м<sup>2</sup> · К));  $C_F$  – коэффициент, учитывающий свойства хладагента;  $q$  – плотность теплового потока, Вт/м<sup>2</sup>;  $q_0$  – нормируемая плотность теплового потока (для R134a – 20 000 Вт/м<sup>2</sup>);  $n(p^*)$  – поправка на относительное давление и режим течения хладагента;  $F_{p^*}$  –

поправка на относительное давление;  $F_d$  – поправка на диаметр трубы;  $F_w$  – поправка на шероховатость труб;  $F_{m,x}$  – поправка на плотность массового потока  $m$  и паросодержание.

Замыкающие соотношения системы уравнений справедливы для горизонтальных труб и согласно [3] имеют максимальное отклонение от экспериментальных данных до 30%.

Средний коэффициент теплоотдачи в межтрубном пространстве кожухотрубчатого теплообменника с сегментными перегородками рассчитывается по методике работы [3] с учетом схемы течения рабочих сред и перетечек теплоносителя.

**Метод совместного решения.** Система уравнений (1)–(10) дополняется зависимостями, связывающими работу испарителя и ГТО:

$$Q = F\alpha_1(t_{1cp} - t_{w1}), \quad (11)$$

$$Q = G_1c(t' - t''), \quad (12)$$

$$G_2r dx = \frac{(t_{w1} - t_s)dF}{\frac{d_{нар}}{\alpha_2(x)d_{вн}} + \frac{d_{нар}}{2\lambda_w} \ln \frac{d_{нар}}{d_{вн}}}, \quad (13)$$

$$Q = G_2r(x' - x''), \quad (14)$$

где  $Q$  – тепловой поток, Вт;  $F$  – площадь наружной поверхности труб испарителя, м<sup>2</sup>;  $\alpha_1$  – средний коэффициент теплоотдачи теплоносителя в межтрубном пространстве испарителя, Вт/(м<sup>2</sup> · К);  $t_{1cp}$  – средняя температура теплоносителя, °С;  $t_{w1}$  – средняя температура наружной стенки труб испарителя, °С;  $G_1$  – массовый расход хладагента, кг/с;  $r$  – теплота кипения, Дж/кг;  $t_s$  – температура кипения хладагента, °С;  $d_{нар}$  – наружный диаметр труб испарителя, м;  $\alpha_2(x)$  – локальный коэффициент теплоотдачи при кипении, Вт/(м<sup>2</sup> · К);  $d_{вн}$  – внутренний диаметр труб испарителя, м;  $\lambda_w$  – теплопроводность материала труб испарителя, Вт/(м · К);  $x'$  – паросодержание хладагента на входе в испаритель;  $x''$  – паросодержание хладагента на выходе из испарителя.

В качестве граничного условия принимается средняя температура наружной стенки труб испарителя, а также задается паросодержание хладагента на входе в трубы и его расход. Паросодержание хладагента на выходе из испарителя находится путем решения дифференциального уравнения (13) методом конечных разностей по явной схеме. Форма записи уравнения для изменения паросодержания хладагента в конечных разностях следующая:

$$G_2r(x_i - x_{i-1}) = \frac{(t_{w1} - t_s)n\pi d_{вн}\Delta z}{\frac{d_{нар}}{\alpha_2(x_{i-1})d_{вн}} + \frac{d_{нар}}{2\lambda_w} \ln \frac{d_{нар}}{d_{вн}}}, \quad (15)$$

где  $i$  – номер узла конечно-разностной сетки;  $n$  – количество труб испарителя по одному ходу хладагента;  $\Delta z$  – шаг по длине труб, м.

Решение системы уравнений (1)–(14) не может быть получено аналитически. В данном исследовании система решается численно методом Гаусса – Ньютона, реализованном в системе MatLab в виде функции `fsolve` [4].

Исходными данными при решении задачи были температура кипения хладагента, температура стенки скважины, соответствующая температуре прилегающего грунта, массовые расходы хладагента и теплоносителя, паросодержание хладагента на входе в испаритель.

#### Результаты численного эксперимента.

С использованием разработанной математической модели для исследуемого объекта был произведен ряд численных экспериментов.

В расчетах принимались температура кипения хладагента с учетом температурного напора в испарителе 3–6°С, массовый расход хладагента 0,08 кг/с. Паросодержание на входе в испаритель 0,15. Теплопроводность заполнителя скважины принималась равной 2,3 Вт/(м · К), что входило в диапазон возможных ее значений по данным работы [1].

Характерной особенностью работы теплового насоса для утилизации низкопотенциальной теплоты грунта, установленной ранее в работах [5–7], является постепенное падение температуры стенки скважины ГТО, обусловленное отводом теплоты от прилегающего массива грунта, что влияет на параметры работы системы, в первую очередь это приводит к уменьшению теплового потока.

Согласно работе [2], температура грунта ниже сезонных температурных колебаний соответствует средней годовой температуре поверхности грунта, которая для Республики Беларусь, согласно [8], в зависимости от местности составляет 6–8°С. В расчетах данная температура соответствует температуре стенки скважины в начале отопительного периода.

На рис. 3 представлены изменения паросодержания хладагента на выходе из испарителя и теплового потока испарителя в зависимости от температуры стенки скважины. При снижении ее температуры от 8 до 2°С тепловой поток уменьшается примерно на 63%.

Как видно из рис. 3, с уменьшением температуры грунта заметно падает тепловой поток и паросодержание хладагента на выходе из испарителя, что может быть компенсировано снижением температуры кипения хладагента.

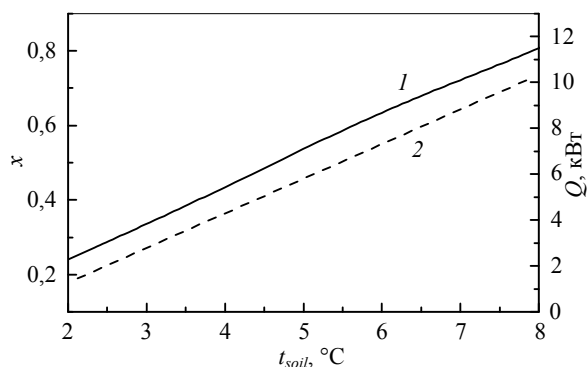


Рис. 3. Изменение паросодержания и теплового потока в зависимости от температуры грунта при  $t_s = 0^\circ\text{C}$ ;  $m = 79,6 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ :

1 – паросодержание на выходе из испарителя;  
2 – тепловой поток

На рис. 4 показано изменение температуры кипения хладагента и соответствующего давления насыщения от температуры грунта. Такое распределение параметров позволяет поддерживать постоянный тепловой поток испарителя.

Получено, что локальный коэффициент теплоотдачи при кипении и паросодержание изменяются неравномерно по длине труб (рис. 5). Основной вклад вносит микроконвекция.

Это связано как с зависимостью коэффициента теплоотдачи от паросодержания, так и от режима течения, который изменялся по длине трубы. Так, при паросодержаниях в области 0,15–0,6 и 0,8–1,0 наблюдался волновой режим течения, а при паросодержании 0,6–0,8 – кольцевой.

Параметры работы исследуемой системы существенно зависят от свойств используемых материалов. Теплопроводность материала заполнителя скважины определяет термическое сопротивление скважины, что сказывается на работе системы в целом. Теплопроводность применяемых в качестве заполнителей скважины бентонито-цементных суспензий по данным работы [1] в зависимости от состава может изменяться в диапазоне от 0,7 до 2,4 Вт/(м · К). На рис. 6 представлено изменение температуры насыщения хладагента, требуемой для его поддержания в сухом насыщенном состоянии на выходе из испарителя ( $x'' = 1$ ), от теплопроводности материала заполнителя скважины. С ростом теплопроводности заполнителя она повышается. Поведение разности температур грунта и кипения хладагента  $\Delta t_{\text{soil/s}}$  имеет обратную тенденцию – она снижается. Это будет влиять на работу системы в целом и приводить к уменьшению коэффициента преобразования теплового насоса.

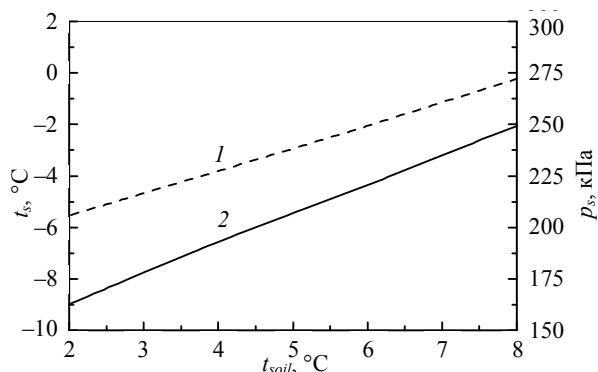


Рис. 4. Изменение температуры кипения и давления насыщения в зависимости от температуры грунта при  $Q = 13,8 \text{ кВт}$ ;  $x'' = 1$ ;  $m = 79,6 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ :  
1 – давление насыщения; 2 – температура грунта

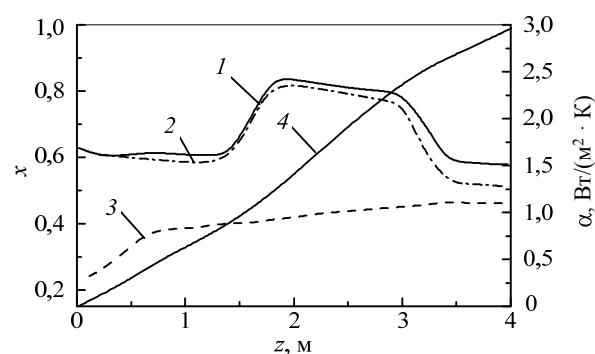


Рис. 5. Изменение коэффициента теплоотдачи и паросодержания по длине труб:

1 – локальный коэффициент теплоотдачи;  
2 – микросоставляющая коэффициента теплоотдачи;  
3 – макросоставляющая коэффициента теплоотдачи;  
4 – локальное паросодержание

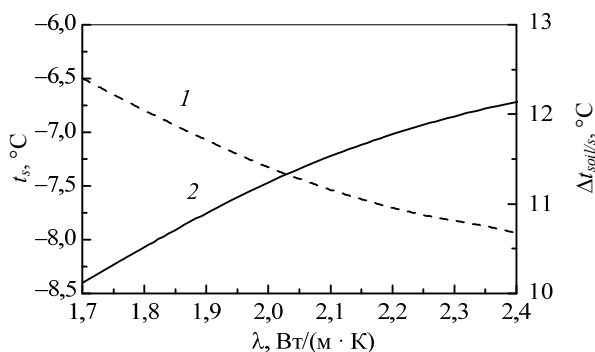


Рис. 6. Влияние теплопроводности заполнителя скважины на температуру кипения хладагента и разность температур  $\Delta t_{\text{soil/s}}$  при  $t_{\text{soil}} = 4^\circ\text{C}$ ;  $Q = 13,8 \text{ кВт}$ ;  $x'' = 1$ ;  $m = 79,6 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ :  
1 –  $\Delta t_{\text{soil/s}}$ ; 2 – температура кипения хладагента

Исследовалось влияние кратности циркуляции в испарителе на работу системы. На рис. 7 представлено поведение теплового потока и паросодержания хладагента на выходе из испарителя при изменении кратности циркуляции. Видно, что с ростом кратности циркуляции с 5

до 15 тепловой поток испарителя увеличивается приблизительно на 40%. Это показывает, что изменение кратности циркуляции может использоваться в качестве способа регулирования теплового потока исследуемой системы.

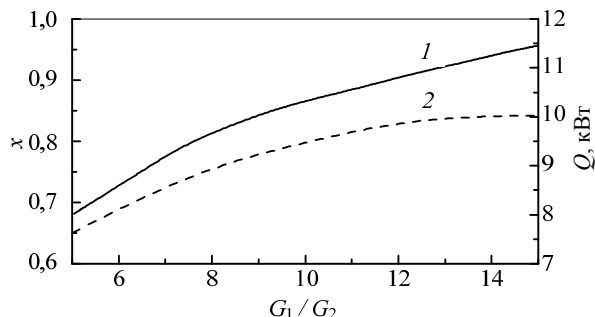


Рис. 7. Влияние кратности циркуляции на тепловой поток и паросодержание хладагента на выходе из испарителя при  $t_{soil} = 8^\circ\text{C}$ ;  $t_s = 0^\circ\text{C}$ ;  $m = 79,6 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ :  
1 – тепловой поток; 2 – паросодержание хладагента на выходе из испарителя

**Заключение.** Разработана математическая модель для исследования совместной работы утилизатора теплоты грунта с теплоприемником – испарителем теплового насоса. В результате численного моделирования установлено, что в рассматриваемых условиях тепловой поток существенно зависит от температуры грунта. При ее снижении от 8 до  $2^\circ\text{C}$  тепловой поток уменьшается примерно на 63%. Выявлена неравномерность коэффициента теплоотдачи при кипении по длине труб, связанная с изменением паросодержания и режима течения хладагента. Показано влияние теплопроводности заполнителя скважины ГТО на работу системы. В интервале ее значений  $1,7\text{--}2,4 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$  для рассматриваемых условий температура кипения, требуемая для поддержания хладагента на выходе из испарителя в сухом насыщенном состоянии, изменялась в диапазоне от  $-8,4$  до  $-6,8^\circ\text{C}$ . Установлено, что с ростом кратности

циркуляции в испарителе от 5 до 15 тепловой поток увеличивается примерно до 40%.

### Литература

1. Niederbrucker, R. Eignungsuntersuchung von Verpressmaterialien für Erdwärmesonden / R. Niederbrucker [Electronic resource]. – 2008. – Mode of access: [http://www.land-oberoesterreich.gv.at/files/publikationen/GTW\\_Eignungsuntersuchung.pdf](http://www.land-oberoesterreich.gv.at/files/publikationen/GTW_Eignungsuntersuchung.pdf). – Date of access: 14.01.2012.
2. Eskilson, P. Simulation model of thermally interacting heat extraction boreholes / P. Eskilson, J. Claesson // Numerical Heat Transfer. – 1988. – Vol. 13. – P. 149–165.
3. Gnielinski, R. VDI-Wärmeatlas / R. Gnielinski, S. Kabelac, M. Kind. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – 1445 s.
4. Бондаренко, В. Ф. MatLab. Основы работы и программирования, компьютерная математика. Учебный курс / В. Ф. Бондаренко, В. Д. Дубовец. – Минск: Харвест, 2010. – 256 с.
5. Филатов, С. О. Влияние теплоприемника теплонасосной системы теплоснабжения на температурный режим грунта / 62-я научно-техническая конференция студентов и магистрантов: сб. науч. работ: в 3 ч. – Минск: БГТУ, 2011. – Ч. 1. – С. 263–266.
6. Волов, Г. Я. Моделирование работы вертикальных грунтовых теплообменников в теплый и холодный периоды (основы методики) / Г. Я. Волов // Энергия и менеджмент. – 2010. – № 4. – С. 19–21.
7. Васильев, Г. П. Теплохладоснабжение зданий и сооружений с использованием тепловой энергии поверхностных слоев Земли / Г. П. Васильев. – М.: Издат. дом «Граница», 2006. – 176 с.
8. Справочник по климату СССР / Глав. упр. гидрометеорол. службы при Совете Министров СССР, Упр. гидрометеорол. службы БССР, Минская гидрометеорол. обсерватория. – 1965. – Вып. 7: Белорусская ССР. Ч. 2: Температура воздуха и почвы. – 246 с.

Поступила 01.03.2012

УДК 532.51

**С. К. Протасов**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ); **А. А. Боровик**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ); **Н. П. Матвейко**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГЭУ); **Д. А. Шевелев**, студент (БГТУ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЯ ГАЗА ДЛЯ НАСАДОЧНЫХ КОЛОНН

В статье рассмотрена конструкция распределителя газа для массообменных колонн, в частности для насадочных колонн. Выполнен обзор и анализ существующих подводов газового (парового) потока в колонну и способов его равномерного распределения по сечению. Приведены результаты исследований по равномерности распределения потока газа по сечению колонны и по гидравлическому сопротивлению для различных распределителей газа. В результате исследований установлено, что новая конструкция распределителя газового потока обладает низким гидравлическим сопротивлением и равномерно распределяет поток газа по сечению колонны.

The article deals with the construction of distributor of gas for the variables used massoo columns, particularly for packed columns. A review and analysis of T susches sponding inlets of the gas (steam) flow into the column and how to distribute the cross-section. Presents the results of studies on the uniformity of distribution pa of gas flow over the cross section of the column and the pressure drop for various gas distributors. The studies found that the new n to have designed the valve of the gas stream has a low hydraulic impedance e tion and evenly distributes the gas flow over the cross section of the column.

**Введение.** Ввод газа (пара) в противоточные массообменные аппараты осуществляется в нижней части через боковой штуцер либо по трубе, расположенной по оси аппарата.

При боковом вводе газовый поток из штуцера движется к противоположной стенке. При ударе о стенку он поворачивает вверх и движется вдоль нее в виде струи, образуя обратные токи в пространстве над штуцером.

Ввод газа по оси создает струю, которая, расширяясь, постепенно заполняет все сечение аппарата. Наличие же опорно-распределительной решетки в насадочных колоннах несколько повышает равномерность распределения газа по сечению, если коэффициент сопротивления решетки имеет достаточное значение. Для создания более равномерного движения газа по сечению колонны применяют различные спрямляющие устройства, располагаемые над решеткой либо под ней, однако они не всегда приводят к желаемому результату.

Равномерное распределение газа по сечению насадочной колонны перед опорной решеткой особенно важно и потому, что это позволяет избежать байпасирования газа в насадке по ее высоте [1].

Опытные данные многих исследователей показывают, что при равномерном распределении газа по сечению колонны высота насадки, эквивалентная одной теоретической тарелке (ВЭТТ), на 30% становится меньше.

**Основная часть.** На кафедре МиАХиСП проводятся лабораторные исследования колонн с регулярной насадкой, которая представляет собой пакеты, набираемые из плоских или гофрированных вертикальных пластин, расположенных параллельно с одинаковым зазором. Регулярная насадка обладает сравнительно низким сопротивлением и высокой эффективностью по сравнению с традиционными нере-

гулярными насадками. Основным недостатком регулярной насадки является высокая чувствительность к равномерности распределения газа и жидкости на входе в насадку, поскольку по высоте насадки практически не происходит перераспределения потоков.

На кафедре разработана конструкция распределителя газа для насадочных колонн, исследования которой проводили на установке, представленной на рис. 1.

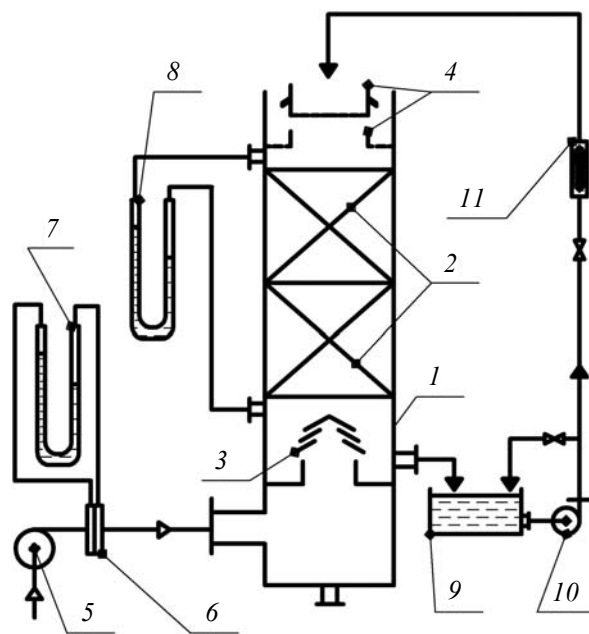


Рис. 1. Схема лабораторной установки:  
1 – корпус колонны; 2 – насадка; 3 – распределитель газа; 4 – распределитель жидкости;  
5 – воздухоподувка; 6 – диафрагма; 7 – дифманометр диафрагмы; 8 – дифманометр для определения гидравлического сопротивления; 9 – емкость; 10 – насос; 11 – ротаметр



Воздух от воздуходувки 5 подавался в нижнюю часть колонны 1, откуда поступал в распределитель 3, равномерно распределялся по сечению колонны и поднимался вверх через насадку 2. Пройдя распределитель жидкости 4, воздух поступал в атмосферу. Вода из емкости 9 насосом 10 подавалась в распределитель жидкости 5, где равномерно распределялась по сечению колонны, орошая насадку. После контакта с воздухом в насадке вода возвращалась обратно в емкость. Расход воздуха измерялся с помощью диафрагмы 6 и дифманометра 7. Расход воды устанавливали по ротаметру 11.

Гидравлическое сопротивление распределителей воздуха и насадки определяли по разности статических давлений до и после распределителя (насадки), которую фиксировали дифференциальным манометром 8.

На первом этапе исследований решалась задача равномерного распределения газа по сечению колонны. Наиболее полную информацию о распределении потока газа по сечению аппарата можно получить, если известна мгновенная скорость потока в любой точке сечения, т. е. если известен профиль скоростей в потоке.

Профиль скоростей получали с помощью трубки Пито – Прандтля, которую устанавливали в сечении на расстоянии 0,15 м от распределителя газа. Затем полученный профиль скоростей интегрировали и получали расход воздуха в данном сечении. Рассчитанный расход

воздуха сверяли с рабочим расходом, который определяли по диафрагме. Если погрешность составляла более 5%, исследования профиля повторяли.

Для сравнения существующих распределителей газа была выбрана прямая труба, установленная по оси колонны, стандартный распределитель газа (прямая труба, установленная по оси колонны, с отбойным конусом сверху) и новый распределитель, который включает прямую трубу, два усеченных конуса и отбойный конус сверху (рис. 2).

**Результаты исследований.** На рис. 3 представлен профиль скоростей для распределителя типа «прямая труба», установленная по оси колонны. Из рисунка видно, что профиль скоростей имеет максимум по оси трубы, при этом отношение среднерасходной скорости к максимальной составляет 0,75, что соответствует профилю скоростей для турбулентного движения в прямых трубах. На рис. 4 изображен профиль скоростей для распределителя с одним отбойником, когда прямая труба имеет сверху конусный отбойник. Профиль скоростей содержит три максимума, а именно два небольших у стенки и один по оси. Соотношение среднерасходной и максимальной скоростей равно 0,82. Профиль скоростей распределителя с тремя отбойниками (рис. 5) имеет два максимума у стенки колонны. Отношение средней скорости к максимальной составило 0,84.

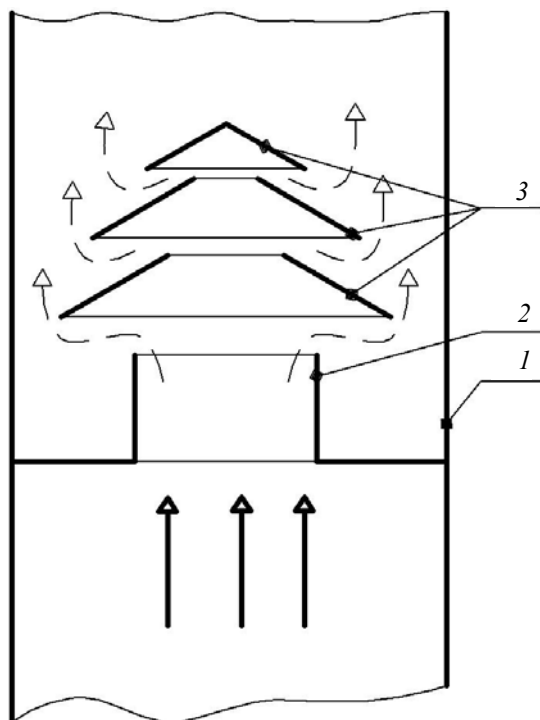


Рис. 2. Распределители газа:  
1 – корпус колонны; 2 – прямая труба;  
3 – отбойники

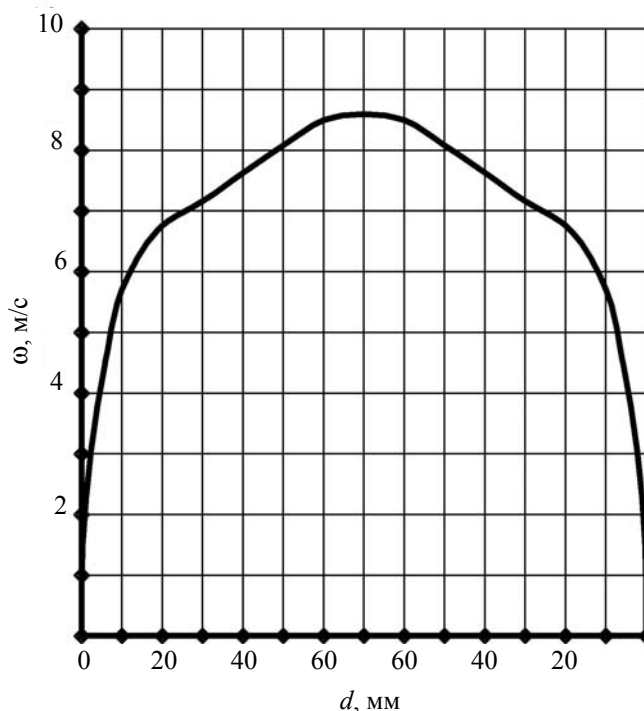


Рис. 3. Профиль скоростей для распределителя типа «прямая труба»

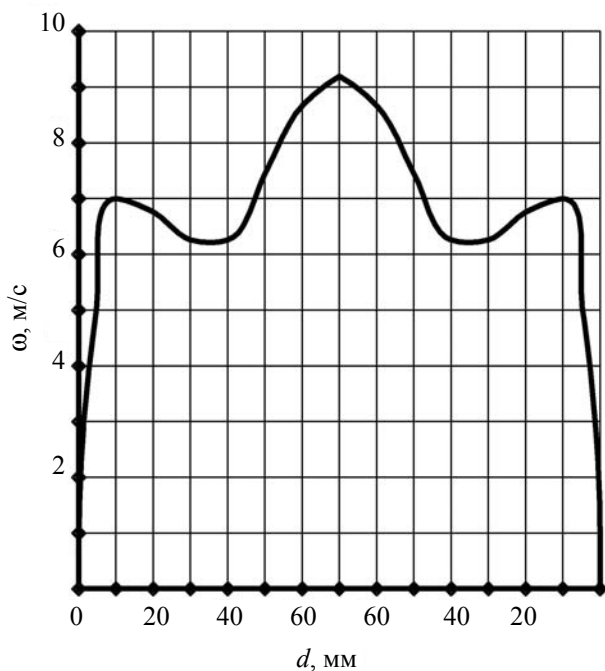


Рис. 4. Профиль скоростей для распределителя с одним отбойником

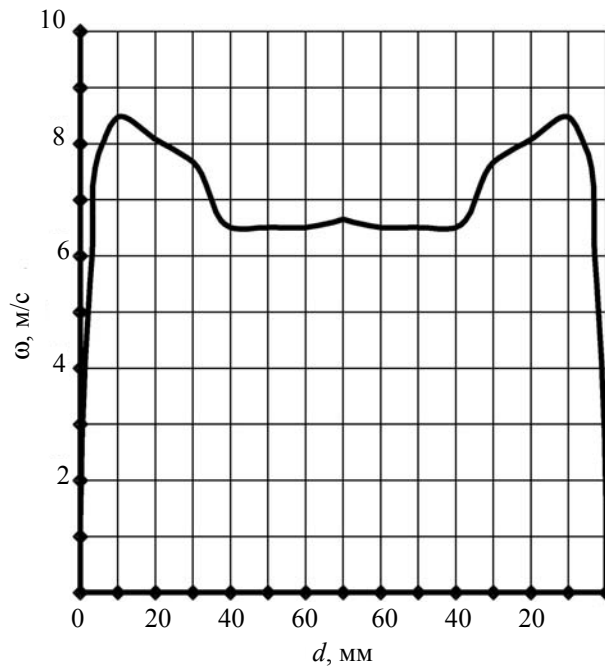


Рис. 5. Профиль скоростей для распределителя с тремя отбойниками

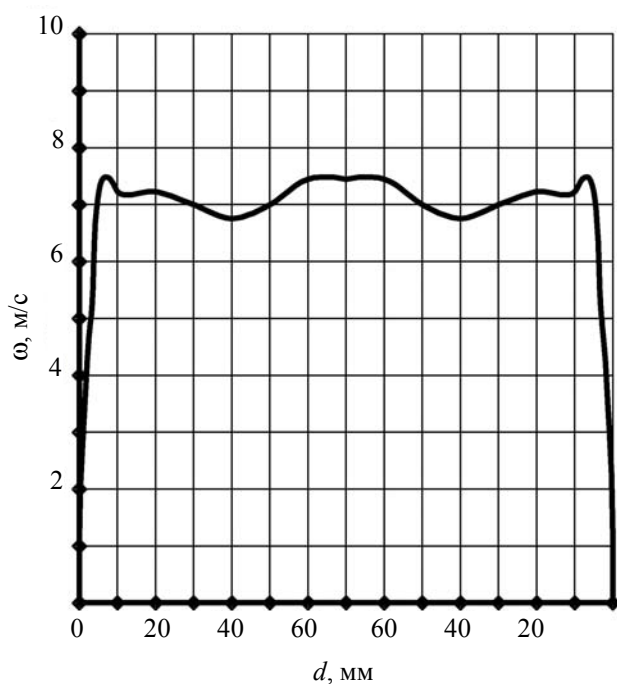


Рис. 6. Профиль скоростей для распределителя с тремя отбойниками, полученный в сечении выше насадки

Из рис. 5 видно, что распределитель с тремя отбойниками создает самое равномерное распределение потока газа по сечению колонны.

На рис. 6 представлен профиль скоростей, полученный опытным путем в сечении

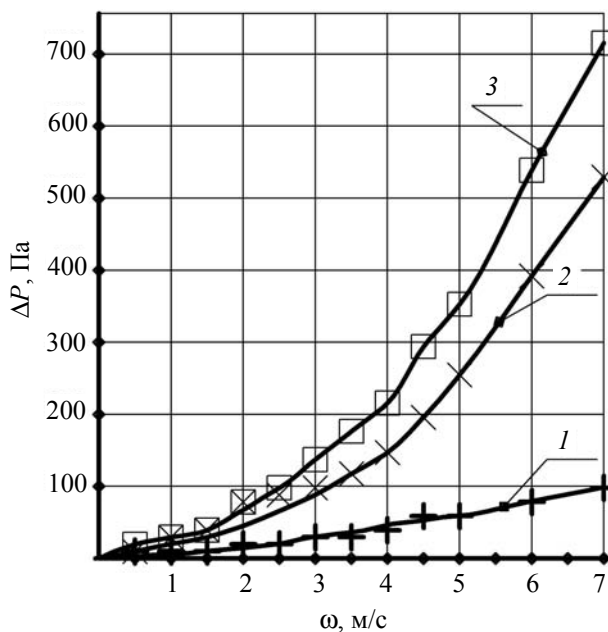


Рис. 7. Зависимость гидравлического сопротивления распределителей в зависимости от среднерасходной скорости:  
1 – прямая труба; 2 – распределитель с тремя отбойниками; 3 – прямая труба с конусным отбойником

колонны выше насадки, при установке распределителя с тремя отбойниками. Можно заметить, что профиль скоростей при прохождении газа по насадке изменяется, постепенно приобретая вид профиля для прямой трубы.

На рис. 7 показана зависимость гидравлического сопротивления каждого из трех распределителей газового потока в зависимости от среднерасходной скорости газа. Из рисунка видно, что гидравлическое сопротивление прямой трубы самое низкое, что и следовало ожидать. Сопротивление распределителя с тремя отбойниками на 15% ниже, чем у распределителя с одним отбойником.

**Заключение.** Конструкция распределителя газа массообменных колонн с тремя отбойниками позволяет получить равномерное распределение газового потока по всему сечению колонны. Гидравлическое сопротивление распределителя на 15% ниже сопротивления распределителя с одним отбойником.

## Литература

1. Дытнерский, Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов. В 2 кн. Ч. 2. Массообменные процессы и аппараты / Ю. И. Дытнерский. – 2-е изд. – М.: Химия, 1995. – 368 с.
2. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: справочник / Г. Г. Рабинович [и др.]; под ред. Е. Н. Судакова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 568 с.
3. Рамм, В. М. Абсорбция газов / В. М. Рамм. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 655 с.

*Поступила 02.03.2012*

# РЕФЕРАТЫ

---

УДК 66.097.3

Жарский И. М., Орехова С. Е., Курило И. И., Бычек И. В., Крышилович Е. В. **Перспективность утилизации ванадийсодержащих отходов предприятий, использующих в качестве топлива мазут** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганических соединений. в-в. – С. 3–7.

Спрос на ванадий и его соединения в промышленности возрастает, соединения ванадия из промышленных отходов рентабельнее их выделения из природного сырья. На территории Республики Беларусь источниками вторичного ванадийсодержащего сырья являются шламы ТЭЦ и отходы предприятий по производству серной кислоты. Проведен анализ образования и накопления ванадийсодержащих отходов на территории Республики Беларусь в последние годы. Показано, что разработка и реализация способов переработки указанных отходов позволит решить проблемы охраны окружающей среды и сохранить ценные вещества, представленные в природе в незначительных количествах, которые могут быть использованы в промышленном производстве Республики Беларусь.

Табл. 3. Ил. 2. Библиогр. – 6 назв.

УДК 544.654.2:546.74

Антихович И. В., Крупник С. М., Черник А. А., Жарский И. М. **Электрохимическое осаждение никелевых покрытий из ацетатно-хлоридного электролита в импульсном режиме** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганических соединений. в-в. – С. 8–12.

Исследован процесс электроосаждения никеля из ацетатно-хлоридного электролита в импульсном режиме при пониженной температуре. Применение импульсного режима электролиза позволяет увеличить рабочую плотность тока до  $9 \text{ А/дм}^2$ , получить наноструктурированное никелевое покрытие с максимальным размером кристаллитов 200 нм. Полученные данные показывают, что применение импульсного электролиза позволяет уменьшить пористость при толщинах покрытия до 20 мкм.

Табл. 1. Ил. 6. Библиогр. – 9 назв.

УДК 544.654.2:546:56

Михедова Е. В., Черник А. А., Жарский И. М. **Применение импульсного электролиза для нанесения медных покрытий на стальную и чугунную основу из цитратного электролита** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганических соединений. в-в. – С. 13–15.

Исследован процесс электрохимического осаждения меди на стальную и чугунную основу из цитратного электролита. Установлено, что материал катода существенно влияет на кинетические особенности процесса осаждения меди. Изучено влияние импульсного электролиза на диапазон рабочих плотностей тока, выход по току меди и пористость покрытий. Выявлено, что применение импульсного режима увеличивает рабочую плотность тока и улучшает качество полученных покрытий.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 5 назв.

УДК 667.622.1'37.27

Салычиц О. И., Орехова С. Е., Ашуйко В. А., Оскирко О. В. **Пигменты с антикоррозионными свойствами на основе соединений переходных металлов** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганических соединений. в-в. – С. 16–18.

Получен ряд композиций, которые могут быть использованы в качестве пигментной части лакокрасочных материалов с антикоррозионными свойствами. Определены физико-химические свойства полученных композиций: растворимость в воде, маслосъемность I и II рода, pH водной вытяжки. Проведены электрохимические исследования противокоррозионных свойств полученных пигментов. Установлено, что пигменты являются катодными ингибиторами коррозии, в 2–3 раза снижают плотность тока коррозии и имеют защитный эффект 37–94%.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 5 назв.

УДК 628.31

Ашуйко В. А., Соколовская О. Е., Новикова Л. Н., Орехова С. Е. **Выделение сульфата аммония из маточного раствора при производстве метилакрилата** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганических соединений. в-в. – С. 19–22.

В производстве метилакрилата образуются жидкие отходы, содержащие большое количество серной кислоты и органических соединений. Нейтрализация серной кислоты и удаление из отходящей воды органических соединений – необходимые стадии для получения сульфата аммония. Предложены методы очистки

сточных вод, образованных при производстве метилакрилата. Очистку сточных вод проводили методами окисления, флотации и экстракции. Наиболее эффективная очистка достигается при комбинации нескольких физико-химических способов. Очистка сточных вод от органических примесей позволяет получить в качестве побочного продукта сульфат аммония высокого качества.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 4 назв.

УДК 541.13

Болвако А. К., Черник А. А. **Электрохимическое окисление Cr (III) на допированных анодах из PbO<sub>2</sub>** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 23–25.

Представлены результаты определения электрокаталитической активности допированных электродов на основе PbO<sub>2</sub> в процессе анодного окисления Cr (III) в сернокислых растворах. Методом вращающегося дискового электрода оценены значения констант скорости анодного процесса. Установлено, что допированный PbO<sub>2</sub> имеет достаточно высокую электрокаталитическую активность при анодном окислении Cr (III).

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 12 назв.

УДК 544.654.2

Богомазова Н. В., Остапенко Е. В., Андрухович И. М. **Влияние состава электролита на особенности формирования пористого анодного оксида алюминия** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 26–28.

Исследовано влияние состава комбинированного электролита анодирования с пониженным содержанием органических кислот на скорость формирования, структуру и свойства пленки оксида алюминия. Установлено, что для получения конструктивных элементов электронных устройств с повышенными изоляционными свойствами предпочтительнее использовать растворы с преобладанием менее агрессивной лимонной кислоты. Показано, что кинетические торможения целевого анодного процесса окисления алюминия приводят к повышению плотности барьерного оксида при сохранении скорости роста основного пористого слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 3 назв.

УДК 54.165+544.022+548.736.442.6+621.78.11

Кандидатова И. Н., Башкиров Л. А., Петров Г. С. **Термический анализ, тепловое расширение индатов празеодима-лантана Pr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub>** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 29–31.

Впервые керамическим методом синтезированы твердые растворы индатов празеодима-лантана Pr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub>. Установлено, что в двойной системе PrInO<sub>3</sub> – LaInO<sub>3</sub> образуется непрерывный ряд твердых растворов состава Pr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub>, обладающих кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита. Исследовано тепловое расширение синтезированных образцов в интервале температур 400–1120 К. Проведен комплексный термический анализ образцов до температуры 1273 К. На температурных зависимостях относительного удлинения отсутствовали аномалии, вызванные фазовыми переходами. По температурным зависимостям относительного удлинения были рассчитаны средние коэффициенты линейного теплового расширения. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии для всех исследованных индатов отсутствовали тепловые эффекты.

Табл. 3. Библиогр. – 10 назв.

УДК 54-31:536.21:537.31/.32:666.654:621.36

Чинова Е. А., Клындюк А. И. **Термоэлектрические свойства керамики на основе плумбатов бария – стронция** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 32–36.

Твердофазным методом получена керамика состава Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Pb<sub>1+y</sub>O<sub>3+2y</sub> (x = 0,6; 0,8; y = 0,00; 0,10; 0,20), изучены ее фазовый состав, кристаллическая структура, электропроводность, теплопроводность и термо-ЭДС. Определены электронный и решеточный вклады в теплопроводность керамики, рассчитаны значения ее фактора мощности (P) и показателя термоэлектрической добротности (ZT). Установлено, что наилучшими термоэлектрическими характеристиками при высоких температурах обладает керамика состава Ba<sub>0,2</sub>Sr<sub>0,8</sub>Pb<sub>1,1</sub>O<sub>3,2</sub> (P<sub>1000</sub> = 1,36 мВт/(м · К<sup>2</sup>), а вблизи комнатной температуры – образец Ba<sub>0,2</sub>Sr<sub>0,8</sub>Pb<sub>1,2</sub>O<sub>3,4</sub> (ZT<sub>423</sub> = 0,033). На основе керамики Ba<sub>0,2</sub>Sr<sub>0,8</sub>Pb<sub>1,1</sub>O<sub>3+δ</sub> (проводник n-типа) и Na<sub>0,55</sub>Co<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> (проводник p-типа) изготовлен опытный образец термоэлектрического модуля и определены его рабочие характеристики (выходное напряжение и мощность) при различных температурах.

Табл. 2. Ил. 5. Библиогр. – 5 назв.

УДК 621.785.36+537.621.4+546.73+54-165

Затюпо А. А., Башкиров Л. А., Шичкова Т. А., Петров Г. С. **Физико-химические свойства твердых растворов Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, синтезированных с использованием разных методов** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 37–41.

С использованием твердофазной и золь-гель технологии были синтезированы твердые растворы системы  $\text{ViFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$ . Определены параметры их кристаллической решетки. В интервале температур 300–1050 К на воздухе исследованы температурные зависимости электропроводности и термического расширения полученных образцов  $\text{Vi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 1,0$ ). Показано, что использование золь-гель технологии позволило снизить температуру и время синтеза. При этом полученные твердофазным методом образцы имели меньшее значение коэффициента термического расширения и удельной электропроводности.

Табл. 2. Ил. 5. Библиогр. – 12 назв.

УДК 536.413:537.31/32:54–31:54.052:666.654

Мацукевич И. В., Клындюк А. И. **Влияние метода получения на микроструктуру и физико-химические свойства кобальтитов  $(\text{Ca}, \text{Vi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$**  // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганич. в-в. – С. 42–47.

Твердофазным и цитратным методами получены керамические образцы твердых растворов  $(\text{Ca}, \text{Vi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , изучено влияние метода получения на кристалло- и микроструктурные, физико-химические и функциональные характеристики этих материалов. Подобраны режимы температурно-временной обработки керамики  $(\text{Ca}, \text{Vi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Установлено, что максимальное значение фактора мощности среди полученной керамики – 240 мкВт/(м · К<sup>2</sup>) при температуре 1100 К – демонстрирует твердый раствор  $\text{Ca}_{2,8}\text{Vi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , синтезированный цитратным методом. Показано, что цитратный метод обладает значительными преимуществами по сравнению с твердофазным, поскольку позволяет уменьшить энергозатраты при синтезе и получить при этом более плотную, мелкозернистую и электропроводящую керамику с меньшим значением коэффициента линейного теплового расширения и более высокими значениями фактора мощности.

Табл. 2. Ил. 8. Библиогр. – 11 назв.

УДК 666.856

Корнилова Т. М., Кузьменков М. И., Лукаш Е. В. **Получение стеклодоломитовых листов** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганич. в-в. – С. 48–50.

В статье приведены результаты исследований по получению стеклодоломитовых листов на основе каустического доломита, получаемого из доломита месторождения «Руба», с использованием наполнителей органического и минерального происхождения. Изучено влияние количества каждого компонента сердечника стеклодоломитового листа на его плотность и прочность. Разработан оптимальный состав сердечника стеклодоломитовых листов и изучены его основные физико-механические свойства.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 4 назв.

УДК 666.949:616.314

Сушкевич А. В., Кузьменков М. И., Шалухо Н. М., Манак Т. Н. **Проявление метастабильного парагенезиса при твердофазовом взаимодействии в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$**  // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганич. в-в. – С. 51–56.

Представлена краткая характеристика нового вида зарубежных стоматологических цементов Mineral Trioxide Aggregate (МТА) для пломбирования корневых каналов. Изложены результаты экспериментальных исследований по разработке состава и способа получения отечественного стоматологического цемента аналогичного предназначения. Исследовано влияние модифицирующих добавок ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) на процесс спекания клинкеров и установлено проявление метастабильного парагенезиса при твердофазовом взаимодействии в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Полученные результаты позволят более надежно проектировать минералогический состав цементного клинкера.

Табл. 3. Ил. 4. Библиогр. – 11 назв.

УДК 666.949:666.767

Румынская Е. И., Кузьменков М. И. **Получение огнезащитного покрытия для стальных строительных конструкций на фосфатной связке** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганич. в-в. – С. 57–61.

Представлена краткая характеристика средств огнезащиты стальных строительных конструкций. Дано обоснование перспективности использования фосфатных связок для получения огнезащитных покрытий. Разработан состав огнезащитного покрытия на основе фосфатного связующего холодного отверждения и изучены его свойства.

Ил. 4. Библиогр. – 17 назв.

УДК 661.863/868

Козловская И. Ю., Марцунь В. Н. **Выделение лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганич. в-в. – С. 62–65.

Данная статья посвящена исследованию процессов выделения лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти. В работе представлены результаты извлечения лантана из отработанного ка-

тализатора, приведены экспериментальные данные, характеризующие состав и свойства осадков, полученных из кислотных экстрактов отхода. Результаты работы свидетельствуют о возможности использования отработанного катализатора крекинга в качестве перспективного сырья для получения концентратов редкоземельных элементов, в которых содержание лантана до 5 раз выше, чем в исходном отходе.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 9 назв.

УДК 628.162

Романовский В. И., Андреева Н. А. **Очистка промывных вод станций обезжелезивания** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганич. в-в. – С. 66–69.

Представлены результаты по использованию отходов водоподготовки – отработанных ионитов КУ-2-8 и АВ-17-8 в качестве коагулянта для очистки промывных вод станций обезжелезивания. В работе определена оптимальная доза предлагаемых коагулянтов, степень осветления промывных вод, остаточная концентрация железа в промывной воде после 2 ч отстаивания, установлено удельное сопротивление фильтрованию получаемого осадка, предложено его использование в технологии изготовления керамических изделий.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. – 10 назв.

УДК 504.064.47:621.357.7

Марцуль В. Н., Залыгина О. С., Шибека Л. А., Лихачева А. В., Романовский В. И. **Некоторые направления использования отходов гальванического производства** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганич. в-в. – С. 70–75.

В работе рассмотрены различные направления использования отходов гальванического производства. В результате их анализа и экспериментальных данных сделан вывод о невозможности применения осадков сточных вод гальванического производства в качестве добавки при получении бетонных смесей вследствие их экологической опасности. Однако данные осадки сточных вод могут использоваться в производстве керамического кирпича и цветной глазури при условии обязательного экологического контроля готовой продукции. Предпочтительным является использование рассматриваемого отхода для цветных глазурных покрытий, так как при этом возможна замена пигментов на отход производства. Также перспективно извлечение из осадков сточных вод гальванического производства содержащихся в них металлов. Реализация названных направлений позволит превратить данные отходы в ценное вторичное сырье, расширить сырьевую базу промышленности, снизить негативное воздействие на окружающую среду.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 11 назв.

УДК 504.064.47:621.357.7

Марцуль В. Н., Лихачева А. В., Шибека Л. А., Залыгина О. С., Романовский В. И., Ходин В. В. **Инвентаризация гальванических шламов и осадков очистных сооружений, образующихся на предприятиях Республики Беларусь** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганич. в-в. – С. 76–83.

В статье приведены результаты инвентаризации гальванических шламов и осадков очистных сооружений, образующихся на предприятиях Республики Беларусь. Выполнен анализ представленной информации и сделаны выводы, позволяющие заключить, что, несмотря на существующую систему учета образующихся на предприятиях отходов, имеет место несоответствие задекларированного вида отхода фактически хранящемуся на территории промышленного объекта. Это связано, в первую очередь, с длительным периодом накопления и хранения отходов гальванического производства, за который происходило перепрофилирование работы предприятия, изменение технологических процессов гальванического производства, смена собственника, утеря документов и т. д. Помимо этого, при хранении шламов и осадков сточных вод гальванического производства зачастую происходит их подсушка, что изменяет массу отходов. Такое положение дел вызывает необходимость детальной инвентаризации накопившихся отходов, уточнение их состава и количества.

Табл. 7. Ил. 1. Библиогр. – 5 назв.

УДК 541.49:546.492:546.732

Соколовский А. Е., Радион Е. В. **Гидроксикомплексообразование в системе  $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$**  // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганич. в-в. – С. 84–86.

Методами потенциометрического титрования и диализа изучен процесс гидролиза в системе  $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$  при концентрациях ионов металлов 0,01 моль/л, мольном отношении  $Al^{3+} : Mn^{2+} = 1 : 1$ , ионной силе 0,3 моль/л ( $NaNO_3$ ), температуре  $(25 \pm 0,1)^\circ C$  в интервале значений pH от 1,7 до 4,0. Рассчитано распределение различных аква- и гидроксикомплексов Al (III) и Mn (II) в зависимости от значения pH раствора в области, предшествующей выпадению гидроксидных осадков. Установлено, что ионы Al (III) образуют гомополиядерные гидроксикомплексы, а гетерополиядерных гидроксикомплексов Al (III) и Mn (II) не обнаружено.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 11 назв.

УДК 543.257.1.034.7

Савосько И. В., Зинькова Т. Н. **Определение фторид-ионов с применением электрода «ЭКОМ-F»** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 87–90.

Проведено исследование влияния ряда факторов на функционирование фторид-селективного электрода марки «ЭКОМ-F». Изучено функционирование электрода в цитратных буферных растворах в диапазоне pH = 3,0–6,5, проведено сравнение с данными для ацетатных буферных растворов. Установлено, что в случае использования цитратных буферных растворов рабочий диапазон значений pH гораздо шире, а чувствительность электрода выше.

С целью выбора фонового электролита для поддержания постоянной ионной силы проведено изучение мешающего влияния ряда ионов, а также действие ЭДТА в качестве маскирующего комплексообразующего агента для ионов  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ .

Ил. 3. Табл. 1. Библиогр. – 6 назв.

УДК 661.333.1

Сумич А. И., Ещенко Л. С., Алексеев А. Д., Чумак С. В. **Исследование условий получения сесквикарбоната натрия** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 91–94.

Разработан способ получения сесквикарбоната натрия ( $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ ) путем политермической кристаллизации из насыщенного при 100°C раствора, содержащего NaCl,  $Na_2CO_3$  и  $NaHCO_3$  при молярном соотношении  $Na_2CO_3 : NaHCO_3 = 2 : 1$ . Показано, что продукт кристаллизации представляет собой крупные кристаллы пластинчатой формы длиной до 2 мм. Предложена функциональная схема получения  $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ , предусматривающая рецикл маточного раствора, смешанного с промывными водами, который позволяет повысить выход продукта с 54,7 до 74,3%.

Табл. 3. Ил. 4. Библиогр. – 6 назв.

УДК 667.622.11

Ещенко Л. С., Малицкая Л. Ю., Жук Г. М., Пешков С. Ю. **Исследование свойств суспензий на основе гальваношламов** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 95–98.

Исследованы химический, фазовый состав, дисперсность шламов, образующихся при реагентной очистке сточных вод с использованием известкового молока, кальцинированной соды. В зависимости от метода и условий получения шламов изучены свойства суспензий на их основе; вязкость, текучесть, скорость отстаивания, конечный объем отстоя осадка. Показано, что модифицирующие добавки позволяют регулировать реологические свойства шламовых суспензий. Проанализированы особенности подготовки шламов для их переработки на технические материалы.

Ил. 4. Библиогр. – 9 назв.

УДК 661.846'023:66.063.62

Махрова Е. В., Ещенко Л. С., Крупица Н. В. **Получение полигидратов оксида магния как наполнителей для электрореологических суспензий** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 99–103.

Установлено влияние условий получения гидроксида магния на его состав, в частности содержание неструктурной «сверхстехиометрической» воды, которая может быть локализована в межслоевом пространстве слоистой структуры. Определены условия образования и формирования кристаллической структуры гидроксида магния типа брусита, содержащего до 8 мас. % «сверхстехиометрической» воды, которая удаляется при нагревании до температуры 300–350°C. Отмечено образование основных карбонатов магния при использовании дистиллированной воды, содержащей растворенный углекислый газ.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 11 назв.

УДК 622.364:622.765

Можейко Ф. Ф., Поткина Т. Н., Гончарик И. И., Войтенко А. И., Шевчук В. В. **Устранение отрицательного влияния тонкодисперсных шламов на процесс обогащения фосфоритов** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 104–109.

Приведены результаты исследований по устранению отрицательного влияния тонкодисперсных шламов на процесс флотации фосфоритовой руды. С этой целью предложено проводить обесшламливание фосфоритов методом флотации с применением в качестве реагента-коллектора неионогенных поверхностно-активных веществ, а также путем сепарации фосфоритовой руды в сильном магнитном поле. Результаты опытов по флотации исходной фосфоритовой руды крупностью –0,16 мм и немагнитной фракции этой руды, выделенной после сепарации руды в сильном магнитном поле, показывают, что флотация немагнитной фракции протекает значительно эффективнее, чем флотация исходной руды.

Табл. 4. Библиогр. – 8 назв.



УДК 622.364:622.765

Можейко Ф. Ф., Поткина Т. Н., Гончарик И. И., Войтенко А. И., Шевчук В. В. **Действие реагентов-пенообразователей на процесс флотации фосфоритовых руд** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 110–115.

Исследовано влияние пенообразователей различной химической природы (сосновое масло, реагент Т-66, спирты, капрол) на флотацию фосфоритов карбоксильными собирателями. Установлено, что при флотации фосфоритов талловым маслом в присутствии соснового масла или гексилового спирта с ростом их расхода увеличивается выход концентрата основной флотации, повышается скорость флотации и извлечение полезного компонента ( $P_2O_5$ ) в пенный продукт.

Табл. 3. Ил. 2. Библиогр. – 7 назв.

УДК 544.726.2:621.039.735

Москальчук Л. Н., Баклай А. А., Леонтьева Т. Г., Лемутова М. И. **Синтез и свойства композиционного сорбента на основе алюмосиликатов, выделенных из глинисто-солевых шламов** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 116–120.

Получен композиционный сорбент, включающий активную неорганическую составляющую (алюмосиликаты, выделенные из глинисто-солевых шламов) в количестве более 80 мас. % и полимерное связующее (полиакриламид). Изучено влияние различных факторов на его сорбционные и прочностные свойства. Установлено, что содержание полиакриламида в композиционном сорбенте должно находиться в пределах 10–15 мас. %. Показано, что сорбционное квазиравновесие  $^{137}Cs$  в системе «сорбент – раствор» достигается за 80 мин. Коэффициент распределения ( $K_d$ ) составляет  $2,4 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/г. Полученные значения кинетических характеристик (коэффициент диффузии и время полуобмена сорбции) показывают, что полученный композиционный сорбент можно отнести к сорбентам с высокой скоростью сорбции  $^{137}Cs$ .

Табл. 3. Ил. 3. Библиогр. – 14 назв.

УДК 66.048.3.069.835

Павлечко В. Н. **Сравнение эффективности массообмена в различных видах комплексной модели** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 121–125.

Проведено графическое сравнение эффективности массообмена в комплексной модели для областей, когда коэффициент распределения близок к единице, что соответствует составу разделяемой смеси вблизи азеотропной точки, и когда он значительно отличается от нее. Рассмотрены прямоточное, противоточное и перекрестное движение паровой и жидкой фаз на ступени контакта. Графически подтверждена более высокая эффективность массообмена для смесей с коэффициентом распределения, намного большим единицы, по сравнению со смесями, приближающимися к азеотропным. Показано, что эффективность массообмена возрастает при увеличении коэффициента распределения свыше единицы. Найдено соотношение между эффективностью массообмена для смесей с коэффициентом распределения, равным единице и намного превышающим его.

Ил. 4. Библиогр. – 8 назв.

УДК 621.926

Козловский В. И., Вайтехович П. Е. **Измельчение материалов в шаровой мельнице с мешалкой** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 126–129.

В статье представлены результаты помола таких различающихся по размолоспособности материалов, как мел, каолин, аморфный оксид кремния, в шаровой мельнице с мешалкой. В качестве помольных тел использовались чугунные шарики диаметром 2,8–3,0 мм. Скорость рабочего органа составляла 10 м/с. Исходная фракция 0,5–3,0 мм в результате помола была доведена до конечного размера 0,2–50,0 мкм. Примерно 80% частиц имели размер меньше 10 мкм. Получены зависимости эффективности диспергирования от продолжительности воздействия для разных определяющих размеров частиц. Показана возможность аналитического представления суммарной характеристики в виде уравнения Розина – Раммлера.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 9 назв.

УДК 621.928.6

Чиркун Д. И., Левданский А. Э., Ярмолик С. В., Левданский Э. И. **Численное моделирование процесса разделения в воздушном многокаскадном гравитационном классификаторе** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 130–133.

В результате проведенных исследований смоделировано движение воздуха с твердыми частицами в новой конструкции двухступенчатого гравитационного классификатора. Установлен и изучен поперечно-поточный характер движения воздуха и твердых частиц в аппарате. Изучено влияние на сопротивление классификатора средней по отношению к поперечному сечению скорости воздуха и частоты вращения сепарирующего колеса, при аппроксимации полученных зависимостей квадратной параболой получено значение коэффициента сопротивления. Рассчитан граничный размер разделения частиц при моделировании классификации кварцевого песка и сопоставлен с результатами экспериментальных исследований. Установлена

удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных значений. Разработанную модель можно использовать для расчета процесса классификации сыпучих полидисперсных материалов.

Ил. 3. Библиогр. – 8 назв.

УДК 66.065

Волк А. М., Вилькоцкий А. И., Левданский А. Э. **Моделирование процессов газоцентричного разделения суспензий** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 134–139.

Рассмотрено разделение фаз крупнодисперсной суспензии в поле центробежных сил вихревой камеры. Разработаны математические модели и исследованы гидродинамические характеристики газового потока, пленочного движения вязкой жидкости на цилиндрической проницаемой поверхности вихревой камеры и движения твердых частиц. В цилиндрической системе координат получено точное автомодельное решение для радиальной и касательной составляющих скорости жидкой фазы с учетом ее при заданных касательных напряжениях сил трения на границе раздела фаз и давлении газового потока. Выполнен анализ гидродинамических характеристик пленочного движения на проницаемой поверхности, расчет участка фильтрования и производительности по твердой фазе для экспериментальной установки.

Ил. 6. Библиогр. – 9 назв.

УДК 621.565

Андрижиевский А. А., Вороницкая А. П., Синкевич А. Е. **Сравнительный анализ результатов тестовых испытаний гидродинамических характеристик мощностного ряда пластинчатых теплообменников для тепловых пунктов** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 140–144.

Приведена методика определения гидродинамических параметров коллекторной системы промышленных пластинчатых теплообменников. Расчетные зависимости получены на основе сравнительного анализа результатов испытаний трех групп пластинчатых теплообменников. Каждая группа включала два теплообменника – модульный и промышленный. Обосновано использование расчетной модели для нахождения коэффициента гидравлического сопротивления применительно к определению перепада давления коллекторной системы промышленных пластинчатых теплообменников.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 4 назв.

УДК 621.039.743

Андрижиевский А. А., Трифонов А. Г., Пронкевич Т. Ю. **Оценка условий теплообмена в бассейне выдержки отработавшего ядерного топлива с учетом эффекта испарения** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 145–149.

Приведена модель для оценки процессов тепломассопереноса в бассейнах выдержки отработавшего ядерного топлива с различными уровнями заполнения водой и с учетом эффекта испарения. Вклад теплового потока вследствие поверхностного испарения может составлять заметную (до 20–30%) величину в суммарном теплосъеме, и его необходимо учитывать при анализе аварийных ситуаций и в первое время после выгрузки отработавшего ядерного топлива из активной зоны реактора. Результаты данной работы могут быть использованы для проведения анализа безопасности хранения отработавшего ядерного топлива в приреакторных бассейнах выдержки.

Ил. 7. Библиогр. – 6 назв.

УДК 621.184.6:66.021.3

Андрижиевский А. А., Вороницкая А. П., Лукашевич А. Г. **Разработка и верификация пространственного вычислительного аналога биметаллической контактной поверхности теплообмена** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 150–153.

Рассмотрены методы описания процессов переноса на основе базовых шаблонов многофункциональных программных пакетов. В рамках предлагаемого метода анализа теплотехнических параметров многослойных контактных поверхностей теплообмена представлен разработанный на основе программного пакета COMSOL Multiphysics вычислительный шаблон применительно к реальной геометрии теплообменной поверхности промышленного биметаллического образца. Практическое использование подобных модельных шаблонов позволяет повысить достоверность обобщения результатов испытаний теплообменных устройств и, соответственно, сократить время их внедрения на рынок энергетического оборудования.

Ил. 5. Библиогр. – 5 назв.

УДК 621.928.37+621.928.93

Мисюля Д. И., Кузьмин В. В., Марков В. А. **Сравнительный анализ технических характеристик циклонных пылеуловителей** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 154–163.

В статье представлен аналитический обзор существующих конструкций циклонных пылеуловителей, перечислены их основные достоинства по сравнению с другими аппаратами аналогичного назначения. Приве-

дена классификация циклонных пылеуловителей, описаны конструктивные особенности, достоинства и недостатки, области использования возвратно-поточных циклонов, прямопоточных циклонов и вихревых пылеуловителей. Проанализированы факторы, влияющие на эффективность работы циклонных аппаратов. Предложены усовершенствованные конструкции циклонов типа ЦН.

Ил. 5. Библиогр. – 45 назв.

УДК 621.928.37+621.928.93

Мисюля Д. И., Кузьмин В. В., Марков В. А. **Технико-экономическое обоснование применения раскручивающих устройств в циклонах** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 164–168.

В статье представлено технико-экономическое обоснование применения разработанных конструкций раскручивающих устройств в циклонных аппаратах: лопастного раскручивателя и раскручивающего устройства с рециркуляцией потока, позволяющих существенно снизить гидравлическое сопротивление и повысить эффективность улавливания дисперсных частиц. Приведены расчеты экономии энергии и денежных средств при очистке газа в циклонах с разработанными раскручивающими устройствами. При использовании в наиболее распространенных циклонах ЦН-11 и ЦН-15 лопастного раскручивателя энергетические затраты на очистку 1000 м<sup>3</sup> газа снижаются в среднем на 0,25 и 0,15 кВт·ч, а при использовании раскручивающего устройства с рециркуляцией потока – на 0,2 и 0,11 кВт·ч соответственно. Срок окупаемости дополнительных затрат на раскручивающее устройство составит менее года.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 12 назв.

УДК 66.023

Калишук Д. Г., Саевич Н. П., Ивашкевич О. А., Григорьев Ю. В. **Использование двухступенчатого контактно-распределительного устройства в реакторах опытно-промышленной установки производства метиловых эфиров жирных кислот** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 169–172.

Обосновано значение диспергирования и равномерного распределения потоков в аппаратах для взаимодействий жидкость – жидкость. Показаны актуальность диспергирования фаз и распределения потоков в колонных реакторах установки для получения метиловых эфиров жирных кислот. Описаны конструкция и принцип действия контактно-распределительного устройства для реакторов этерификации, нейтрализации и промывки данной установки. На основе опыта эксплуатации установки подтверждены работоспособность и эффективность устройства, а также даны рекомендации по его более широкому использованию.

Ил. 5. Библиогр. – 9 назв.

УДК 541.12.01:66.071.7

Калишук Д. Г., Воробьев А. Д., Махрова Е. В., Гундилович Н. Н., Полуянович Е. Ф. **Расчетные зависимости для описания равновесия абсорбционно-десорбционных процессов в системах NH<sub>3</sub> – вода и SO<sub>2</sub> – вода** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 173–175.

Проведен анализ существующих справочных данных экспериментального характера и зависимостей для определения условий равновесия абсорбционно-десорбционных процессов в системах NH<sub>3</sub> – вода и SO<sub>2</sub> – вода. В результате обработки справочных данных получены расчетные зависимости для описания равновесия. Отклонение величин, полученных по приведенным зависимостям, от справочных не превышает 5,4%. Даны рекомендации по применению зависимостей в инженерных расчетах.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 7 назв.

УДК 620.9:657.471

Здитовецкая С. В., Володин В. И. **Влияние потерь давления на энергетическую эффективность пароконденсационных трансформаторов тепла** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 176–178.

В работе приведены результаты исследования влияния потерь давления в испарителе и конденсаторе со стороны хладагента, обусловленных трением и местными сопротивлениями, на энергетическую эффективность холодильно-нагревательной установки. Потери давления приводят к росту потребления энергии на привод компрессора и снижению холодо- и теплопроизводительности установки. При проектировании и выборе оборудования для пароконденсационных трансформаторов тепла их необходимо учитывать.

Ил. 7. Библиогр. – 5 назв.

УДК 621.577

Филатов С. О., Володин В. И. **Численное моделирование совместной работы утилизатора теплоты грунта с теплоприемником** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 179–183.

Развитие использования нетрадиционных возобновляемых источников энергии включает в себя технологию утилизации низкопотенциальной теплоты верхних слоев грунта. В работе представлена математическая

модель совместной работы вертикального грунтового теплообменника с испарителем теплового насоса. В результате проведенного анализа установлено, что в рассматриваемых условиях тепловой поток существенно зависит от температуры грунта и пропорционален ее изменению. Выявлена неравномерность коэффициента теплоотдачи при кипении по длине труб, связанная с изменением паросодержания и режима течения двухфазного потока. Показано влияние теплопроводности заполнителя скважины ГТО на работу системы. Установлено, что с ростом кратности циркуляции в испарителе тепловой поток увеличивается до 40%.

Ил. 7. Библиогр. – 8 назв.

УДК 532.51

Протасов С. К., Боровик А. А., Матвейко Н. П., Шевелев Д. А. **Исследование распределителя газа для насадочных колонн** // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганич. в-в. – С. 184–187.

В статье рассмотрена конструкция распределителя газа для массообменных колонн с тремя отбойниками, в частности для насадочных колонн. Выполнен обзор и анализ существующих подводов газового (парового) потока в колонну и способов его равномерного распределения по сечению. Приведены результаты исследований по равномерности распределения потока газа по сечению колонны и по гидравлическому сопротивлению для различных распределителей газа. В результате исследований установлено, что конструкция распределителя газового потока с тремя отбойниками обладает низким гидравлическим сопротивлением и равномерно распределяет поток газа по сечению колонны.

Ил. 7. Библиогр. – 3 назв.

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ .....</b>	<b>3</b>
<b>Жарский И. М., Орехова С. Е., Курило И. И., Бычек И. В., Крышилович Е. В.</b> Перспективность утилизации ванадийсодержащих отходов предприятий, использующих в качестве топлива мазут.....	3
<b>Антихович И. В., Крупник С. М., Черник А. А., Жарский И. М.</b> Электрохимическое осаждение никелевых покрытий из ацетатно-хлоридного электролита в импульсном режиме.....	8
<b>Михедова Е. В., Черник А. А., Жарский И. М.</b> Применение импульсного электролиза для нанесения медных покрытий на стальную и чугунную основу из цитратного электролита....	13
<b>Салыгиц О. И., Орехова С. Е., Ашуйко В. А., Оскирко О. В.</b> Пигменты с антикоррозионными свойствами на основе соединений переходных металлов.....	16
<b>Ашуйко В. А., Соколовская О. Е., Новикова Л. Н., Орехова С. Е.</b> Выделение сульфата аммония из маточного раствора при производстве метилакрилата.....	19
<b>Болвако А. К., Черник А. А.</b> Электрохимическое окисление Cr (III) на допированных анодах из PbO <sub>2</sub> .....	23
<b>Богомазова Н. В., Остапенко Е. В., Андрухович И. М.</b> Влияние состава электролита на особенности формирования пористого анодного оксида алюминия.....	26
<b>Кандидатова И. Н., Башкиров Л. А., Петров Г. С.</b> Термический анализ, тепловое расширение индатов празеодима-лантана Pr <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> InO <sub>3</sub> .....	29
<b>Чижова Е. А., Клындюк А. И.</b> Термоэлектрические свойства керамики на основе плумбатов бария – стронция.....	32
<b>Затюпо А. А., Башкиров Л. А., Шичкова Т. А., Петров Г. С.</b> Физико-химические свойства твердых растворов Bi <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>3</sub> , синтезированных с использованием разных методов.....	37
<b>Мацукевич И. В., Клындюк А. И.</b> Влияние метода получения на микроструктуру и физико-химические свойства кобальтитов (Ca,Bi) <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9+δ</sub> .....	42
<b>Корнилова Т. М., Кузьменков М. И., Лукаш Е. В.</b> Получение стеклодоломитовых листов .....	48
<b>Сушкевич А. В., Кузьменков М. И., Шалухо Н. М., Манак Т. Н.</b> Проявление метастабильного парагенезиса при твердофазовом взаимодействии в системе CaO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – SiO <sub>2</sub> .....	51
<b>Румынская Е. И., Кузьменков М. И.</b> Получение огнезащитного покрытия для стальных строительных конструкций на фосфатной связке .....	57
<b>Козловская И. Ю., Марцуль В. Н.</b> Выделение лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти.....	62
<b>Романовский В. И., Андреева Н. А.</b> Очистка промывных вод станций обезжелезивания .....	66
<b>Марцуль В. Н., Залыгина О. С., Шибeka Л. А., Лихачева А. В., Романовский В. И.</b> Некоторые направления использования отходов гальванического производства.....	70
<b>Марцуль В. Н., Лихачева А. В., Шибeka Л. А., Залыгина О. С., Романовский В. И., Ходин В. В.</b> Инвентаризация гальванических шламов и осадков очистных сооружений, образующихся на предприятиях Республики Беларусь .....	76
<b>Соколовский А. Е., Радион Е. В.</b> Гидроксикомплексообразование в системе Al <sup>3+</sup> – Mn <sup>2+</sup> – NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – H <sub>2</sub> O .....	84
<b>Савосько И. В., Зинькова Т. Н.</b> Определение фторид-ионов с применением электрода «ЭККОМ-Ф».....	87
<b>Сумич А. И., Ещенко Л. С., Алексеев А. Д., Чумак С. В.</b> Исследование условий получения сесквикарбоната натрия .....	91
<b>Ещенко Л. С., Малицкая Л. Ю., Жук Г. М., Пешков С. Ю.</b> Исследование свойств суспензий на основе гальваношламов .....	95
<b>Махрова Е. В., Ещенко Л. С., Крупица Н. В.</b> Получение полигидратов оксида магния как наполнителей для электрореологических суспензий .....	99
<b>Можейко Ф. Ф., Поткина Т. Н., Гончарик И. И., Войтенко А. И., Шевчук В. В.</b> Устранение отрицательного влияния тонкодисперсных шламов на процесс обогащения фосфоритов .....	104

<b>Можейко Ф. Ф., Поткина Т. Н., Гончарик И. И., Войтенко А. И., Шевчук В. В.</b> Действие реагентов-пенообразователей на процесс флотации фосфоритовых руд.....	110
<b>Москальчук Л. Н., Баклай А. А., Леонтьева Т. Г., Лемутова М. И.</b> Синтез и свойства композиционного сорбента на основе алюмосиликатов, выделенных из глинисто-солевых шламов.....	116
<b>ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА, ТЕПЛОТЕХНИКА И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ .....</b>	<b>121</b>
<b>Павлечко В. Н.</b> Сравнение эффективности массообмена в различных видах комплексной модели .....	121
<b>Козловский В. И., Вайтехович П. Е.</b> Измельчение материалов в шаровой мельнице с мешалкой.....	126
<b>Чиркун Д. И., Левданский А. Э., Ярмолик С. В., Левданский Э. И.</b> Численное моделирование процесса разделения в воздушном многокаскадном гравитационном классификаторе .....	130
<b>Волк А. М., Вилькоцкий А. И., Левданский А. Э.</b> Моделирование процессов газодисперсионного разделения суспензий.....	134
<b>Андрижиевский А. А., Вороницкая А. П., Синкевич А. Е.</b> Сравнительный анализ результатов тестовых испытаний гидродинамических характеристик мощностного ряда пластинчатых теплообменников для тепловых пунктов.....	140
<b>Андрижиевский А. А., Трифионов А. Г., Пронкевич Т. Ю.</b> Оценка условий теплообмена в бассейне выдержки отработавшего ядерного топлива с учетом эффекта испарения .....	145
<b>Андрижиевский А. А., Вороницкая А. П., Лукашевич А. Г.</b> Разработка и верификация пространственного вычислительного аналога биметаллической контактной поверхности теплообмена .....	150
<b>Мисюля Д. И., Кузьмин В. В., Марков В. А.</b> Сравнительный анализ технических характеристик циклонных пылеуловителей .....	154
<b>Мисюля Д. И., Кузьмин В. В., Марков В. А.</b> Техничко-экономическое обоснование применения раскручивающих устройств в циклонах.....	164
<b>Калишук Д. Г., Саевич Н. П., Ивашкевич О. А., Григорьев Ю. В.</b> Использование двухступенчатого контактно-распределительного устройства в реакторах опытно-промышленной установки производства метиловых эфиров жирных кислот .....	169
<b>Калишук Д. Г., Воробьев А. Д., Махрова Е. В., Гундилович Н. Н., Полуянович Е. Ф.</b> Расчетные зависимости для описания равновесия абсорбционно-десорбционных процессов в системах $\text{NH}_3$ – вода и $\text{SO}_2$ – вода .....	173
<b>Здитовецкая С. В., Володин В. И.</b> Влияние потерь давления на энергетическую эффективность пароконденсационных трансформаторов тепла .....	176
<b>Филатов С. О., Володин В. И.</b> Численное моделирование совместной работы утилизатора теплоты грунта с теплоприемником .....	179
<b>Протасов С. К., Боровик А. А., Матвейко Н. П., Шевелев Д. А.</b> Исследование распределителя газа для насадочных колонн .....	184
<b>РЕФЕРАТЫ .....</b>	<b>188</b>

**№ 3 (150) 2012 год**

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Химия и технология  
неорганических материалов и веществ

Химическая техника,  
теплотехника и энергосбережение