

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

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

№ 3 (159) 2013 год

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Минск 2013

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. Эмелло, доцент кафедры физической и коллоидной химии БГТУ, 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»*

Редакторы: Е. С. Ватеичкина, Т. Е. Самсанович
Компьютерная верстка: Е. С. Ватеичкина, Е. В. Ильченко, О. Ю. Шантарович
Корректоры: Е. С. Ватеичкина, Т. Е. Самсанович

Подписано в печать 24.06.2013. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 23,3. Уч.-изд. л. 24,9.
Тираж 110 экз. Заказ 260.

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», 2013

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 66.097.3

И. М. Жарский, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ);
И. И. Курило, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **И. В. Бычек**, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ); **Е. В. Крышилович**, младший научный сотрудник (БГТУ)

ВЫДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ИЗ ШЛАМОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Потенциальным источником вторичного ванадийсодержащего сырья в Республике Беларусь являются ванадийсодержащие шламы, образующиеся при сгорании мазута в котельных установках электростанций. Концентрация в них ванадия в десятки раз превышает его содержание в традиционном рудном сырье. Установлено суммарное количество ванадийсодержащих шламов на территории Республики Беларусь на начало 2012 г. Разработаны способы выделения ванадийсодержащих компонентов из ванадийсодержащих шламов ТЭС с использованием гидрометаллургического метода. Изучено влияние способов выделения соединений ванадия из шламов ТЭС на их состав и степень извлечения.

In the Republic of Belarus a potential source of vanadium-containing secondary raw materials is vanadium-containing sludges that generated by the combustion of fuel oil in the boiler units of power plants. Vanadium concentration of them is in times greater than its content in the traditional ore raw materials. The total number of vanadium-containing sludge on the territory of the Republic of Belarus for the beginning of 2012 has been established. Developed methods of vanadium-containing compounds extraction from vanadium-containing sludge TPS with the use of hydrometallurgical method. The influence of the ways vanadium-containing compounds extraction from sludge TPS to their composition and level of extraction has been studied.

Введение. Дефицит ванадиевой продукции в Республике Беларусь как одного из основных элементов легирования стали, сырья для изготовления катализаторов, пигментов, цветных эмалей, глазурей и стекол оценивается десятками тонн. Ванадийсодержащие сырье и готовая продукция импортируются в нашу страну из Российской Федерации и стран дальнего зарубежья.

Потенциальным источником вторичного ванадийсодержащего сырья в Республике Беларусь являются твердые продукты сгорания углеводородного сырья на тепловых электростанциях (ТЭС), отработанные ванадиевые катализаторы сернокислотного производства. Концентрация в них ванадия в 10–100 раз превышает его содержание в традиционном рудном сырье – титаномагниевого рудах (примерно 0,14–0,17% в пересчете на V_2O_5). В высокотемпературной зоне котлоагрегата при сжигании мазута образуются зольные остатки с высоким (до 20%) содержанием V_2O_5 . Шламы, полученные после нейтрализации образовавшихся на поверхности воздухонаг-

ревателя твердых продуктов сгорания, содержат до 10% оксида ванадия (V) [1].

Кроме повышенного содержания соединений ванадия в твердых продуктах сгорания углеродсодержащего сырья, ценность их как источника вторичного сырья заключается в том, что они не требуют дополнительных этапов добычи: обогащения, агломерации, доменной плавки и удаления ванадия из чугуна в конверторах. Данные технологические процессы являются обязательными при получении конверторных ванадиевых шлаков – исходного продукта для получения ванадия по пирометаллургической технологии.

В Республике Беларусь в настоящее время отсутствуют промышленно опробованные технологии извлечения ванадия из промышленных ванадийсодержащих отходов. Актуальность переработки ванадийсодержащих промышленных отходов обусловлена не только рентабельностью производства, но и обостряющейся экологической ситуацией в Республике Беларусь. Если ранее предприятия могли вывозить ванадийсодержащие отходы в Российскую Федерацию на

переработку, то после вступления в силу для Республики Беларусь 9 марта 2000 г. Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением предприятия вынуждены организовывать долгосрочное хранение данных видов отходов, относящихся ко второму классу опасности, на своих территориях. Складирование ванадийсодержащих отходов сопряжено с изъятием земель под шламо- и хвостохранилища, загрязнением поверхностных стоков и подземных вод, а также приземной атмосферы и почв токсичными компонентами, распространяющимися на значительные расстояния. Поэтому разработка способов переработки ванадийсодержащих отходов обеспечивает решение двух основных задач: расширение сырьевой базы на остродефицитный металл и снижение экологической нагрузки на природную среду.

Основная часть. Совместно с РУП «Бел НИЦ «Экология» был проведен анализ образования, движения и накопления отходов ванадийсодержащего шлама по различным субъектам хозяйствования Республики Беларусь в 2011 г. (табл. 1).

Согласно статистическим данным, суммарный объем образования ванадийсодержащего шлама в 2011 г. составил 4,43 т, в то время как в 2010 г. – 19,85 т. Основными поставщиками данного вида отходов являются десять крупных субъектов хозяйствования: ТЭЦ, ГРЭС, межрайонные предприятия электрических сетей. Более мелкие предприятия, использующие в качестве топлива мазут, не учитывают данные виды отходов. Наиболее крупным производителем ванадийсодержащего шлама, как и в предыдущие 10 лет, является Минская теплоэлектроцентраль № 3 республиканского унитарного предприятия «МинскЭнерго» – 4,35 т (2011 г.).

Существенное уменьшение объемов образования ванадийсодержащих шламов в последние годы, в первую очередь, объясняется тем, что предприятия, производящие тепловую энергию, отказываются от использования мазута и переходят на другие виды топлива. Однако, несмотря на то, что объемы образования данного вида отхода в последние годы в масштабе нашей страны невелики, объемы накопления весьма существенны, с каждым годом возрастают и на начало 2012 г. составляют 10 391,26 т.

Таблица 1

Образование, использование и удаление ванадийсодержащего шлама в 2011 г.

Наименование предприятия	Наличие отходов на начало года, т	Объем образования отходов, т	Использовано, передано, реализовано отходов, т	Объем удаленных отходов, т	Наличие отходов на конец года, т
Березовская ГРЭС	35,04	0,00	0,00	0,00	35,04
Витебская ТЭЦ филиал республиканского унитарного предприятия электроэнергетики «ВитебскЭнерго»	1 510,50	0,00	0,00	0,00	1 510,50
Новополоцкая ТЭЦ филиал республиканского унитарного предприятия электроэнергетики «ВитебскЭнерго»	265,96	0,00	0,00	0,00	265,96
Лукомльская ГРЭС республиканского унитарного предприятия «ВитебскЭнерго»	2 782,23	0,06	0,00	0,06	2 782,29
Минская теплоэлектроцентраль № 3 РУП «МинскЭнерго»	5 773,23	4,35	0,00	4,35	5 777,57
Мозырская теплоэлектроцентраль	5,87	0,02	0,00	0,02	5,89
Гродненская теплоэлектроцентраль № 2 РУП «ГродноЭнерго»	0,089	0,01	0,00	0,01	0,90
Молодечненские электрические сети республиканского унитарного предприятия «МинскЭнерго»	0,80	0,00	0,00	0,00	0,80
Жодинская теплоэлектроцентраль РУП «МинскЭнерго»	4,35	0,00	0,00	0,00	4,35
Филиал могилевского республиканского унитарного предприятия электроэнергетики «МогилевЭнерго» концерна «БелЭнерго» Бобруйская ТЭЦ-2	7,97	0,00	0,00	0,00	7,97
<i>Итого</i>	10 386,83	4,43	0,00	4,43	10 391,26

Результаты анализа усредненных элементных составов ванадийсодержащих отходов ТЭС показали, что содержание ванадия в надосадочной жидкости из шламохранилищ и в осадках шламохранилищ не превышает 1 мас. %. Это объясняется тем, что ванадийсодержащие отходы ТЭС помещают совместно с другими промышленными отходами в открытых шламохранилищах. Наибольшее содержание ванадия наблюдается в золе от сжигания мазута (около 2–3 мас. %).

Для исследований были выбраны ванадийсодержащие зольные остатки, образующиеся при сжигании мазута на КУП «Витебский кондитерский комбинат «Витьба» (г. Полоцк), содержащие 4,56 мас. % ванадия в пересчете на V_2O_5 .

Существенное различие растворимости в воде основных компонентов зольных остатков ТЭС обуславливает возможность использования гидрометаллургических и комбинированных способов их переработки. Основными стадиями гидрометаллургического способа переработки ванадийсодержащих промышленных отходов являются выщелачивание основных компонентов шламов и выделение ванадийсодержащих соединений из полученных растворов.

Для оптимизации стадии выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ванадийсодержащих зольных остатков определены особенности процесса их растворения в воде и в водных растворах H_2SO_4 , HCl , $NH_3 \cdot H_2O$, KOH , а также в растворах соляной или серной кислот, содержащих окислитель (H_2O_2 или $(NH_4)_2S_2O_8$) [2].

Установлено, что существенное влияние на величину общей потери массы зольных остатков отношение жидкой (Ж) и твердой (Т) фаз оказывает только до значений, равных пяти, а их максимальная растворимость достигается уже в течение первых 10 мин (рис. 1).

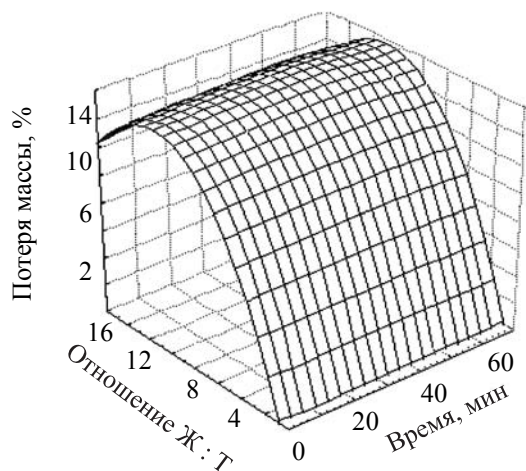


Рис. 1. Динамика растворения зольных остатков в воде при различном отношении Т : Ж. Температура 20°C

Увеличение времени выщелачивания более чем на 60 мин и отношения Ж : Т более чем на 12 приводит к некоторому уменьшению потери массы золы и степени выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из них, что, вероятно, обусловлено усилением процессов гидролиза.

Повышение температуры не оказывает существенного влияния на скорость растворения зольных остатков и степень выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из них.

Результаты исследований показали, что наиболее предпочтительным растворителем являются растворы соляной кислоты. При повышении концентрации соляной кислоты от 0,1 до 6,0 моль/дм³ общая потеря массы золы увеличивается на 41%, а степень выделения ванадийсодержащих компонентов из них – на 47%, что связано с хорошей растворимостью образующихся хлоридов металлов (рис. 2).

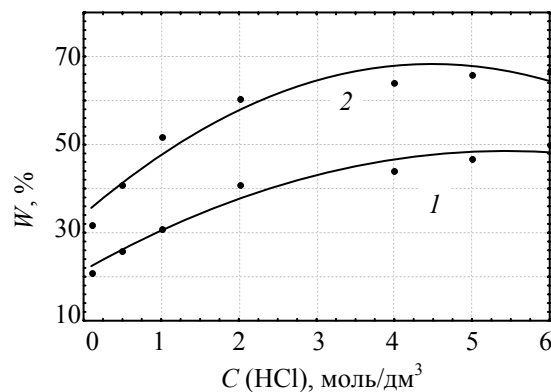


Рис. 2. Потеря массы зольных остатков (1) и степень выделения ванадийсодержащих компонентов (2) в растворах соляной кислоты. Т : Ж = 10. Температура 20°C

При введении в растворы соляной кислоты пероксида водорода степень выделения ванадия увеличивается в 1,5 раза (табл. 2). С целью интенсификации процесса извлечения ванадийсодержащих компонентов из шламов ТЭС была изучена растворимость зольных остатков при сонохимической обработке. Для этих целей использовали ультразвуковую установку (УЗ) с пьезоэлектрическим излучателем производства фирмы «ИНЛАБ» (Россия) ИЛ 100-6/1 со следующими характеристиками: мощность – 630 Вт, рабочая частота – 22 кГц, амплитуда колебаний – не менее 40 мкм, объем обрабатываемой суспензии – 50 мл, длительность обработки – 3 мин.

Проведенные исследования показали, что сонохимическая обработка суспензий золы в кислых средах не приводит к увеличению

растворимости зольных остатков. Степень извлечения ванадийсодержащих компонентов при УЗ-обработке изменяется очень незначительно: в отсутствие окислителя в растворе выщелачивания – уменьшается, а в растворах, содержащих пероксид водорода или персульфат аммония, – увеличивается на 2–5% (табл. 2). Полученные данные свидетельствуют о том, что степень выделения ванадия из шламов ТЭС в основном определяется наличием в составе растворов выщелачивания окислителя. Сонохимическая обработка несколько интенсифицирует реакцию окисления ванадийсодержащих компонентов золы. Однако активизация гидродинамического режима, кавитационные явления, которыми сопровождается УЗ-воздействие, не оказывают влияния на процесс выщелачивания ванадийсодержащих компонентов. Поэтому использование УЗ на этой стадии переработки шламов ТЭС экономически не оправдано.

С целью интенсификации стадии выщелачивания, увеличения степени выделения ванадийсодержащих компонентов из перерабатываемых отходов, уменьшения расхода реагентов, оптимизации водопотребления была изучена возможность использования электрохимических методов в процессе переработки ванадийсодержащих шламов ТЭС.

Поскольку наиболее предпочтительным растворителем шламов ТЭС являются растворы соляной кислоты, содержащие окислители, то в качестве фонового электролита электрохимического выщелачивания использовали растворы HCl. Электролиз проводили в однокамерном электролизере в течение 30 мин при температуре 20°C. В качестве анода использовали полый графитовый цилиндр, плотно прилегающий к стенкам электролизера. Катодом служила железная пластинка, помещенная в чехол из хлориновой ткани и закрепленная на катодной штанге в центре электролизера. Соотношение площадей анода и катода составля-

ло 5 : 1. В электролизер помещали золу при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 10. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки.

Результаты проведенных исследований показаны на рис. 3. Как видно из представленных данных, с увеличением анодной плотности тока общая потеря массы ванадийсодержащих шламов ТЭС уменьшается. Это можно объяснить тем, что с повышением плотности тока увеличивается выход по току водорода. Подщелачивание в прикатодной области приводит к усилению процессов гидролиза и формированию на катоде дендридообразных осадков гидроксидов и основных солей металлов, присутствующих в электролите.

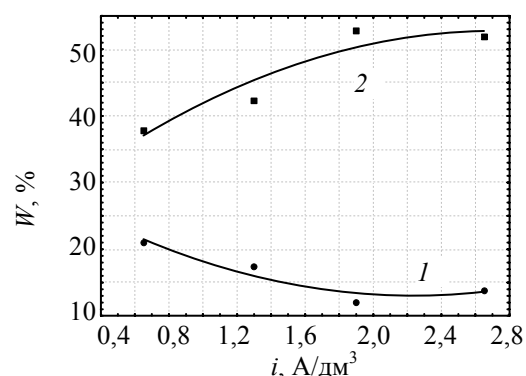


Рис. 3. Потеря массы зольных остатков (1) и степень выделения ванадийсодержащих компонентов (2) при увеличении анодной плотности тока

Степень выделения ванадийсодержащих компонентов в процессе электрохимического выщелачивания достигает 40–50% и с ростом анодной плотности тока от 0,7 до 2,7 А/дм² увеличивается более чем на 30%.

При нагревании полученных растворов выщелачивания соединения ванадия подвергаются гидролизу. При этом наблюдается процесс термогидролитического осаждения V₂O₅.

Таблица 2

Выщелачивание ванадийсодержащих компонентов из зольных остатков ТЭС без и при наложении ультразвукового поля

Составы растворов выщелачивания	Потеря массы золы, %	Степень выделения ванадия, %	
		без наложения УЗ-поля	при наложении УЗ-поля
Вода	14,5	19,8	19,7
H ₂ SO ₄ (pH = 1,25)	13,5	13,9	13,7
H ₂ SO ₄ (pH = 1,25) + 0,2 моль/дм ³ H ₂ O ₂	13,6	20,3	20,8
H ₂ SO ₄ (pH = 1,29) + 0,03 моль/дм ³ (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	16,0	22,8	24,0
HCl 0,1 моль/дм ³	20,4	31,21	30,8
HCl 0,1 моль/л + 0,07 моль/дм ³ H ₂ O ₂	20,9	42,77	43,2

Для интенсификации процесса выделения и концентрирования ванадия из растворов выщелачивания было изучено влияние температуры и предварительного окисления предгидролизных растворов на скорость гидролитического осаждения ванадия (V).

Для получения предгидролизных растворов, содержащих преимущественно соединения ванадия (V), растворы выщелачивания зольных остатков обрабатывали пероксидом водорода и персульфатом аммония. Основными преимуществами использованных окислителей являются обеспечение высокой скорости и полноты окисления, а также отсутствие дополнительных компонентов, которые загрязняют отработанные растворы выщелачивания и затрудняют его последующую регенерацию.

Поскольку определение соединений ванадия в различных степенях окисления при их совместном присутствии в растворе затруднено, то о преимущественном образовании той или иной формы ванадия судили путем сравнения окраски растворов выщелачивания с известными аналогами.

При обработке растворов выщелачивания пероксидными соединениями в сильнокислой среде (рН до 2) образуются растворы, содержащие пероксоли радикала $[V(O_2)]^{3+}$, имеющие коричнево-красную окраску.

При значении рН более 2 образуются желтые растворы, содержащие моно- и дипероксованадат-ионы $[VO_3(O_2)]^{3-}$, $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$.

При хранении пероксо соединений ванадия в воде подвергаются гидролизу с образованием пероксида водорода, который в свою очередь разлагается с выделением кислорода [3, 4].

Обнаружили, что введение в растворы выщелачивания H_2O_2 и $(NH_4)_2S_2O_8$ приводит к изменению окраски раствора от зеленой, характерной для растворов выщелачивания, до коричневой, что свидетельствует об образовании в растворе пероксоли радикала $[V(O_2)]^{3+}$.

Установлено, что остаточная концентрация ванадия в сернокислых растворах после термогидролиза в пересчете на V_2O_5 независимо от их исходной концентрации и количества окислителя в растворе не превышает $0,0033$ моль/дм³.

Как следует из представленных данных (рис. 4), предварительное окисление растворов выщелачивания пероксидом водорода приводит к увеличению скорости образования осадка до 60%.

Выявлено, что для выделения V_2O_5 из растворов выщелачивания оптимальным является

следующее соотношение $nV_2O_5 : nH_2O_2 = 1 : 2$ и $nV_2O_5 : n(NH_4)_2S_2O_8 = 5 : 1$. Экспериментально установлено, что при кипячении полученных растворов на протяжении 5 мин в осадок переходит практически весь ванадий, содержащийся в растворах выщелачивания. Кроме того, дальнейшее увеличение содержания окислителя в растворе не приводит к увеличению количества выделенного оксида ванадия (V), а, наоборот, затрудняет извлечение продуктов окисления из растворов.

Использование в качестве окислителя персульфата аммония позволяет снизить температуру выделения соединений ванадия из растворов выщелачивания ванадийсодержащих шламов ТЭС.

Анализ элементных составов, который установлен методом EDX, показал, что содержание ванадия в выделенном из предварительно окисленных растворов выщелачивания продукте превышало 40% в пересчете на V_2O_5 .

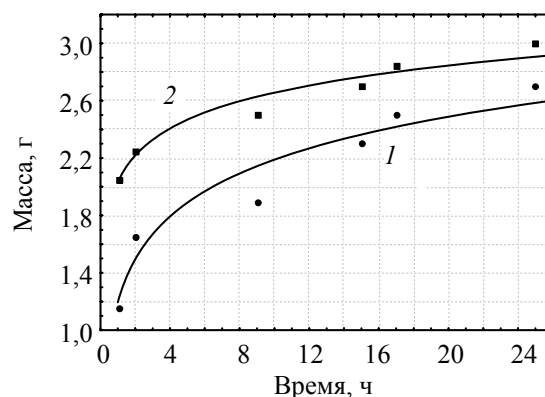


Рис. 4. Динамика гидролитического осаждения V_2O_5 при $45^\circ C$:

- 1 – без обработки окислителями;
2 – раствор выщелачивания, обработанный окислителем

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования гидрометаллургического способа для переработки ванадийсодержащих шламов ТЭС, включающего стадии окислительного выщелачивания в солянокислых растворах и термогидролитического выделения V_2O_5 из полученных растворов.

Степень выщелачивания соединений ванадия из золы превышает 40% от общего количества ванадия, содержащегося в исходном образце. Проведение процесса окислительного выщелачивания при анодной плотности тока $0,6\text{--}2,5$ А/дм² позволяет увеличить степень выделения ванадия на 10–20% по

сравнению с химическим выщелачиванием в растворах без окислителя.

Содержание ванадия в выделенном из растворов выщелачивания в процессе термогидролиза продукте превышало 40% в пересчете на V_2O_5 .

Литература

1. Центр водных технологий. Передовые технологии очистки. Ванадий [Электронный ресурс]. – 2008. – Режим доступа: <http://www.water.ru/bz/param/vanadium.shtml>. – Дата доступа: 10.10.2008.

2. Возможность использования гидрометаллургических методов для переработки ванадий-содержащих шламов ТЭС / С. Е. Орехова [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. – 2012. – Вып. 8. – С. 50–57.

3. Музгин, В. Н. Аналитическая химия ванадия / В. Н. Музгин, Л. Б. Хамзина. – М.: Наука, 1981. – 180 с.

4. Dimerization of aquadioxovanadium(V) ion in concentrated perchloric and sulfuric acid media / С. Madic [et al.] // Inorg. Chem. – 1984. – Vol. 23, N 4. – P. 469–476.

Поступила 22.02.2013

УДК 621.357.7

И. М. Жарский, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ);**И. И. Курило**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **О. В. Оскирко**, аспирант (БГТУ)**СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРТОВАНАДАТА ВИСМУТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ КАК ПИГМЕНТА ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Предложена методика сольвотермического синтеза ортованадата висмута. Определены физико-химические свойства полученного образца: маслосмекость I и II рода, pH водной вытяжки, размер частиц, плотность. Проведены электрохимические исследования его ингибирующих свойств по отношению к стальной подложке. Установлено, что полученный ортованадат висмута может быть использован в лакокрасочной промышленности в качестве замены свинецсодержащих и хроматных пигментов желтого цвета.

The orthovanadate bismuth was synthesized by solvothermal method. Physicochemical properties (oil-absorption power of I and II type, pH of the aqueous extract, the particle size and density) of the obtained pigment were determined. Corrosion stability of the synthesized pigment was studied by electrochemical method. The chemical compound is characterized by low solubility and can be used as a replacement for yellow lead-bearing and chromate pigments.

Введение. В связи с современными экологическими требованиями приоритетным направлением разработки пигментов для лакокрасочной промышленности является производство нетоксичных антикоррозионных пигментов, способных заменить свинецсодержащие и хроматные пигменты.

В нашей стране в качестве желтых пигментов используют пигменты на основе оксидов, хроматов, сульфатов и молибдатов свинца. Альтернативой этим пигментам может служить ортованадат висмута. Несмотря на то, что это соединение является более дорогим продуктом, чем соединения свинца, ортованадат висмута имеет значительно более высокую красящую силу и намного более чистый оттенок [1].

Основными характеристиками пигментов являются цвет, укрывистость, интенсивность окраски, форма и размер частиц, смачиваемость, маслосмекость, устойчивость к атмосферным воздействиям, свету, теплу, химическая стойкость [1]. Свойства пигментов в основном определяются условиями их синтеза. Безводные ванадаты многих металлов, как правило, получают спеканием их оксидов, карбонатов или нитратов с V_2O_5 или NH_4VO_3 , что ограничивает возможности управления процессом синтеза, требует высоких энергетических затрат, приводит к образованию побочных токсичных газообразных продуктов.

Для синтеза ортованадата висмута перспективным является применение сольвотермического метода с использованием в качестве прекурсоров водных растворов электролитов [2]. Данный метод позволяет управлять свойствами получаемой дисперсной фазы за счет варьирования условий синтеза (природы, концентрации реагирующих веществ и растворителя, pH рас-

твора, температуры, стадийности проведения процесса и т. д.), прост и доступен в реализации, дает возможность проводить процесс при атмосферном давлении и достаточно низких (не более $100^\circ C$) температурах, не требует специального оборудования.

Целью представленной работы было изучение возможности использования сольвотермического метода для синтеза ортованадата висмута, пригодного для применения в качестве антикоррозионного пигмента в лакокрасочной промышленности, а также изучение его физико-химических свойств.

Основная часть. Морфологию и элементный состав синтезированных продуктов изучали методом EDX на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оснащенный системой химического микроанализа EDX JED-2201 с точностью до 0,5%.

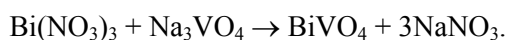
Рентгенографическое исследование фазового состава (РФА) продуктов синтеза выполняли на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия) с использованием CuK_α -излучения. Полученные рентгенограммы обрабатывались с помощью программы EVA, входящей в комплект программного обеспечения дифрактометра DiffractPlus. Фазовый состав определяли с использованием международной базы рентгенографических данных Powder Diffraction file.

Исследование дисперсности полученных пигментов проводили на лазерном микроанализаторе размеров частиц Analysette 22. Диапазон измерения прибора 0,1–602,5 мкм.

Истинную плотность устанавливали пикнометрическим методом, согласно ГОСТ 21119.5. Маслосмекость пигментов и pH 10%-ной водной суспензии определяли по стандартным методикам (ГОСТ 21119.8 и ГОСТ 21119.3 соответственно).

Поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом с использованием программатора IPC-ProM. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. В качестве рабочего электрода использовали сталь марки 08кп (ГОСТ 8832). Видимая поверхность электрода составляла $1,0 \text{ см}^2$. Потенциодинамические анодные кривые снимали в интервале потенциалов от бестокового потенциала до области выделения кислорода.

Синтез ортованадата висмута осуществляли сольвотермическим методом с использованием в качестве прекурсоров водных растворов ванадата натрия ($\text{pH} \approx 13$) и нитрата висмута ($\text{pH} \approx 0$) по реакции



В водных растворах в зависимости от величины pH и концентрации соединений ванадия устойчивы различные формы ванадат-ионов [3]. При смешивании растворов ванадата натрия и соли висмута в мольном соотношении Bi и V , равном $1 : 1$, при $\text{pH} \approx 0,6$ вначале образуется коллоидный раствор ярко-желтого цвета, а затем наблюдается выпадение рыхлой аморфной массы. Установлено, что при вызревании продукта в сильноокислых средах выделенный ортованадат висмута содержит примеси твердых поливанадатов, придающих пигменту коричнево-красное окрашивание.

С целью получения однофазного продукта были выбраны оптимальные условия вызревания ортованадата висмута, включающие следующие стадии: повышение величины pH коллоидного раствора до 3,5 30%-ным раствором гидроксида натрия, перемешивание в течение 1 ч при комнатной температуре, введение 1 н. раствора гидроксида натрия и установление величины pH смеси до 6. Определено, что резкое повышение pH коллоидного раствора приводит к образованию примесей нитрата висмута и формированию осадка бледно-желтого цвета. Чтобы улучшить качество и цвет пигмента, корректировку pH осуществляли постепенно на протяжении 1 ч. Последующее кипячение полученной суспензии в течение 3 ч приводит к образованию мелкодисперсного порошка ортованадата висмута.

Методом EDX установлено, что элементный состав полученного продукта представлен следующим образом, мас. %: $\text{O} - 20,54$; $\text{V} - 17,03$; $\text{Bi} - 62,44$. Мольное соотношение $\text{Bi} : \text{V}$ в составе синтезированного продукта составляет 0,9,

что, возможно, свидетельствует о наличии в нем незначительных количеств примесей V_2O_5 , мета- и поливанадатов висмута. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), в пределах погрешности РФА полученный образец является однофазным и имеет структуру ортованадата висмута [4], что является косвенным доказательством того, что примеси в составе синтезированного продукта являются рентгеноаморфными. Полученное соединение BiVO_4 характеризуется тетрагональной сингонией со следующими параметрами объемно-центрированной решетки: $a = (0,5138 \pm 0,0002) \text{ нм}$, $c = (1,1709 \pm 0,0005) \text{ нм}$, степень тетрагональности $c/a = 2,2788$, объем (V) элементарной ячейки составляет $309,1 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$.

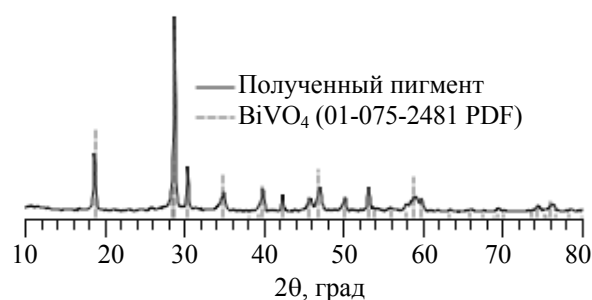


Рис. 1. Рентгенограмма полученного образца

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, сформированные предложенным сольвотермическим методом частицы характеризуются низкой степенью полидисперсности и имеют форму, близкую к сферической (рис. 2).

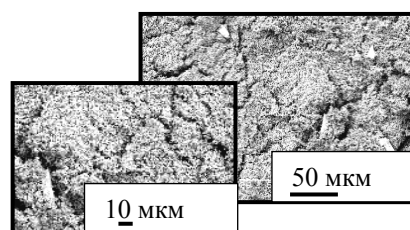


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение исследуемого образца

Распределение частиц ортованадата висмута по размерам представлено в виде интегральных и дифференциальных кривых (рис. 3). Как видно из полученных данных, частицы синтезированного продукта имеют размеры от 0,1 до 7,0 мкм, а основной фракции (56,91%) — от 0,1 до 2,0 мкм. Как правило, использование в лакокрасочной промышленности пигментов с такими малыми размерами частиц позволяет существенно улучшить показатели готовой продукции (интенсивность, блеск, укрывистость) [1].

Экспрессную оценку ингибирующих свойств синтезированного пигмента проводили путем снятия анодных потенциодинамических кривых

на стали марки 08кп в 0,1 н. растворе Na_2SO_4 при температуре 20°C и скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Проведенные исследования показали, что при добавлении в электролит ортованадата висмута бестоковый потенциал смещается в анодную область на 130 мВ (рис. 4).

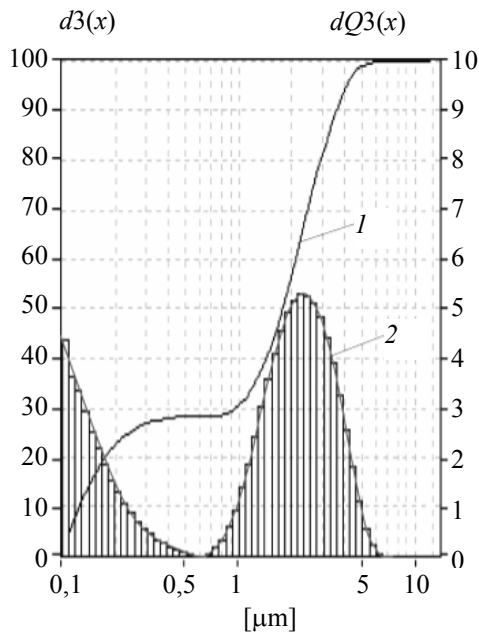


Рис. 3. Интегральная (1) и дифференциальная (2) дисперсионные кривые для синтезированного ортованадата висмута

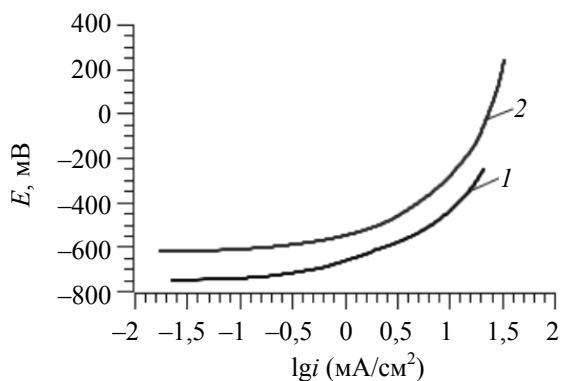


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые в 0,1 н. Na_2SO_4 без ингибитора (1) и в суспензии пигмента (2)

Анодная поляризация приводит к увеличению скорости процесса окисления электрода как в 0,1 н. Na_2SO_4 , так и в суспензии пигмента. Однако при одних и тех же потенциалах скорость анодного окисления стали в суспензии BiVO_4 на 40–50% ниже, чем в отсутствии пигмента. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о пассивирующем действии ортованадата висмута по отношению к стальной подложке.

Изучение физико-химических свойств синтезированного пигмента показало, что истинная

плотность порошка, установленная пикнометрическим методом, составляет 6720 кг/м^3 . Значение pH водной суспензии BiVO_4 равно 6, что обеспечивает устойчивость стальной подложки, находящейся в контакте с пигментом.

Маслоемкость полученного образца ортованадата висмута сравнима с маслоемкостью высокоосновных хроматов цинка (30 г/100 г пигмента), которые по сравнению с ортованадатом висмута имеют блеклый желтый цвет, низкие интенсивность и светостойкость [1]. Маслоемкость II рода, которая показывает количество льняного масла, необходимое для получения краски, готовой к употреблению (т. е. краски малярной консистенции), равна 56 г/100 г пигмента. Низкие значения маслоемкости I и II рода ортованадата висмута определяют относительно невысокую стоимость лакокрасочного материала на его основе.

Изучение химических свойств полученного ортованадата висмута показало, что он практически нерастворим в воде и в органических растворителях, но растворяется в сильно щелочной ($\text{pH} > 13$) и в кислой ($\text{pH} < 2$) средах. Полученные данные свидетельствуют о хороших изолирующих свойствах покрытий на основе синтезированного пигмента.

Заключение. Предложена методика сольвотермического синтеза ортованадата висмута с использованием в качестве прекурсоров водных растворов ванадата натрия и нитрата висмута. Получен ярко-желтый порошок с размерно-морфологическими характеристиками, физико-химическими и ингибирующими свойствами, которые отвечают требованиям, предъявляемым к пигментам, применяемым в лакокрасочной промышленности. Проведенные исследования позволили сделать вывод о возможности замены традиционных хромсодержащих антикоррозионных пигментов на менее токсичный ортованадат висмута в рецептурах лакокрасочных материалов.

Литература

1. Дикерхофф, А. Ванадаты висмута. Высокоэффективные желтые пигменты и их применение / А. Дикерхофф // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. – № 7. – С. 16–17.
2. Сольвотермический синтез смешанооксидных молибден-ванадиевых катализаторов / А. А. Антонова [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. – 2012. – Вып. 8. – С. 7–14.
3. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 1 / под ред. А. М. Прохорова [и др.]. – М.: Советская энцикл., 1988. – 671 с.
4. Фотиев, А. А. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства / А. А. Фотиев, Б. В. Слободин, М. Я. Ходос. – М.: Наука, 1988. – 182 с.

Поступила 22.02.2013

УДК 544.654.2

Н. В. Богомазова, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **Е. И. Филь**, студент (БГТУ);
И. М. Жарский, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ)

ЭЛЕКТРОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ СПЛАВОВ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

Исследованы процессы электроосаждения многокомпонентных сплавов на основе никеля и/или кобальта с включением неметаллических компонентов из сложных электролитов, содержащих лимонную или яблочную кислоту. Подтверждено, что снижение устойчивости образующихся комплексов металлов приводит к увеличению выхода по току металлических компонентов. Использование малатных комплексных электролитов позволяет подавить проявление эффекта аномального соосаждения никеля и кобальта в сплав. Электроосаждение никелевых или кобальтовых сплавов из цитратных электролитов сопровождается сверхстехиометричным соосаждением неметаллических компонентов, в частности фосфора.

Electrodeposition of multicomponent nickel and/or cobalt alloys with nonmetallic inclusion from the complex electrolyte containing citric or malic acid has been investigated. It is confirmed that the decrease in the stability of formed metal complexes provides an increase in metal current efficiency. The use of malate complex electrolyte allows it to diminish the effect of nickel and cobalt anomalous codeposition. Nickel-cobalt alloy electrodeposition from citrate electrolyte is accompanied by an overstoichiometric electrodeposition of nonmetallic component, in particular phosphorus.

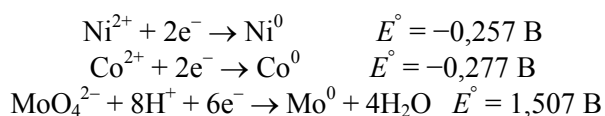
Введение. Одним из наиболее перспективных направлений научно-технического развития современных гальванических процессов является замена индивидуальных металлических покрытий многокомпонентными сплавами, включающими несколько металлических и/или неметаллических компонентов. В сравнении с чистыми металлами сплавы обладают более широким спектром физико-химических свойств. Кроме того, при совместном катодном восстановлении возможно электроосаждение компонентов, которые не выделяются в виде чистых металлов, например, W или Mo [1]. Однако процессы управляемого электроосаждения сплавов гораздо сложнее нанесения индивидуальных металлов. Экспериментальные результаты по получению и исследованию многокомпонентных катодных слоев не всегда соответствуют теоретическим закономерностям, что повышает значимость практических данных о влиянии условий осаждения на свойства покрытий различного состава.

Наша работа посвящена изучению процессов электрохимического получения многокомпонентных сплавов на основе металлов группы железа, включающих неметаллические компоненты. В качестве объектов исследования выбраны две системы:

- 1) четырехкомпонентные сплавы на основе никеля или кобальта (Ni-Mo-P-S или Co-Mo-P-S);
- 2) трехкомпонентные сплавы на основе никеля и кобальта (Ni-Co-P).

Общей особенностью данных сплавов является незначительное присутствие неметаллических компонентов. Однако с точки зрения особенностей соосаждения металлических компо-

нентов указанные сплавы существенно отличаются. Сплавы первого типа содержат молибден, который не осаждается на катоде индивидуально и в то же время сильно отличается от основного металла сплава (Ni или Co) по значению стандартного электродного потенциала:



Сплавы второго типа содержат металлические компоненты, очень близкие по положению в ряду напряжения металлов, что является наиболее благоприятным случаем для детерминированного осаждения сплава. С технологической точки зрения исследованные нами сплавы объединяло присутствие в электролите лиганда органической природы, а также пониженная температура осаждения в сравнении с традиционным электролитом Уоттса.

Потенциальные области применения полученных нами сплавов отличались. Сплавы Ni-Mo-P-S или Co-Mo-P-S после осаждения использовались в качестве электрокатализаторов электрохимического получения водорода, сплавы Ni-Co-P осаждались на медные подложки в качестве микромонтажных покрытий при производстве полупроводниковых электронных приборов. Однако в обоих случаях целью исследований было изучение закономерностей получения качественных сплавных покрытий заданного состава при пониженной температуре из электролита, не содержащего традиционной буферной добавки (борной кислоты), на применение которой с 2004 г. в Европе введены ограничения.

Основная часть. Электроосаждение сплавов осуществлялось в гальваностатическом режиме при катодной плотности тока 1–2 А/дм² и температуре 20–30°C из комплексных электролитов (рН 4–6) на медные подложки. В качестве комплексообразующих и одновременно буферизирующих добавок были выбраны нетоксичные карбоновые кислоты (трехосновная лимонная и двухосновная яблочная), относящиеся к 4 классу опасности по классификации вредных веществ. При этом сплавы системы Ni-Mo-P-S или Co-Mo-P-S осаждались из цитратных электролитов (табл. 1), а сплавы системы Ni-Co-P – из малатных электролитов (табл. 2). Как видно из приведенных данных, использованные электролиты практически не отличались содержанием металлических ионов, а также концентрацией фосфорсодержащего компонента (гипофосфита натрия). Существенное отличие цитратного и малатного электролитов по концентрации органического лиганда связано с необходимостью обеспечения оптимального значения рН электролита, которое для молибденсодержащих сплавов приближалось к 6, а для никель-кобальтовых покрытий имело более низкое значение 4–5.

Таблица 1
Состав цитратных электролитов для осаждения покрытий на основе Ni или Co

Компонент покрытия	Компонент электролита	
	Природа	Концентрация, моль/л
Ni	NiSO ₄ · 7H ₂ O	0,2
Co	CoSO ₄ · 7H ₂ O	0,2
Mo	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0,02
P	Na ₂ PO ₂ · H ₂ O	0,02
S	(NH ₂) ₂ CS	10 ⁻⁴
–	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0,28

Таблица 2
Состав малатных электролитов для осаждения покрытий на основе Ni и Co

Компонент покрытия	Компонент электролита	
	Природа	Концентрация, моль/л
Ni	NiSO ₄ · 7H ₂ O	0,18
Co	CoSO ₄ · 7H ₂ O	0,08
P	Na ₂ PO ₂ · H ₂ O	0,02
–	C ₄ H ₆ O ₅	0,05

Как видно из приведенных данных, для многокомпонентных сплавов, полученных из цитратного электролита (рис. 1, сплавы 1–4), выход по току металлов был значительно ниже,

чем из малатного электролита (рис. 1, сплавы 5, 6). Такое низкое значение выхода по току металлов в цитратном электролите, вероятно, обусловлено рядом факторов.

ВТ, %

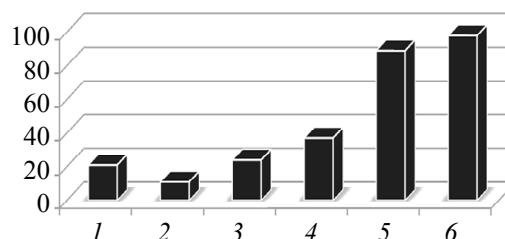


Рис. 1. Выход по току металлов для сплавов: 1 – Co-Mo; 2 – Co-Mo-P-S; 3 – Ni-Mo; 4 – Ni-Mo-P-S; 5 – Ni-Co; 6 – Ni-Co-P

Во-первых, при использовании лигандов сложного состава характерно снижение выхода по току металлов в сравнении с простыми электролитами [2]. Во-вторых, в сплавы этой системы соосаждался молибден, который, с одной стороны, характеризуется низким электрохимическим эквивалентом и, с другой стороны, значительно снижает перенапряжение параллельного процесса выделения водорода на катоде [3]. Однако для комплексного малатного электролита нами зафиксирован высокий выход по току металлов для никель-кобальтовых сплавов даже при комнатной температуре. Это может быть обусловлено благоприятными термодинамическими характеристиками пары Ni-Co, но вместе с тем, очевидно, связано с хорошими буферизирующими свойствами яблочной кислоты в электролите для осаждения металлов группы железа, несмотря на пониженное значение рН малатного электролита, а также с низкой стойкостью малатных комплексов в сравнении с цитратными. Соосаждение неметаллических компонентов в сплавы во всех случаях приводило к уменьшению выхода по току металлов (рис. 1, сплавы 2, 3, 5). Наиболее сильное снижение выхода по току зафиксировано для сплава Co-Mo-P-S (на 48% в сравнении с Co-Mo), несколько меньше – для сплава Ni-Mo-P-S (на 35% в сравнении с Ni-Mo) и совсем незначительно – для сплава Ni-Co-P (на 9% в сравнении с Ni-Co).

По данным растровой электронной микроскопии (рис. 2) наиболее развитая поверхность с округлыми полидисперсными зёрнами характерна для сплава Co-Mo-P-S. Сплавы на основе никеля имели более сглаженную поверхность независимо от природы комплексообразователя. Однако сплавы Ni-Co-P характеризовались повышенной трещиноватостью в сравнении со сплавами Ni-Mo-P-S. Причем для индивиду-

альных никелевых покрытий, полученных из малатных электролитов, растрескивание практически не наблюдалось. Следует отметить, что повышенный выход по току для сплава Ni-Co-P, а также результаты других исследований [4] указывают на благоприятное влияние Co на микроструктуру никель-кобальтовых сплавов за счет снижения процессов наводораживания поверхности покрытия и уменьшения внутренних напряжений в его структуре. Причина зафиксированной нами склонности к микрорастрескиванию визуально качественных покрытий Ni-Co-P может быть связана с уменьшением катодной поляризации при осаждении никелевого сплава за счет кобальта, характеризующегося пониженным перенапряжением кристаллизации.

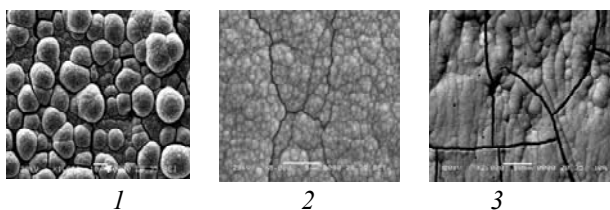


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности сплавов (толщина покрытий 2–3 мкм): 1 – Co-Mo-P-S; 2 – Ni-Mo-P-S; 3 – Ni-Co-P

Химический состав электроосажденных покрытий исследовался с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Результаты анализа (рис. 3) указывают на то, что соосаждение металла и неметалла в изученных системах протекало по-разному. При осаждении из цитратных электролитов доля основного металла в сплаве составляла 85% как для Co, так и для Ni. В малатном электролите при близкой концентрации соли никеля содержание основного металла в сплаве составило только 75%, что, вероятно, обусловлено более интенсивным соосаждением второго металла, поскольку кобальт и молибден существенно отличаются величиной катодной поляризации. Обращает на себя внимание очень низкое содержание молибдена в никелевом сплаве по сравнению с кобальтовым сплавом. Такой результат согласуется с адсорбционно-пленочной гипотезой соосаждения тугоплавких металлов в сплав, согласно которой обогащение кобальтовых сплавов в сравнении с никелевыми объясняется повышенной адсорбционной емкостью гидрооксосоединений кобальта [2]. Для сплава Ni-Mo-P-S, полученного из цитратного электролита, нами зафиксировано наибольшее содержание (14 ат. %) неметаллического компонента (фосфора) в покрытии. Это может быть связано с повышенной каталитической актив-

ностью никеля в процессе химического восстановления гипофосфит-иона в прикатодном пространстве, что могло оказать доминирующее влияние при осаждении сплава в условиях затрудненного восстановления молибдат-ионов на поверхности осаждаемого покрытия.

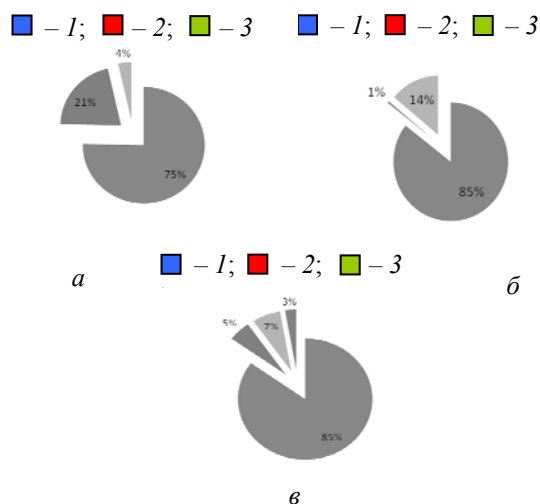


Рис. 3. Химический состав электроосажденных сплавов Ni-Co-P (а), Ni-Mo-P-S (б), Co-Mo-P-S (в): 1 – основной металл (Ni для а и б; Co для в); 2 – соосажденный металл (Co для а; Mo для б и в); 3 – соосажденный неметалл P; 4 – соосажденный неметалл S

Для анализа характера соосаждения различных компонентов в сплавное покрытие мы использовали значения коэффициентов включения, рассчитанные по соотношению

$$K_i = \frac{\omega_c}{\omega_{эл}}$$

где ω_c – содержание i -го компонента в сплаве, ат. %; $\omega_{эл}$ – содержание соответствующего источника компонента в электролите, мол. %.

При анализе значений коэффициентов включения отдельных компонентов в сплав необходимо учитывать как значения равновесных электродных потенциалов соответствующих процессов, так и особенности поляризационных явлений в применяемых электролитах. С точки зрения практического использования для управляемого осаждения сплавов характерным значением является $K = 1$, что наиболее удобно для обеспечения заданного состава сплава. В проведенных экспериментах коэффициент включения, близкий к 1 (табл. 3), зафиксирован для основного металла в сплавах Co-Mo-P-S (цитратный электролит) и Ni-Co-P (малатный электролит). В наших исследованиях не нашли подтверждения теория аномального соосаждения никель-кобальтовых сплавов [5], согласно

которой в сплав преимущественно осаждается менее благородный металл, т. е. кобальт. Пониженный коэффициент включения кобальта в сплав Ni-Co-P, вероятно, обусловлен влиянием параллельного соосаждения фосфора, для которого коэффициент включения превысил значение, равное единице. Данные по включению неметаллического компонента на примере фосфора указывают на облегченное восстановление гипофосфит-иона в цитратном электролите, для которого относительное содержание фосфора в сплаве во много раз (8–12) превышало его содержание в электролите независимо от природы основного металла.

Таблица 3

Коэффициенты включения компонентов в электроосажденные сплавы

Природа сплава	Коэффициент включения			
	Ni	Co	Mo	P
Co-Mo-P-S	–	1,01	0,59	8,51
Ni-Mo-P-S	0,75	–	0,05	12,62
Ni-Co-P	0,97	0,83	–	1,13

Анализируя совокупность данных по коэффициентам включения компонентов в сплавы для различных электролитов, необходимо учитывать, что, с одной стороны, более благородный металл (в нашем случае никель) обычно образует более прочные комплексы, а, с другой стороны, цитратные комплексы более устойчивы, чем малатные. Эти особенности в наших экспериментах подтверждаются данными для основного металла в цитратном электролите (табл. 4), а также данными для никеля в разных электролитах (выделенные ячейки табл. 4).

Таблица 4

Данные о характере включения компонентов в сплав при использовании различных лигандов

Компонент покрытия	Природа электролита	
	цитратный	малатный
Ni	<1	>1
Co	>1	<1
P	>1	<1

Заключение. Исследования процессов электроосаждения многокомпонентных сплавов на основе никеля и/или кобальта с включением неметаллических компонентов из сложных электролитов, содержащих в качестве комплексообразующей и буферизирующей добавки лимонную или яблочную кислоту, позволили определить условия осаждения сплавных покрытий Co-Mo-P-S, Ni-Mo-P-S, Ni-Co-P толщиной 2–3 мкм при пониженной плотности тока и невысокой температуре порядка 20–30°C.

Подтверждено, что снижение устойчивости образующихся комплексов осаждающихся металлов обуславливает увеличение выхода по току металлических компонентов. Использование малатных комплексных электролитов позволяет подавить проявление эффекта аномального соосаждения никеля и кобальта в сплав.

Электроосаждение многокомпонентных никелевых или кобальтовых сплавов из цитратных электролитов сопровождается сверхстехиометричным соосаждением неметаллических компонентов, в частности фосфора.

Литература

1. Brenner, A. *Electrodeposition of Alloys* / A. Brenner. – New York: Academic Press, 1963. – Vol. 2. – 586 p.
2. Электроосаждение сплава кобальт-молибден из аммиачно-цитратного электролита / В. В. Кузнецов [и др.] // *Электрохимия*. – 2007. – № 3. – С. 367–372.
3. Электродокаталитические свойства осадков сплава кобальт-молибден в реакции выделения водорода / В. В. Кузнецов [и др.] // *Электрохимия*. – 2008. – № 12. – С. 1449–1457.
4. Грабчиков, С. С. Аморфные электролитически осажденные металлические сплавы / С. С. Грабчиков. – Минск: Издат. центр БГУ, 2006. – 188 с.
5. Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits / W. Liping [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2005. – Vol. 242. – P. 326–332.

Поступила 03.03.2013

УДК 549.5:54–165:536.21:536.413:537.31/32

Л. А. Башкиров, доктор химических наук, профессор (БГТУ); **А. К. Болвако**, ассистент (БГТУ);
Г. П. Дудчик, кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой (БГТУ);
Л. Я. Крисько, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЕКУРСОРОВ BiFeO_3 И PrCoO_3

Методом твердофазных реакций были впервые синтезированы твердые растворы системы $\text{BiFeO}_3 - \text{PrCoO}_3$ с использованием прекурсоров – феррита висмута BiFeO_3 и кобальтита празеодима PrCoO_3 . Установлены температурные и временные режимы синтеза прекурсоров и твердых растворов. Определены параметры кристаллической решетки твердых растворов состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 1$). Предложены возможные механизмы образования твердых растворов из прекурсоров.

Solid solutions of $\text{BiFeO}_3 - \text{PrCoO}_3$ system were synthesized by means of the solid-state reactions method using precursors – bismuth ferrite BiFeO_3 and praseodymium cobaltite PrCoO_3 . The temperature-time syntheses regimes of the precursors and the solid solutions were selected. The crystal lattices parameters of the solid solutions with compositions $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.2; 0.5; 1$) were found. The possible mechanisms of formation of the solid solutions from the precursors were proposed.

Введение. Как известно, ряд кристаллических диэлектриков обладают самопроизвольной поляризацией (электрическим упорядочением) в небольших объемах вещества, линейные размеры которых не превышают 10^{-6} м. Во внешнем электрическом поле подобные вещества, названные сегнетоэлектриками, или ферроэлектриками (ФЭ), обнаруживают аномально высокую поляризацию, которая в $10^4 - 10^5$ раз превышает поляризацию обычных диэлектриков.

Магнитными аналогами ФЭ являются ферромагнетики (ФМ) – материалы со спонтанной намагниченностью (магнитным упорядочением) в тех же по размерам объемах вещества, которые во внешнем магнитном поле намагничиваются в $10^{10} - 10^{11}$ раз сильнее диа- и парамагнетиков. Способность ФЭ поляризоваться в электрическом и ФМ намагничиваться в магнитном поле успешно используется в различных технических устройствах (в микроэлектронике, электрооптике, в системах магнитной записи и воспроизведения звука и др.). Однако потребности современной техники в создании устройств на основе материалов нового поколения, которые сочетали бы в себе возможности магнитной записи, хранения и быстродействующей и эффективной обработки информации, явились одной из причин интенсивного исследования веществ, обладающих способностью откликаться одновременно на воздействие электрического и магнитного полей. В таких веществах, названных мультиферроиками, или сегнетомагнетиками (СМ), имеет место магнитоэлектрический эффект (МЭ-эффект) – возникновение намагниченности M под действием электрического поля с напряженностью E и возникновение электри-

ческой поляризации P под действием магнитного поля с напряженностью H [1]: $M = \alpha E$ и $P = \alpha H$. Другими словами, для каждого СМ существует однозначная связь между E и H , которую можно выразить производной dE / dH . Величина этой производной принята в качестве количественной характеристики наблюдаемого МЭ-эффекта. Особого внимания заслуживает тот факт, что данный эффект возникает при воздействии на СМ статического электрического поля с постоянной напряженностью, что исключает тепловые (энергетические) потери, неизбежные при прохождении электрического тока через вещество.

Таким образом, управляя магнитными свойствами вещества с помощью электрического поля (или наоборот, электрическими свойствами – магнитным полем), можно создавать устройства записи или считывания информации путем преобразования магнитного упорядочения или разупорядочения в электрический сигнал.

Наиболее перспективным СМ, способным найти широкое применение в различных электронных устройствах нового поколения, является феррит висмута BiFeO_3 . Данное соединение – одно из немногих веществ, которые сочетают электрическое и магнитное упорядочение при рекордно высоких температурах. Для него сегнетоэлектрическая температура Кюри (T_C) равна 1083 К, температура перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние (T_N) – 643 К [1]. При комнатных температурах в тонких (50–500 нм) пленках BiFeO_3 зафиксированы значения МЭ-эффекта $dE / dH = 3 \text{ В}/(\text{см} \cdot \text{Э})$, что на порядки превышает величины, измеренные при комнатных температурах в других СМ [2].

Температурно-временные режимы спекания образцов и параметры элементарной ячейки твердых растворов и прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3

Состав	Температура спекания, °С	Время спекания, ч	a , нм	b , нм	c , нм	Объем элементарной ячейки $V \cdot 10^3$, нм ³	Угол α , град
$\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ $x = 0,5$	770	4	0,3974	0,3910	0,4038	62,75	–
	800	2	0,3881	0,3877	0,3798	57,14	–
	800	14	0,3869	0,3868	0,3826	57,27	–
	830	4	0,3863	0,3866	0,3805	56,83	–
	850	14	0,3873	0,3864	0,3879	58,06	–
$\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ $x = 0,2$	770	4	0,3944	–	–	61,34	89,19
	800	2	0,3909	–	–	59,64	88,19
	800	14	0,3902	–	–	59,39	89,39
	830	4	0,3898	–	–	59,23	89,37
PrCoO_3	1200	1	0,3783	0,3795	0,3779	54,39	–
BiFeO_3	800	8	0,3963	–	–	62,23	89,23

Проблема, однако, заключается в том, что у объемных образцов феррита висмута линейный МЭ-эффект практически не наблюдается вследствие наличия пространственно-модулированной спиновой структуры – несоразмерности его антиферромагнитной и кристаллической структур, приводящей к тому, что в среднем по объему МЭ-эффект и спонтанная намагниченность равны нулю [3].

Многочисленные исследования феррита висмута показали, что перспективным путем подавления пространственно-модулированной структуры и улучшения его магнитоэлектрических свойств, помимо приложениия сильных магнитных полей и механических напряжений, является направленный синтез твердых растворов на основе BiFeO_3 , т. е. частичное замещение ионов висмута ионами других металлов [4]. Твердые растворы на основе феррита висмута можно разбить на две основные группы: с замещением ионов висмута и с замещением ионов железа. Как правило, в первом случае используются ионы редкоземельных элементов [3]. Замещение ионов железа проводят ионами переходных металлов с близкими ионными радиусами (ионы Ti^{4+} , Ni^{2+}). Введение в феррит висмута примесей других элементов, являясь аналогом механического давления на кристаллическую решетку, делает существование пространственно-модулированной структуры энергетически невыгодным и позволяет получить величины МЭ-эффекта, на порядок превосходящие наблюдаемые ранее [4].

На кафедре физической и коллоидной химии эта идея получила дальнейшее развитие – в течение ряда лет проводятся систематические исследования закономерностей влияния одновременного изовалентного замещения ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} в BiFeO_3 парами ионов: La^{3+} и Co^{3+} ; Pr^{3+} и Co^{3+} ; La^{3+} и Ga^{3+} и др. на кристалличе-

скую структуру и электромагнитные свойства образующихся при этом твердых растворов.

Впервые синтезированы различными методами с использованием различных исходных веществ твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [5], $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [6] и ряд других и изучены их свойства. В литературе сведения по данному направлению отсутствуют.

В работе изучались возможности синтеза поликристаллических образцов твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ керамическим методом с использованием в качестве прекурсоров феррита висмута BiFeO_3 и кобальтита празеодима PrCoO_3 .

Методика эксперимента. Для синтеза поликристаллических образцов прекурсоров – феррита висмута BiFeO_3 и кобальтита празеодима PrCoO_3 керамическим методом использовались оксиды висмута Bi_2O_3 (х.ч.), железа Fe_2O_3 (ч.д.а.), празеодима Pr_6O_{11} (х.ч.) и кобальта Co_3O_4 (ч.д.а.). Порошки исходных оксидов, взятые в молярных соотношениях, соответствующих составам BiFeO_3 и PrCoO_3 , смешивали с добавлением этанола и мололи в планетарной мельнице Pulverizette 6.0 в течение 30 мин. Полученную шихту с внесенным этанолом прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм. Синтез феррита висмута осуществлялся путем изотермического отжига таблеток на воздухе при 800°C на протяжении 8 ч, синтез кобальтита празеодима – при 1200°C в течение 1 ч (таблица). Охлаждение образцов от температуры спекания до комнатной проводилось медленно, со скоростью примерно 2–3 град/мин. Для предотвращения взаимодействия таблеток с материалом подложки (Al_2O_3) на поверхность подложки наносился буферный слой шихты соответствующего состава.

Для синтеза поликристаллических образцов твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ таблетки прекурсоров дробились, растирались в агатовой ступке и мололись в планетарной мельнице, после чего полученные порошки в нужных молярных соотношениях смешивались, мололись с добавлением этанола и прессовались в таблетки диаметром 8 мм и высотой 4–5 мм. Полученные образцы подвергались спеканию при температуре от 770 до 850°C, время спекания варьировалось от 2 до 14 ч (таблица).

Идентификация образцов прекурсоров и твердых растворов проводилась путем рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы получали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия) в диапазоне углов 2Θ 20–80° с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Определение параметров кристаллической решетки проводилось при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS).

Результаты и их обсуждение. Дифрактограммы поликристаллических образцов прекурсоров представлены на рис. 1 и 2.

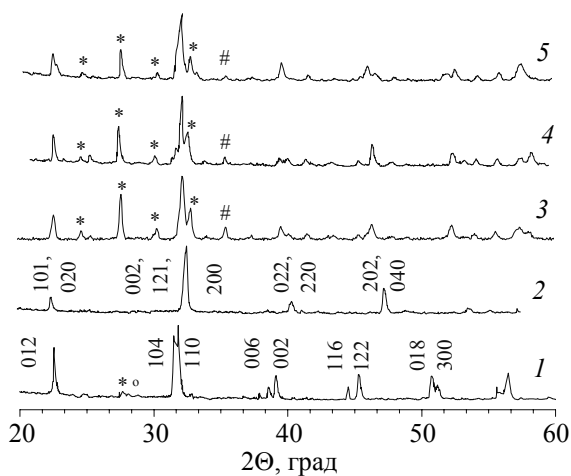


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов прекурсоров BiFeO_3 (1), PrCoO_3 (2), твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,2$), полученного в работе [6] из оксидов (3) и полученного нами из прекурсоров при $T = 800^\circ\text{C}$, 2 ч (4) и $T = 770^\circ\text{C}$, 4 ч (5). * – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$; o – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$; # – CoFe_2O_4

Анализ дифрактограмм показал, что в пределах погрешности метода РФА полученные образцы PrCoO_3 являются однофазными и не содержат примесей не прореагировавших оксидов (рис. 1, дифрактограмма 2).

На дифрактограмме BiFeO_3 (рис. 1, дифрактограмма 1) наблюдались небольшие рефлексы примесных фаз – парамагнитного силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и антиферромагнитного муллита

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Дифрактограммы BiFeO_3 и PrCoO_3 хорошо согласуются с дифрактограммами, полученными для этих соединений в работе [6] и с литературными данными [7], в соответствии с которыми методом твердофазных реакций однофазные образцы BiFeO_3 получить практически невозможно.

На рис. 1 представлены также дифрактограммы поликристаллических образцов твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,2$), синтезированного при различных температурах и временах спекания (дифрактограммы 4, 5). На рис. 2 показаны дифрактограммы поликристаллических образцов твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,5$). Для сравнения на рис. 1 и 2 даны также дифрактограммы твердых растворов аналогичных составов, полученных в работе [6] путем спекания соответствующих оксидов (дифрактограммы 3).

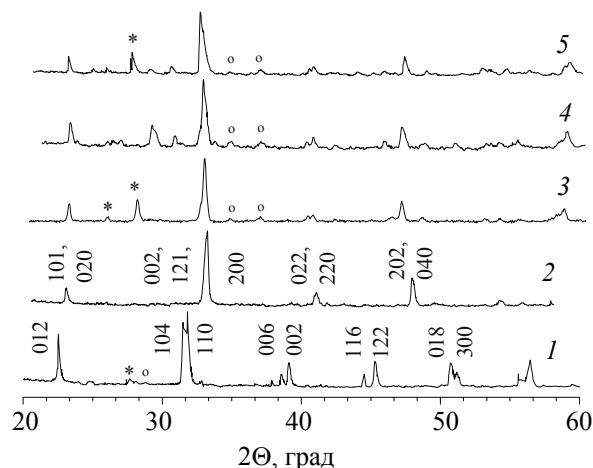


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов прекурсоров BiFeO_3 (1), PrCoO_3 (2), твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,5$), полученного в работе [6] из оксидов (3) и полученного нами из прекурсоров при $T = 800^\circ\text{C}$, 2 ч (4) и $T = 830^\circ\text{C}$, 4 ч (5). * – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$; o – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Спекание смеси порошков прекурсоров в молярном соотношении $\text{BiFeO}_3 : \text{PrCoO}_3 = 4 : 1$ для получения твердого раствора состава $\text{Bi}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ($x = 0,2$), обогащенного висмутом, проводили при четырех температурно-временных режимах, указанных в таблице. С учетом относительно низкой, по сравнению с PrCoO_3 , температуры плавления BiFeO_3 (1600°C для PrCoO_3 и 950°C для BiFeO_3 [8]) температура спекания не превышала 830°C.

Анализ дифрактограмм показал, что после спекания шихты при $T = 800^\circ\text{C}$ (2 ч) в конечном продукте $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,2$) присутствует

небольшое количество примесных фаз – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и ферромагнетика CoFe_2O_4 (рис. 1, дифрактограмма 4). Увеличение температуры спекания до 830°C (4 ч) и продолжительности термообработки до 14 ч при $T = 800^\circ\text{C}$ не привело к образованию беспримесного продукта. Таким образом, можно сделать вывод о термической неустойчивости твердого раствора $\text{Bi}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ и сложном механизме протекания исследуемой твердофазной реакции при $T > 800^\circ\text{C}$. Понижение температуры до $T = 770^\circ\text{C}$ при времени отжига 4 ч вызвало существенное уменьшение содержания примесей в образце, в особенности примеси ферромагнетика CoFe_2O_4 , негативно влияющего на свойства целевого продукта. Из рис. 1 (дифрактограмма 5) видно, что содержание этой примеси пренебрежимо мало.

Спекание смеси порошков прекурсоров в молярном соотношении $\text{BiFeO}_3 : \text{PrCoO}_3 = 1 : 1$ для получения твердого раствора состава $\text{Bi}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0,5$) проводили при пяти температурно-временных режимах, указанных в таблице. Максимальная температура спекания шихты, с учетом пониженного содержания феррита висмута по сравнению с предыдущим составом, составила 850°C . Образцы, полученные при $T = 770^\circ\text{C}$ (4 ч) и $T = 800^\circ\text{C}$ (2 ч), содержали небольшое количество антиферромагнетика $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Повышение температуры отжига до 830°C (4 ч) и 850°C (14 ч) приводит к практическому исчезновению этой примесной фазы, однако на дифрактограмме появляется небольшой рефлекс, соответствующий парамагнетику $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Следов ферромагнитной фазы CoFe_2O_4 ни в одном из этих образцов не обнаружено (рис. 2). Наиболее оптимальным режимом синтеза твердого раствора состава $\text{Bi}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ следует, очевидно, выбрать $T = 830^\circ\text{C}$ (4 ч).

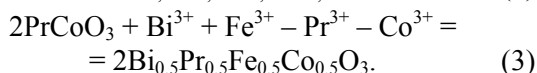
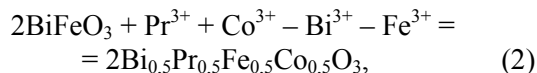
Сопоставление полученных результатов с данными работы [6] показывает (рис. 1 и 2), что синтез твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ из прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3 является более перспективным методом, поскольку дает возможность получения продукта, содержащего незначительное количество примесных фаз по сравнению с образцами, полученными непосредственно из оксидов металлов. Кроме того, синтез из прекурсоров позволяет снизить температуру спекания с $1000\text{--}1200$ [6] до $800\text{--}850^\circ\text{C}$ и продолжительность термообработки.

Образование твердых растворов протекает, очевидно, путем диффузии ионов на границе раздела фаз BiFeO_3 и PrCoO_3 . Можно предположить два возможных механизма диффузии – двухстороннюю (рис. 3) и одностороннюю (рис. 4) диффузию. На примере образования

двух формульных единиц твердого раствора состава $\text{Bi}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ по уравнению



схему двухсторонней диффузии можно отобразить следующими уравнениями:



Сложением уравнений (2) и (3) получаем суммарное уравнение (1). Стрелками показано направление движения ионов из одной кристаллической решетки в другую, пунктирной линией ограничена область зарождения новой фазы – твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (рис. 3 и 4).

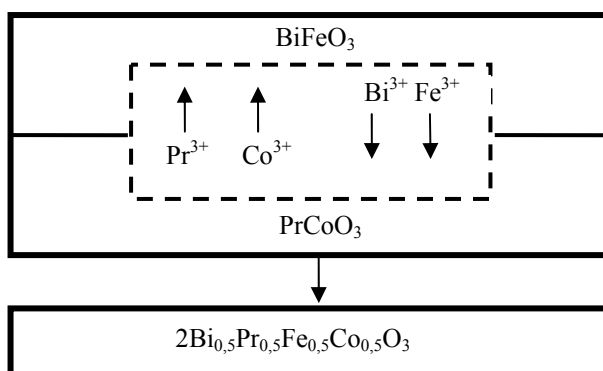


Рис. 3. Схема двухсторонней диффузии ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} , Pr^{3+} , Co^{3+} при образовании двух формульных единиц твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ из прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3

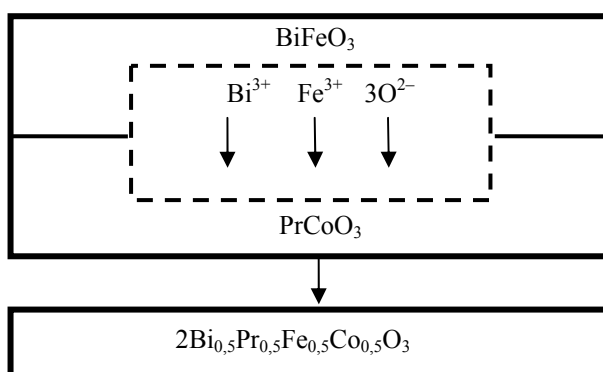
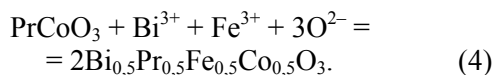


Рис. 4. Схема односторонней диффузии ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} , O^{2-} из кристаллической решетки прекурсора BiFeO_3 в решетку прекурсора PrCoO_3 при образовании двух формульных единиц твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$

Поскольку температура плавления BiFeO_3 намного ниже температуры плавления PrCoO_3 , можно предположить, что из-за более высокой

подвижности ионов кристаллической решетки феррита висмута по сравнению с подвижностью ионов Pr^{3+} и Co^{3+} возможна односторонняя диффузия Bi^{3+} , Fe^{3+} и O^{2-} из кристаллической решетки BiFeO_3 в кристаллическую решетку PrCoO_3 по схеме, отображенной на рис. 4.

Схеме, представленной на рис. 4, соответствует материальный баланс ионов, согласно уравнению



Феррит висмута BiFeO_3 имеет ромбоэдрическую, а кобальтит празеодима – орторомбическую структуру перовскита соответственно [1, 4]. Дифрактограммы образцов твердого раствора состава $\text{Bi}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$, обогащенного висмутом, показали, что он имеет структуру ромбоэдрически искаженной элементарной перовскитовой ячейки. Рассчитанные нами параметры кристаллической элементарной ячейки прекурсора BiFeO_3 и твердых растворов приведены в таблице. Наблюдается хорошее совпадение значений параметров элементарной ячейки BiFeO_3 с данными работы [5]. Для твердого раствора наиболее предпочтительными значениями параметров a и α являются те, что соответствуют образцу, полученному спеканием при $T = 770^\circ\text{C}$ в течение 4 ч (таблица). Как уже отмечалось, этот образец практически не содержит примеси ферромагнетика CoFe_2O_4 .

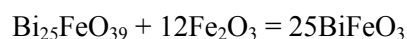
Твердые растворы $\text{Bi}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ с эквимолярным содержанием прекурсоров имели орторомбическую кристаллическую структуру. Наиболее надежными значениями параметров элементарной ячейки мы считаем те, которые соответствуют образцу, полученному спеканием прекурсоров при $T = 830^\circ\text{C}$ на протяжении 4 ч (таблица).

Заключение. Методом твердофазных реакций были впервые синтезированы твердые растворы составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 1$) в двойной системе $\text{BiFeO}_3 - \text{PrCoO}_3$ с использованием прекурсоров – феррита висмута BiFeO_3 и кобальтита празеодима PrCoO_3 . Предварительно прекурсоры получены спеканием соответствующих оксидов. Установлены температурные и временные режимы синтеза прекурсоров и твердых растворов. Определены параметры кристаллической решетки синтезированных твердых растворов.

По сравнению с синтезом твердых растворов состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ непосредственно из оксидов металлов метод получения их из прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3 является более

перспективным, поскольку конечный продукт содержит незначительное количество примесных фаз. Кроме того, синтез из прекурсоров позволяет существенно снизить температуру спекания исходных образцов.

Дальнейшим развитием разрабатываемого направления – получения перспективных сегнетомагнетиков на основе феррита висмута может быть исследование условий синтеза обогащенного висмутом парамагнитного прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Возможно, твердофазное взаимодействие данного прекурсора с оксидом железа по реакции



позволит получить феррит висмута с улучшенными сегнетомагнитными характеристиками.

Работа выполнена в рамках комплексного задания 1.02 ГПНИ «Функциональные материалы и технологии, наноматериалы».

Литература

1. Макоед, И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков: монография / И. И. Макоед. – Брест: БрГУ, 2009. – 181 с.
2. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures / J. Wang [et al.] // Science. – 2003. – Vol. 299. – P. 1719–1722.
3. 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.
4. Пятаков, А. П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // Успехи физических наук. – 2012. – Т. 182, № 6. – С. 593–620.
5. 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 различных методов / А. А. Затуно [и др.] // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганич. в-в. – С. 37–41.
6. Синтез, структура и физико-химические свойства твердых растворов в квазибинарной системе $\text{BiFeO}_3 - \text{PrCoO}_3$ / А. И. Клындюк [и др.] // Вести Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2012. – № 4. – С. 5–9.
7. Морозов, М. И. Особенности образования BiFeO_3 в смеси оксидов висмута и железа (III) / М. И. Морозов, Н. А. Ломанова, В. В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2003. – Т. 73, вып. 11. – С. 1772–1776.
8. Портной, К. И. Кислородные соединения редкоземельных элементов / К. И. Портной, И. И. Тимофеева. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.

Поступила 02.03.2013

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);
О. Ю. Колосовская, студент (БГТУ)

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КЕРАМИКИ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, И ЕЕ СВОЙСТВА

При помощи колориметрии, турбидиметрии, термогравиметрии, дифференциального термического анализа и рентгенофазового анализа изучены процессы, протекающие при синтезе керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ различными методами. Исследованы кристаллическая структура и микроструктура, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС образцов, рассчитаны значения их фактора мощности. Показано, что наличие растворной стадии позволяет получить более плотную и мелкозернистую керамику, характеризующуюся более высокими значениями электропроводности и фактора мощности.

Using colorimetry, turbidimetry, thermogravimetry, differential thermal analysis and X-ray analysis the processes taking place at preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ceramics by means of different methods were studied. The crystal structure and microstructure, thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF of the samples were investigated and values of their power factor were calculated. It is shown that presence of solution stage let us obtain more dense and fine-grained ceramics, which characterizes more higher values of electrical conductivity and power factor.

Введение. Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ характеризуется высокими термоэлектрическими показателями, устойчив на воздухе при повышенных температурах и имеет относительно низкую стоимость (по сравнению с традиционными термоэлектриками), в связи с чем может рассматриваться как перспективный материал для высокотемпературной термоэлектроконверсии [1]. Известно, что функциональные свойства керамических образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных методом твердофазных реакций, хуже, чем у монокристаллов, но могут быть улучшены при получении керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ «мягкими», растворными методами синтеза [2, 3]. Учитывая это, исследование процессов, протекающих при получении керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в ходе различных методов синтеза, а также влияния метода получения на микроструктуру и свойства образующейся при этом керамики представляется актуальной проблемой, имеющей научное и практическое значение.

В данной работе при помощи комплекса независимых методов исследованы процессы, протекающие при синтезе керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ различными методами, а также изучено влияние метода получения на кристаллическую структуру, микроструктуру и физико-химические свойства керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Методика эксперимента. При получении керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ методом твердофазных реакций (метод А) использовали CaCO_3 (ч.) и Co_3O_4 (ч.), которые в молярном соотношении 9 : 4 смешивали в планетарной мельнице Pulverizette 6 (Fritsch, Германия) с добавлением этанола, из полученной шихты под давлением 0,13 МПа прессовали диски диаметром 25 мм и

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

Для синтеза образцов методом Б готовили водные растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а) ($C = 0,6$ М), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) ($C = 0,8$ М) и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (ч.) ($C = 0,5$ М), которые смешивали в объемном соотношении 1 : 1 : 5. При использовании методов В и Г к полученному раствору дополнительно добавляли раствор этиленгликоля ($n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) : n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 1 : 1$). При синтезе образцов методом Г (золь-гель методом) рН образовавшегося раствора доводили до значения примерно 2,5, добавляя концентрированный раствор NH_4OH (ос.ч.). Контроль рН осуществляли при помощи рН-метра рН-150М. Полученные растворы упаривали на магнитной мешалке с подогревом ИКА RH basic 2 при 343–363 К до образования тягучего розового геля. За процессами, протекающими в растворах при их смешивании и упаривании, следили при помощи фотометра КФК-3-01, используя методы колориметрии и турбидиметрии.

Полученный гель сушили при 383–403 К на электроплитке до образования розового (метод Б), а в случае методов В и Г – темно-серого ксерогеля. Ксерогели измельчали, высушивали на электроплитке при 433–453 К до образования черного порошка, который отжигали в муфельной печи на протяжении 4 ч при 873 К. Прокаленный черный порошок тщательно перетирали и прессовали с добавлением этанола в виде таблеток и брусков, которые отжигали в течение 10–12 ч в интервале температур 1123–

1173 К с последующим спеканием на протяжении 8 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), $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР, t) керамики рассчитывали по уравнению Дебая – Шеррера: $t = 0,9\lambda / \beta \cos\Theta$, где λ – длина волны рентгеновского излучения; β – уширение рефлекса; Θ – дифракционный угол [4]. Величину индекса кислородной нестехиометрии образцов (δ) определяли при помощи иодометрического титрования.

Термический анализ смеси порошков CaCO_3 и Co_3O_4 , а также порошков ксерогелей, являющихся промежуточными продуктами при синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ методами Б–Г, 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 $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Микроструктуру спеченной керамики исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония). Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{экср}}$) определяли по их массе и геометрическим размерам.

Тепловое расширение, удельную электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, подробно описанным в [5, 6]. Значение фактора мощности (P) керамики рассчитывали по формуле $P = S^2\sigma$. Величины термического коэффициента линейного расширения (КЛТР, α) 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. Спектры поглощения растворов, используемых при синтезе керамики методами Б и В, в процессе их упаривания практически не изменялись, из чего следует, что «растворная стадия» этих методов не сопровождается химическими превращениями, а сводится только к гомогенизации образцов на молекулярном уровне.

Одним из важнейших параметров при получении оксидной керамики золь-гель методом (метод Г) является pH среды, который необходимо строго контролировать, поскольку при слишком малых значениях pH (сильно кислая среда) золь гидроксида металла не образуется, а при слишком больших pH (нейтральная или щелочная среда) из раствора образуется не золь, а суспензия, частицы дисперсной фазы которой быстро седиментируют на дно сосуда.

В наших опытах осадок образовывался при $\text{pH} > 4,5^*$, причем увеличение pH растворов сопровождалось изменением их окраски (рис. 1). Анализ литературных данных [7] позволяет связать изменение окраски растворов с изменением координационного окружения катионов кобальта от $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (розовый, $1 < \text{pH} < 4$) до $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (синий, $5 < \text{pH} < 8$).

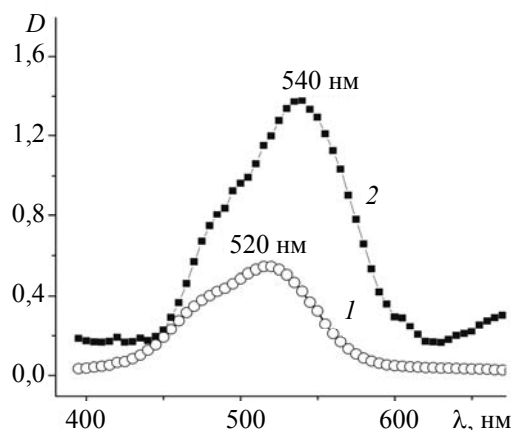


Рис. 1. Спектры поглощения рабочих растворов с различными значениями pH:
1 – pH = 1,3 (розовая окраска);
2 – pH = 8,2 (фиолетовая окраска)

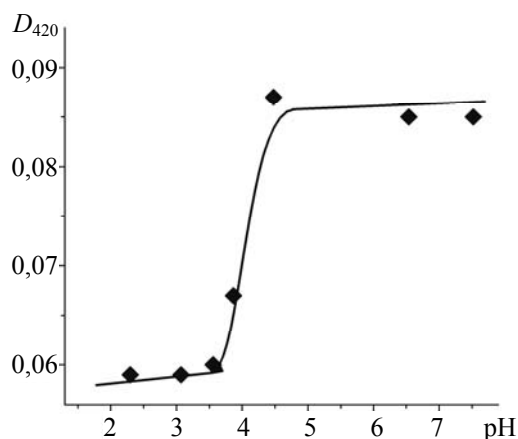


Рис. 2. Зависимость оптической плотности рабочего раствора от величины pH

В отличие от истинного раствора золь способен рассеивать свет, поэтому за процессом его образования можно следить при помощи турбидиметрического метода. Как видно из рис. 2, увеличение оптической плотности раствора, связанное с началом образования в нем коллоидных частиц, начинается при $\text{pH} = 3,7$.

* Растворы с выпавшим осадком также использовали для получения керамики по методике, применяемой в методах Б–Г. Этот метод получения керамики в статье обозначен как метод Д.

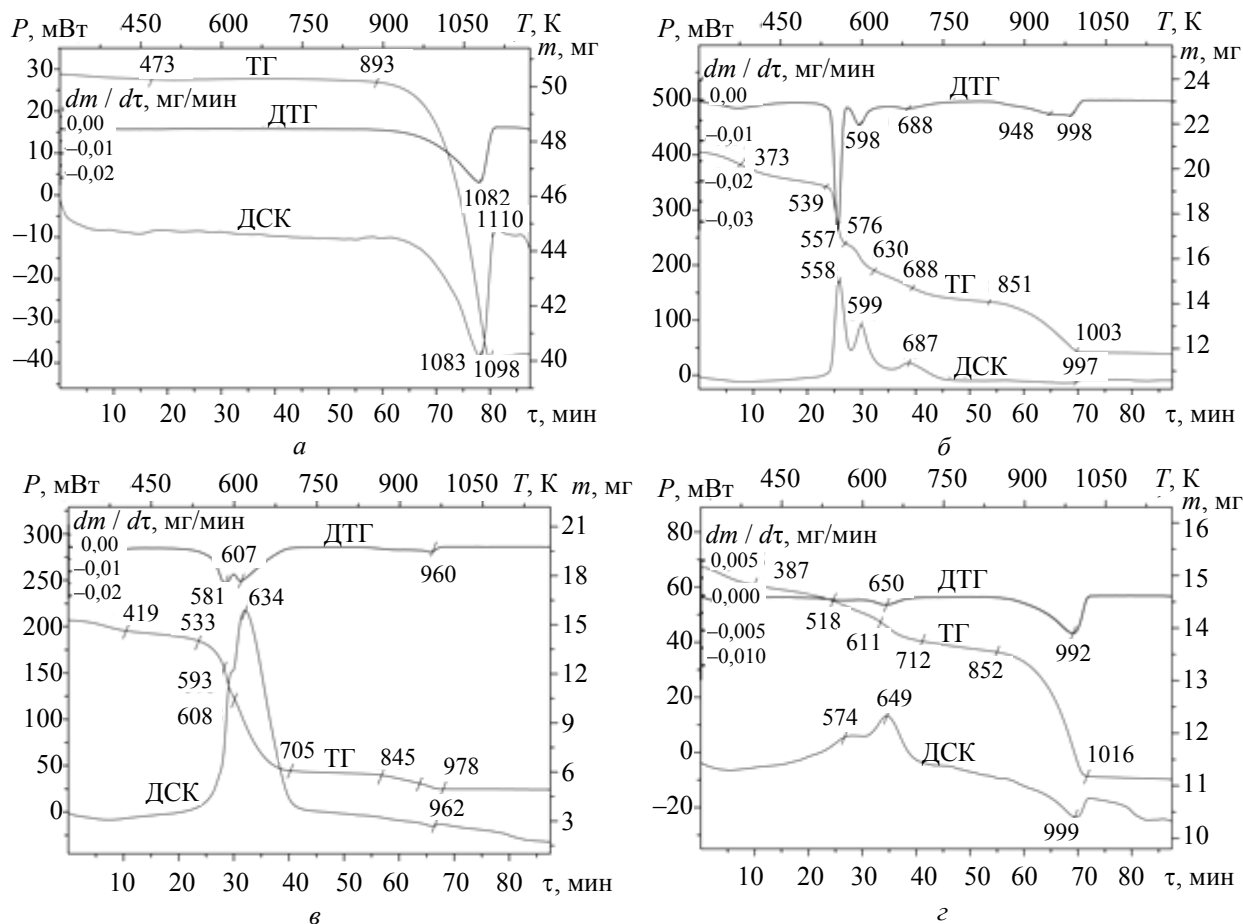


Рис. 3. Результаты термического анализа смеси порошков карбоната кальция CaCO_3 и оксида кобальта Co_3O_4 (а) и ксерогелей, использовавшихся при получении керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ методами Б (б), В (в) и Г (г)

Таблица 1

Процессы, протекающие при нагреве прекурсоров $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных растворными методами

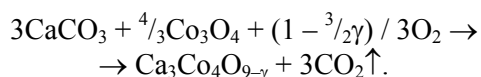
Этап	Метод получения						Протекающие процессы
	Б		В		Г		
	Интервал температур, К	Потеря массы, %	Интервал температур, К	Потеря массы, %	Интервал температур, К	Потеря массы, %	
1	298–539	7,55	298–533	7,89	298–518	3,67	Выделение свободной и связанной воды
2	539–851	24,69	533–845	53,54	518–852	7,51	Окисление органических составляющих
3	851–1173	11,09	845–1173	6,29	852–1173	16,01	Разложение CaCO_3 , образование $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

При попытке получения золя в среде с $\text{pH} = 3,7$ в процессе выпаривания раствора из него начинал выпадать осадок $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Чтобы избежать образования осадка, раствор подкисляли, доводя его pH до значения 2,5.

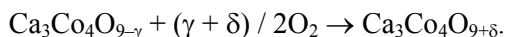
Результаты термического анализа смеси порошков CaCO_3 и Co_3O_4 , а также порошков ксе-

рогелей, являющихся полупродуктами при синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ методами Б–Г, приведены на рис. 3 и в табл. 1. Как видно, термогравиметрическую (ТГ) кривую смеси порошков CaCO_3 и Co_3O_4 (рис. 3, а) можно разбить на три участка, на первых двух из которых масса навески уменьшается, а на третьем – возрастает.

Потеря массы навеской на первом участке велика ($\approx 0,37$ и $\approx 0,21\%$ в интервалах температур соответственно $298 < T < 473$ К и $473 < T < 893$ К) и обусловлена, очевидно, выделением из порошка адсорбированной и слабосвязанной воды, а также, возможно, разложением частиц CaCO_3 субмикронного размера [8]. При 893 К начинается интенсивная ($\approx 20,06\%$) потеря массы навеской, сопровождающаяся выраженным эндотермическим эффектом с экстремумом при 1083 К (рис. 3, а, кривая ДСК) и отвечающая разложению CaCO_3 (которое, согласно [9], на воздухе начинается вблизи 900 К) с образованием продукта реакции – слоистого кобальтита кальция:



Возрастание массы навески на третьем этапе ($1098 < T < 1197$ К, $\approx 0,41\%$), сопровождающееся малым и размытым экзотермическим эффектом с экстремумом при 1110 К, обусловлено донасыщением кобальтита кальция атмосферным кислородом:



Разложение ксерогелей, образующихся при синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ методами Б–Г, также протекает в три этапа (рис. 3, б–г, табл. 1), которые, однако, имеют несколько иную природу. На первом этапе (≈ 298 –530 К) из образцов выделяется свободная и связанная вода [5], содержание которой в ксерогелях варьируется в пределах 3,67–7,89%.

Потеря массы ксерогелями на втором участке кривой ТГ (втором этапе) (≈ 530 –850 К) составляет 7,51–53,54%, сопровождается выраженными экзотермическими эффектами при температурах 558–687 К (метод Б), 634 К (метод В), 574–649 К (метод Г) и происходит вследствие окисления органических компонентов ксерогелей кислородом воздуха, а также кислородом, выделяющимся при разложении нитратов кальция и кобальта, до CaCO_3 и Co_3O_4 [5, 6]. Интересно отметить, что потеря массы ксерогелем, образующемся при синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ по методу В, намного превышает потерю остальными образцами, причем эта потеря массы сопровождается очень большим тепловыделением ($P_{\text{макс}} \approx 225$ мВт). Причина этого, по всей видимости, заключается в том, что органические компоненты (лимонная кислота, этиленгликоль) растворов, используемых в методах Б и Г, в процессе выпаривания растворов частично переходят в газовую фазу (покидая раствор); при нагреве же раствора, используемого в методе В, между этими компонентами протекают реакции поликонденсации, приводящие к образованию довольно прочной полимерной матрицы.

Потеря массы ксерогелями на третьем этапе (≈ 850 –1173 К), сопровождающаяся слабым и размытым эндотермическим эффектом при 997 К (метод Б), 962 К (метод В) и 999 К (метод В), составляет 6,29–16,01% и отвечает разложению карбоната кальция с образованием продукта реакции – $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [5, 6, 8]. Потеря массы всеми ксерогелями на третьем этапе составляет около 20% от массы конечного продукта, из чего следует, что после второго этапа разложения кальций в образцах действительно находится в виде карбоната (CaCO_3), а не в другом виде, например оксалата (CaC_2O_4) или гидроксида ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Как видно из рис. 4, ксерогель, полученный методом Б, имеет крупноячеистую структуру, в которой ячейки размером ≈ 40 мкм разделены более крупными пустотами; структура ксерогелей, полученных методами Г и Д, также ячеистая и состоит из ячеек (пузырьков), имеющих размеры порядка 10–20 мкм*, причем в узлах ксерогеля Д наблюдаются частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ размером около 1–2 мкм (рис. 4, г), более или менее равномерно распределенные по объему ксерогеля. Ячеистость структуры ксерогеля, полученного методом В, на микрофотографии не проявляется (рис. 4, б), что, очевидно, вызвано следующими причинами: полимерная матрица, образующаяся в результате поликонденсации лимонной кислоты и этиленгликоля в растворе, являющемся предшественником этого ксерогеля, довольно прочна и разрушается при температурах, более высоких, чем те, при которых он был получен (383–403 К). Иными словами, ввиду высокой прочности каркаса ксерогеля, полученного методом В, в его структуре имеются главным образом закрытые поры, тогда как в остальных полученных растворными методами ксерогелях отдельные поры раскрываются и соединяются, образуя пространственную сетку открытых пор.

Полученный методом А образец 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. 5, кривая 5), а параметры его кристаллической структуры (табл. 2) хорошо согласуются с литературными данными, в соответствии с которыми 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].

* В отвержденных каналах и узлах Плато, формирующих пространственный каркас ксерогелей (твердых пен), различается большое количество пузырьков (ячеек) микронного и субмикронного размеров (рис. 4); таким образом, ксерогели представляют собой полидисперсные твердые пены, причем полидисперсность сильнее выражена у ксерогелей, полученных золь-гель методом и методом осаждения.

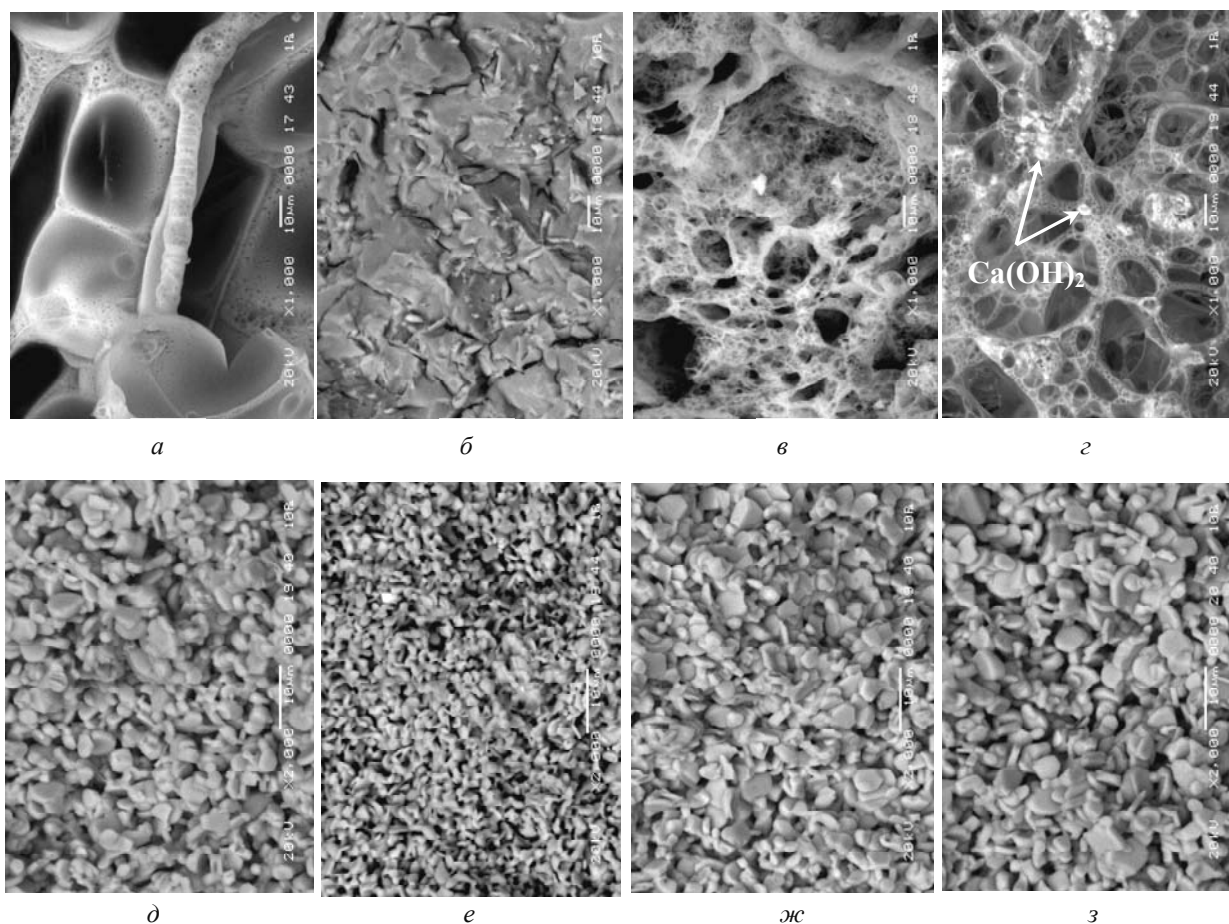


Рис. 4. Микроструктура ксерогелей (*a–г*) и поверхности сколов (*д–е*) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной методами Б (*a, д*), В (*б, е*), Г (*в, ж*) и Д (*г, з*)

Как видно из рис. 5, образование $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в образцах, полученных методами Б–Г, начинается при 873 K^* (кривая 2) и почти завершается после отжига керамики в течение 4 ч при 1123 K (кривая 3). Таким образом, использование этих методов синтеза позволяет значительно уменьшить температуру (на 50 K) и сократить время синтеза (в 3 раза) слоистого кобальтита кальция.

После термообработки при температуре 1183 K керамические образцы слоистого кобальтита кальция, полученные растворными методами, были, в пределах точности РФА, однофазными и имели структуру $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [10] с параметрами элементарной ячейки $a = 0,4820\text{--}0,4835 \text{ нм}$; $b_1 = 0,4554\text{--}0,4571 \text{ нм}$; $b_2 = 0,2802\text{--}0,2885 \text{ нм}$; $c = 1,085\text{--}1,088 \text{ нм}$; $\beta = 97,82\text{--}98,37^\circ$ (табл. 2).

* При использовании метода В наиболее интенсивные рефлексы фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ наблюдаются уже после термообработки образца при 423 K (рис. 5, *в*, кривая 1). На дифрактограммах порошка, полученного методом Г с той же термической предысторией, заметны выраженные рефлексы полупродуктов синтеза (фаз CaCO_3 и Co_3O_4), отсутствующие в порошке, полученном методом Б (рис. 5, *б*, кривая 1).

Величина индекса кислородной нестехиометрии (δ) образца, полученного методом А, составила $0,29$, а образцов, полученных методами Б–Д, была несколько выше ($\delta = 0,35\text{--}0,58$ (табл. 2)), что обусловлено более низкой температурой их термообработки. Как видно из приведенных в табл. 2 данных, параметры кристаллической структуры образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных различными методами, с учетом различия в их кислородной нестехиометрии, находятся в хорошем согласии друг с другом.

Размеры ОКР керамики, полученной различными методами, отвечающие размерам ее отдельных зерен, были близки и составляли около 40 нм (за исключением образца, полученного методом Г, для которого размеры ОКР были несколько выше – $\approx 50 \text{ нм}$) (табл. 2). Учитывая совокупность результатов, полученных при помощи РФА, можно заключить, что на кристаллоструктурные характеристики керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ метод ее получения влияния практически не оказывает.

Кристаллиты керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ были анизометрическими и имели форму пластинок (чешуек), толщина которых, как правило, была меньше микрона, а размеры варьировались в пределах

1–10 мкм (рис. 4, δ -з) и были наименьшими для керамики, полученной методом В.

Пористость керамики составила 30% для образца, полученного методом А, и 14–17% для образцов, полученных методами Б–Д (табл. 2).

Сопоставляя результаты рентгенофазового анализа, измерений кажущейся плотности и электронной микроскопии, можно заключить, что наличие растворной стадии (методы Б–Д) позволяет получить более плотную и мелкозернистую керамику, причем с меньшими энергозатратами, чем при использовании метода твердофазных реакций (метод А).

Зависимости $\Delta l / l_0 = f(T)$ для исследованной керамики были практически линейными, из чего следует, что в интервале температур 300–1100 К кобальтит кальция не испытывает структурных фазовых превращений. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, ТКЛР керамики, полученной растворными методами (за исключением образца, полученного золь-гель методом), ниже, чем для полученной методом твердофазных реакций; причина этого, по всей видимости, заключается в меньшей пористости образцов, полученных из растворов.

Результаты изучения электрофизических и термоэлектрических свойств керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной различными методами, приведены на рис. 6. Как видно, полученные в работе материалы являются полупроводниками p -типа ($\partial\sigma / \partial T > 0$, $S > 0$, рис. 6, a , b), при этом характер их электропроводности при температурах выше 800–900 К изменяется от полупроводникового к металлическому ($\partial\sigma / \partial T < 0$), что, очевидно, вызвано выделением слабосвязанного кислорода (δ) из объема керамики в окружающую среду.

Величина проводимости керамики, полученной методами Б–Г, была выше (для керамики, полученной методом Д, – несколько ниже), чем керамики, полученной методом А (рис. 5, a), причем наибольшей электропроводностью характеризовалась керамика, полученная методами В и Г ($\sigma_B / \sigma_A \approx \sigma_G / \sigma_A \approx 1,25$), что, по всей видимости, обусловлено ее меньшей пористостью. Значения кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) образцов, полученных различными методами, изменялись в пределах 0,060–0,069 эВ (табл. 2), и для керамики, полученной при помощи растворных методов, были несколько ниже. Таким образом, результаты измерений электропроводности свидетельствуют, что использование растворной стадии при синтезе слоистого кобальтита кальция позволяет получить более электропроводящую керамику, перенос заряда в которой осуществляется с меньшими энергетическими затруднениями.

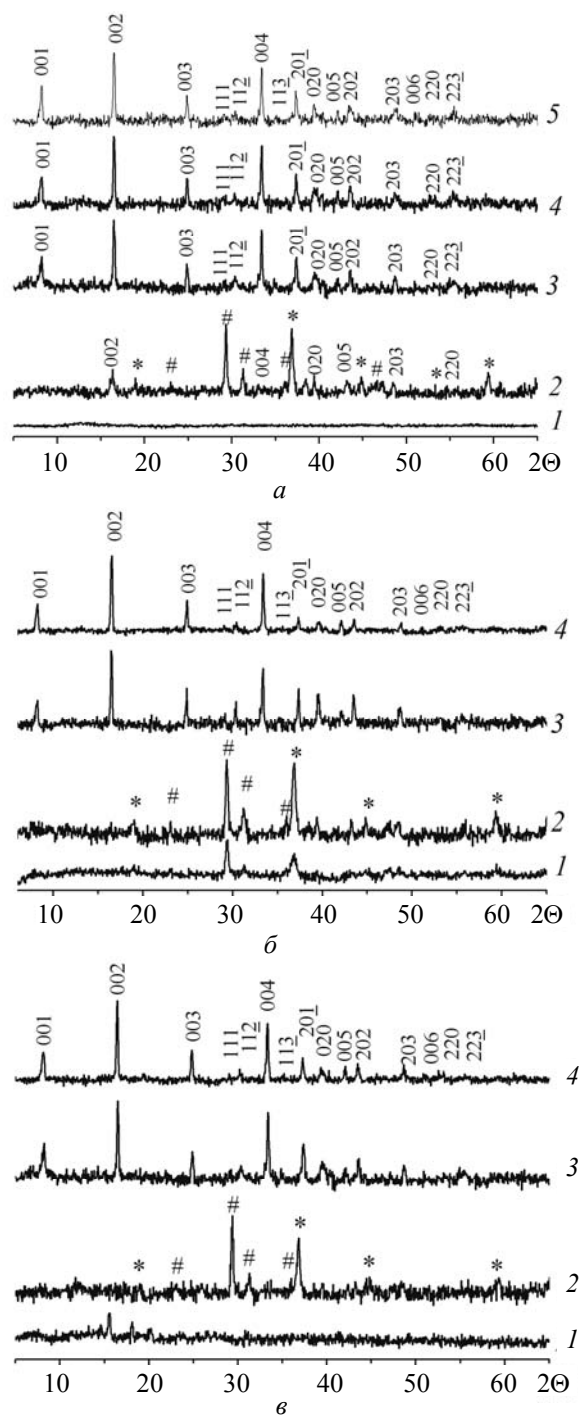


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных методами А (a , кривая 5), Б (a , кривые 1–4), Г (b) и В (b):
1 – образец, высушенный при 423 К;
2 – образец, отожженный в течение 4 ч при 873 К; 3 – образец, отожженный при 1123 К на протяжении 4 ч;
4 – образец, отожженный в течение 10 ч при 1123 К и на протяжении 8 ч при 1183 К; 5 – образец, полученный методом А и отожженный в течение 12 ч при 1173 К и на протяжении 12 ч при 1193 К;
* – CaCO_3 , # – Co_3O_4

Таблица 2

Значения параметров кристаллической структуры (a , b_1 , b_2 , c , β , V , b_1/b_2), ТКЛР (α), кажущейся энергии активации электропроводности (E_A), индекса кислородной нестехиометрии (δ), пористости (Π) и областей когерентного рассеяния (t) керамики на основе слоистого кобальтита кальция

Параметр	Метод синтеза				
	А	Б	В	Г	Д
a , нм	0,4836(5)	0,4830(7)	0,4835(8)	0,4835(8)	0,4826(5)
b_1 , нм	0,4561(5)	0,4562(8)	0,4554(9)	0,4554(9)	0,4567(7)
b_2 , нм	0,2821(5)	0,2812(6)	0,2802(7)	0,2802(7)	0,2843(9)
c , нм	1,083(1)	1,085(1)	1,088(1)	1,088(1)	1,084(8)
β , °	98,19(5)	98,28(8)	98,37(9)	98,37(9)	97,88(6)
V , нм ³	0,2365(2)	0,2365(9)	0,2390(9)	0,2370(9)	0,2367(8)
b_1/b_2	1,617	1,622	1,617	1,625	1,606
δ	0,29	0,35	0,56	0,58	0,57
$\alpha \cdot 10^5$, К ⁻¹	1,29	1,28	1,22	1,31	1,20
E_A , эВ	0,069	0,065	0,066	0,068	0,060
Π , %	30	14	16	14	17
t , нм	40,8	36,7	36,8	51,9	37,7

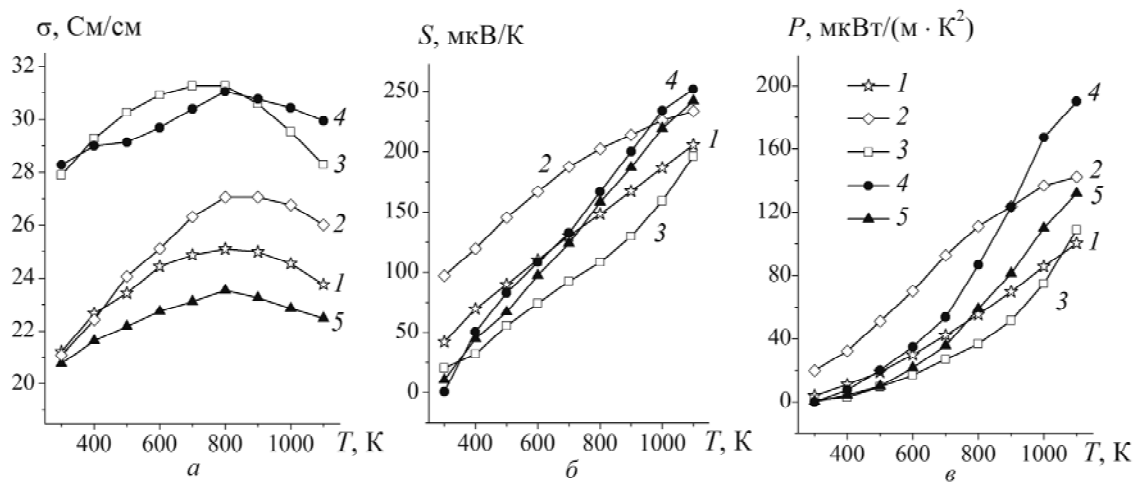


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности (σ) (а), термо-ЭДС (S) (б) и фактора мощности (P) (в) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной методами А (1), Б (2), В (3), Г (4) и Д (5)

Как видно из данных, приведенных на рис. 6, б, значения коэффициента термо-ЭДС керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ возрастали при увеличении температуры; при этом при высоких температурах величина термо-ЭДС керамики, полученной растворными методами (кроме образца, полученного методом В), была несколько выше, чем для керамики, полученной при помощи метода твердофазных реакций (метод А).

Величина фактора мощности исследованной керамики также увеличивалась с ростом температуры и при высоких температурах для всех образцов, полученных с использованием методов Б–Д, была выше, чем для керамики, полученной методом А (рис. 6, в), что обусловлено более высокими значениями как электропроводности, так и термо-ЭДС этих материалов. При этом наибольшее значение фактора мощности демонстрирует полученная методом Г керамика $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – ≈ 190 мкВт/(м · К²) при температуре 1100 К,

что более чем в 2 раза превышает величину фактора мощности керамики, полученной методом А (≈ 90 мкВт/(м · К²) при той же температуре).

Заключение. Таким образом, в работе при помощи комплекса независимых методов изучены особенности процессов, протекающих при получении керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ различными методами, а также исследовано влияние метода получения на кристаллическую структуру, микроструктуру, тепловое расширение, электрофизические и термоэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

При помощи оптических методов исследования (колориметрия и турбидиметрия) подобран интервал рН, в котором образование прекурсора $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ протекает через стадию образования золя. Изучено влияние метода получения на микроструктуру ксерогелей, являющихся полупродуктами при получении керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ растворными методами.

Установлено, что разложение этих ксерогелей подчиняется общим закономерностям (в частности, протекает в три этапа), однако формирование полимерной матрицы в образце, получаемом методом В, приводит к интенсификации второго этапа разложения ксерогеля и к образованию более мелкозернистой керамики, чем при использовании методов Б и Г.

Показано, что выпадение осадка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при синтезе керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ золь-гель методом не препятствует получению однофазного (в пределах погрешности РФА) образца, кристаллическая структура, микроструктура и термо-ЭДС которого практически такие же, как у образца, полученного золь-гель методом.

Установлено, что наличие растворной стадии позволяет получить более плотную и мелкозернистую керамику слоистого кобальтита кальция, характеризующуюся более высокими значениями электропроводности и фактора мощности.

Авторы выражают благодарность Е. А. Чижовой, В. Г. Лугину, В. М. Кононовичу и Н. С. Красуцкой за помощь при проведении отдельных этапов эксперимента и обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные материалы и технологии, наноматериалы», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 1.02) и при поддержке Министерства образования Республики Беларусь.

Литература

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

2. 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.

3. 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 // KRU Research Journal. – 2011. – Vol. 16(1). – P. 11–19.

4. Синтез и исследование нанокмозитов на основе полупроводниковых оксидов SnO_2 и WO_3 / М. Н. Румянцева [и др.] // Вестник МГУ. Сер. 2, Химия. – 2001. – Т. 42, № 3. – С. 348–355.

5. Клындюк, А. И. Влияние температуры спекания на свойства керамики Na_xCoO_2 / А. И. Клындюк, Н. С. Красуцкая, Е. М. Дятлова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 99–102.

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

7. Практическое пособие по общей и неорганической химии. В 3 ч. Ч. 2 / Н. Л. Абрамичева [и др.]; под ред. С. Ф. Дунаева. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 240 с.

8. Мацукевич, И. В. Влияние метода получения на микроструктуру и физико-химические свойства кобальтитов $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ / И. В. Мацукевич, А. И. Клындюк // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганич. в-в. – С. 42–47.

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

10. 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, N 1. – P. 166–175.

Поступила 02.03.2013

УДК 54–31:54–165:537.31/.32:536.413

А. И. Клындюк, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);**Е. А. Чижова**, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ)**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln' , Ln'' – РЗЭ)**

Твердофазным методом получены керамические образцы твердых растворов слоистых феррокупратов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln' , Ln'' – La, Pr, Sm, Gd, Yb), изучены их кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Установлено, что оксиды $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ являются полупроводниками p -типа. Показано, что структурные характеристики, кислородная стехиометрия, температурный коэффициент линейного расширения и энергия активации электропроводности слоистых феррокупратов зависят от размеров, а значения электропроводности и термо-ЭДС – от электронной конфигурации входящих в их состав катионов РЗЭ.

The ceramic samples of the layered ferrocuprates $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln' , Ln'' – La, Pr, Sm, Gd, Yb) solid solutions were prepared using solid-state reactions method and their crystal structure, oxygen non-stoichiometry, thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF were studied. It was found, that $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ oxides are the p -type semiconductors. It was shown, that structural characteristics, oxygen stoichiometry, linear thermal expansion coefficient and activation energy of electrical conductivity of layered ferrocuprates depend on sizes of REE cations in their composition, but electrical conductivity and thermo-EMF values depend on electronic configuration of ones.

Введение. Слоистые перовскитоподобные феррокупраты редкоземельных элементов (РЗЭ) и бария рассматриваются как перспективная основа для разработки новых полупроводниковых химических газовых сенсоров [1, 2], электродных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов [3], а также компонентов термоэлектрогенераторов, функционирующих при повышенных температурах [4, 5], что обуславливает значительный интерес к этим соединениям.

Известно, что функциональные характеристики оксидных материалов могут быть значительно улучшены за счет частичного изо- или гетеровалентного замещения катионов в их структуре, в связи с чем разработка методов химической модификации слоистых феррокупратов РЗЭ – бария представляет собой актуальную задачу, имеющую большое научное и практическое значение.

В данной работе исследовано влияние частичного замещения одного РЗЭ другим на кристаллическую структуру, кислородную стехиометрию, тепловое расширение и электрофизические свойства твердых растворов феррокупратов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln' , Ln'' – La, Pr, Sm, Gd, Yb).

Методика эксперимента. Керамические образцы твердых растворов феррокупратов $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Pr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Gd}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ получали из оксидов La_2O_3 (х.ч.), Pr_6O_{11} (х.ч.), Sm_2O_3 (х.ч.), Gd_2O_3 (х.ч.), Yb_2O_3 (х.ч.), CuO (ос.ч. 9–2), Fe_2O_3 (ос.ч. 2–4) и BaCO_3 (ч.) твердофазным методом на воздухе в интервале температур 1173–1273 К по методике [6].

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия), CuK_α -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoNicolet). Величину индекса кислородной нестехиометрии образцов (δ) определяли при помощи иодометрического титрования.

Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{экл}}$) находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, удельную электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [4–6]. Значения температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР, α) и 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. После заключительной стадии обжига образцы $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ были однофазными, в пределах погрешности РФА, и имели структуру перовскита – квазикубическую ($a \approx a_p$) для фаз $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Pr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ и тетрагонально искаженную типа $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($a \approx a_p$, $c \approx 2a_p$) [7] для твердых растворов $\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Gd}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$. Полученные нами значения параметров кристаллической структуры фаз $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (таблица) находятся в хорошем согласии с литературными данными [6, 9, 10]. Как видно из рис. 1, a , параметр перовскитной ячейки (a_p) и индекс кислородной нестехиометрии (δ) слоистых

Значения параметров кристаллической структуры (a , c , V , a_p), индекса кислородной нестехиометрии (δ) и волновых чисел максимумов поглощения (ν_1 , ν_2 , ν_3) твердых растворов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$

Состав	δ	a , нм	c , нм	$10^3 \cdot V$, нм ³	a_p , нм	ν_1 , см ⁻¹	ν_2 , см ⁻¹	ν_3 , см ⁻¹
$\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$	0,39	0,3894	–	59,05	0,3894	370	553	612
$\text{Pr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$	0,19	0,3869	–	57,92	0,3869	378	579	608
$\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$	0,08	0,3896	0,7706	116,8	0,3882	372	557	663
$\text{Gd}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$	0,02	0,3873	0,7656	114,8	0,3858	366	571	656

феррокупратов РЗЭ – бария закономерно снижаются при уменьшении среднего радиуса катиона РЗЭ, причем зависимость $a_p = f(R_{\text{cp, Ln}^{3+}})$ близка к линейной.

ИК-спектры поглощения твердых растворов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ содержали три выраженные полосы поглощения с экстремумами при 366–378 см⁻¹ (ν_1), 553–579 см⁻¹ (ν_2) и 608–663 см⁻¹ (ν_3) (таблица). Согласно [11], эти полосы отвечают деформационным (ν_1) и валентным (ν_2) колебаниям (Cu/Fe)–O–(Cu/Fe) связей в базальных [(Cu/Fe)O₂] слоях и валентным колебаниям (ν_3) апикального кислорода (Cu/Fe)–O–(Cu/Fe) связей в структуре фаз типа YBaCuFeO_{5+ δ} . На основании полученных результатов можно заключить, что степень анизотропии металл-кислородных взаимодействий ($\Delta\nu = \nu_3 - \nu_2$) в тетрагонально искаженных феррокупратах $\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Gd}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\Delta\nu = 85\text{--}106$ см⁻¹) значительно выше, чем в квазикубических фазах $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Pr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\Delta\nu = 29\text{--}59$ см⁻¹). Обнаруженная при помощи ИК-спектроскопии поглощения анизотропия кристаллической структуры двух последних оксидов невелика и не

проявляется на рентгеновских дифрактограммах порошков. Таким образом, колебательная спектроскопия поглощения по сравнению с РФА является более чувствительной к небольшим искажениям кристаллической структуры слоистых перовскитоподобных оксидов.

На температурной зависимости относительного удлинения фазы $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ вблизи 650 К наблюдали аномалию в виде излома, сопровождающуюся увеличением ТКЛР с $12,9 \cdot 10^{-6}$ до $17,6 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, которая, согласно [6], обусловлена перестройкой кислородной подрешетки этого оксида и началом выделения слабосвязанного кислорода (δ) из объема образца в газовую фазу. Зависимости $\Delta l / l_0 = f(T)$ для остальных исследованных феррокупратов были практически линейными, из чего следует, что структурные изменения в исследованном интервале температур в этих оксидах отсутствуют или протекают с незначительной интенсивностью и не могут быть выявлены при помощи дилатометрии. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, б, величина ТКЛР феррокупратов РЗЭ – бария незначительно снижается при уменьшении среднего радиуса катиона РЗЭ.

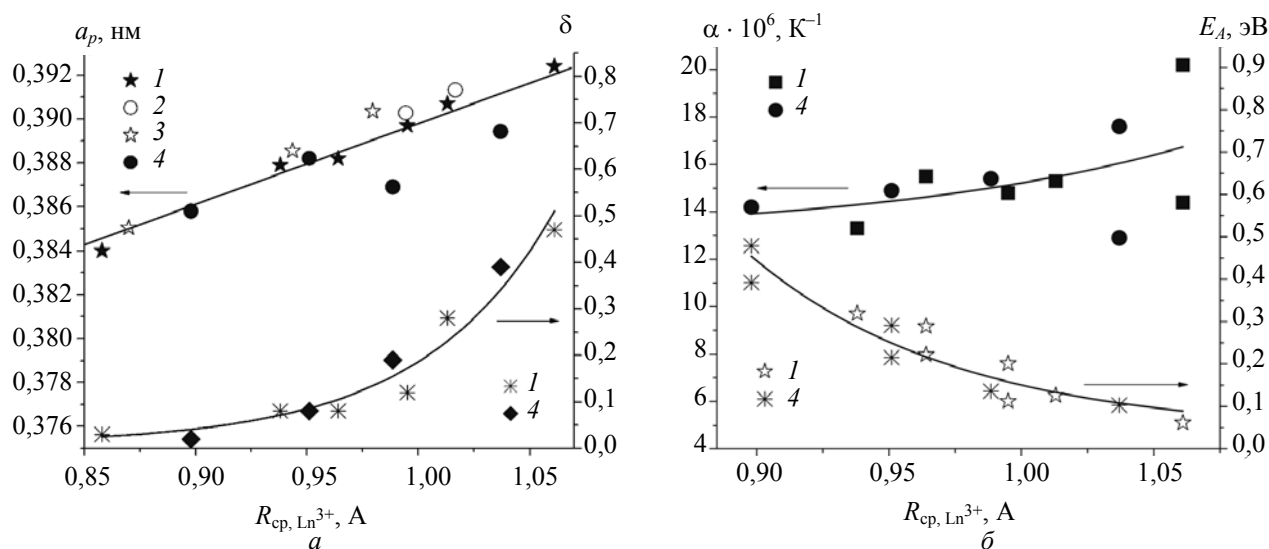


Рис. 1. Зависимости параметра перовскитной ячейки (a_p), индекса кислородной нестехиометрии (δ) (a), ТКЛР (α) и энергии активации электропроводности (E_A) (интервал температур 400–1000 К) (b) слоистых феррокупратов РЗЭ – бария от среднего радиуса катиона в позиции РЗЭ ($R_{\text{cp, Ln}^{3+}}$) [8]:

1 – $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb) [6]; 2 – $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ [9]; 3 – $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln', Ln'' – Nd, Sm; Nd, Y; Lu, Y) [10]; 4 – результаты настоящей работы

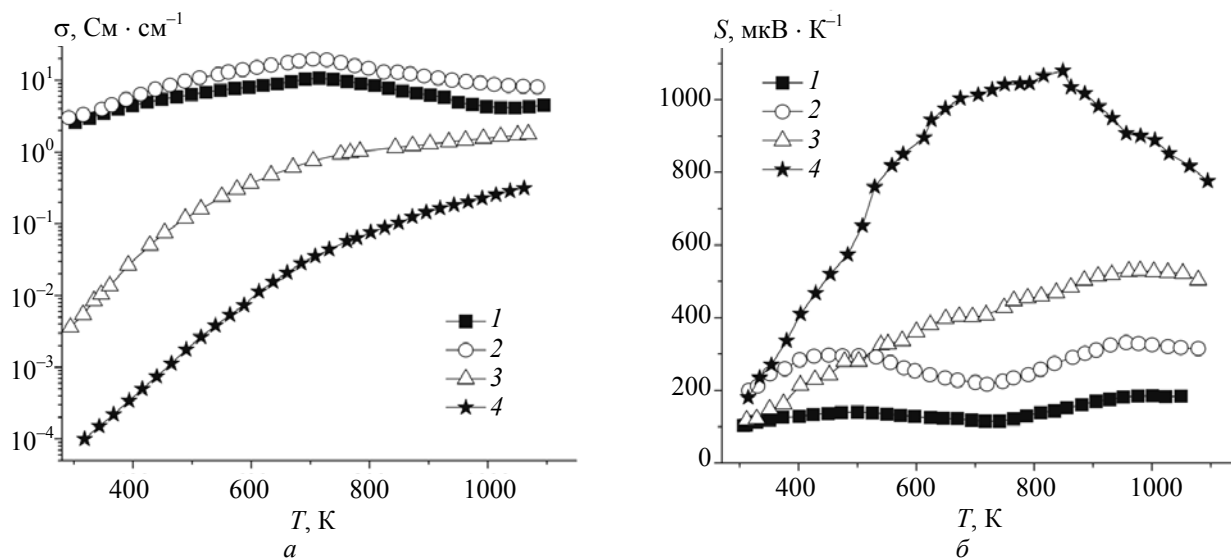


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а) и термо-ЭДС (б) твердых растворов $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (1), $\text{Pr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (2), $\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (3), $\text{Gd}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (4)

Полученные в настоящей работе твердые растворы $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ являлись полупроводниками *p*-типа; для образцов $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Pr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ в области температур 700–750 К характер проводимости изменялся на металлический, а термо-ЭДС начинала увеличиваться, что обусловлено выделением слабосвязанного кислорода (δ) из объема образцов в газовую фазу (рис. 2). Величина энергии активации электропроводности фаз $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ изменялась в пределах 0,103–0,479 эВ и увеличивалась при уменьшении среднего радиуса катиона РЗЭ (см. рис. 1, б), что хорошо согласуется с результатами работы [6].

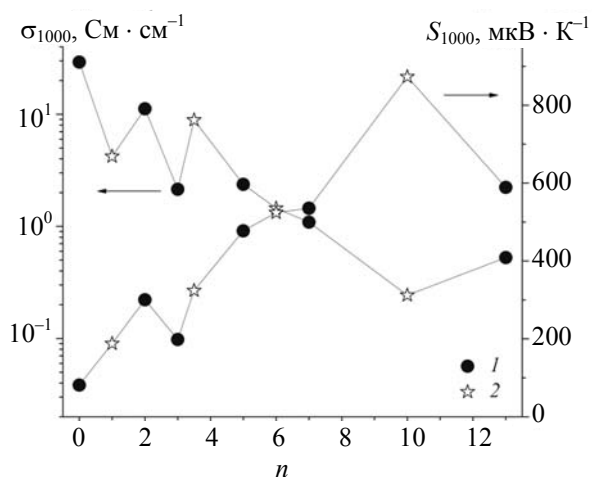


Рис. 3. Зависимости электропроводности (σ_{1000}) и термо-ЭДС (S_{1000}) слоистых феррокупратов РЗЭ – бария от среднего числа *f*-электронов катиона РЗЭ (*n*) [8]:
1 – $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb) [4, 6]; 2 – результаты данной работы

Сопоставление результатов, полученных в данной работе, с литературными данными [4, 6] позволяет сделать заключение о том, что электропроводность слоистых феррокупратов РЗЭ – бария, в целом, уменьшается, а термо-ЭДС – повышается с ростом числа *f*-электронов (*n*) (уменьшении радиуса) катиона РЗЭ; при этом зависимости $\sigma = f(n)$, $S = f(n)$ носят немонотонный, «пилообразный характер»: значения электропроводности и термо-ЭДС твердых растворов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, за редкими исключениями*, сильно отличаются от среднерифметического для фаз $\text{Ln}''\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Ln}'\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (рис. 3).

Следует отметить, что электротранспортные характеристики твердых растворов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ также сильно отличаются от свойств их изоэлектронных аналогов: так, например, для $\text{Gd}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Gd^{3+} : $[\text{Xe}]4f^7$, Yb^{3+} : $[\text{Xe}]4f^{13}$; $n = 10$) при 1000 К $\sigma = 0,243 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и $S = 873 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$, в то время как для феррокупрата $\text{HoBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ho^{3+} : $[\text{Xe}]4f^{10}$; $n = 10$) $\sigma_{1000} = 0,678 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$,

* Термо-ЭДС твердого раствора $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ($S_{1000} = 188 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$) практически равна полусумме термо-ЭДС фаз $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($S_{1000} = 81,5 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$) и $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($S_{1000} = 301 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$); причина этого заключается в том, что концентрация носителей заряда («дырок») в слоистых феррокупратах бария – лантана (празеодима) определяется главным образом их кислородной нестехиометрией (δ); величина δ твердого раствора $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ составляет 0,39, что близко к полусумме δ для феррокупратов лантана – бария (0,47) и праеодима – бария (0,28) [6].

а $S_{1000} = 720 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ [4]; для твердого раствора $\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Sm^{3+} : $[\text{Xe}]4f^6$, Gd^{3+} : $[\text{Xe}]4f^7$; $n = 6$) $\sigma_{1000} = 1,45 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для изоэлектронного ему (по РЗЭ) феррокупрата европия – бария $\text{EuBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Eu^{3+} : $[\text{Xe}]4f^6$; $n = 6$) $\sigma_{1000} = 0,108 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [6].

Как видно, электротранспортные свойства слоистых феррокупратов РЗЭ – бария сильно зависят от электронной конфигурации входящих в их состав катионов РЗЭ: в частности, проводимость фаз, в состав которых входят катионы РЗЭ с нечетным числом $4f$ -электронов, выше проводимости феррокупратов на основе РЗЭ с четным числом $4f$ -электронов. Отмеченная закономерность сильнее проявляется для фаз, в которых средний заряд катионов переходных металлов (железа и меди) близок к $+2,5$ ($\delta \approx 0$). В то же время, как следует из зависимости $E_A = f(R_{\text{cp,Ln}^{3+}})$ (рис. 1, б), энергетика электропереноса в слоистых феррокупратах в большей степени зависит не от электронной конфигурации, а от размера катиона РЗЭ.

Таким образом, результаты настоящей работы указывают на возможность отдельного регулирования электротранспортных характеристик (величин электропроводности и термо-ЭДС) и энергетика переноса заряда в слоистых феррокупратах РЗЭ – бария путем направленного частичного замещения катионов одного РЗЭ катионами другого РЗЭ в их кристаллической решетке, причем эффективность регулирования возрастает при уменьшении содержания в образцах слабосвязанного кислорода (δ).

Заключение. Керамическим методом получены поликристаллические образцы твердых растворов слоистых перовскитных феррокупратов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln' , Ln'' – La, Pr, Sm, Gd, Yb), определены параметры их кристаллической структуры и кислородная нестехиометрия, исследованы тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС.

Найдено, что фазы $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ являются полупроводниками p -типа. Установлено, что значения структурных характеристик, кислородной нестехиометрии, температурного коэффициента линейного расширения и энергии активации электропроводности слоистых феррокупратов в большей степени зависят от размеров, а величины электропроводности и термо-ЭДС – от электронной конфигурации входящих в их состав катионов РЗЭ.

Работа выполнена при поддержке ГКПНИ «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 33).

Литература

1. Sensor Properties of Some Perovskite-Like Metal Oxides / L. Bashkirau [et al.] // Chemical Sensors. Suppl. – 2004. – Vol. 20. – P. 304–305.
2. Клындюк, А. И. Сенсорные свойства феррокупратов $\text{YBa}(\text{Fe},\text{M})\text{O}_5$ (M – Mn, Co, Ni) / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова, И. А. Таратын // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2005. – Вып. III. – С. 54–58.
3. Electrochemical performances of LaBaCuFeO_{5+x} and LaBaCuCoO_{5+x} as potential cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / Q. Zhou [et al.] // Electrochem. Commun. – 2009. – Vol. 11. – P. 80–83.
4. Клындюк, А. И. Термоэлектрические свойства слоистых феррокупратов $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd–Lu) / А. И. Клындюк // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, вып. 2. – С. 237–241.
5. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А. И. Клындюк [и др.] // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 76–84.
6. Клындюк, А. И. Свойства фаз $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ (R – Y, La, Pr, Nd, Sm–Lu) / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 611–622.
7. $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$: a Novel Oxygen-Deficient Perovskite with a Layer Structure / L. Er-Rakho [et al.] // J. Solid State Chem. – 1988. – Vol. 73. – P. 531–535.
8. 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.
9. Structure and magnetic properties in the $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ system / L. Er-Rakho [et al.] // Solid State Sciences. – 2005. – Vol. 7. – P. 165–172.
10. Moessbauer, TGA and X-Ray Powder Diffraction Study of the Compounds $\text{RE}(1).5\text{RE}(2).5\text{BaCuFeO}_{5+x}$ RE(1), RE(2) = (Nd, Sm), (Nd, Y), Lu, Y) / M. Pissas [et al.] // Proc. of the ICMA-91 (Paris) “Superconductivity Materials Physics and Applications”. – 1991. – P. 263–268.
11. Raman and Infrared-Active Phonons in YBaCuFeO_5 : Experimental and Lattice Dynamics / Y. K. Atanassova [et al.] // Phys. Rev. – 1993. – Vol. 47. – P. 15201–15207.

Поступила 03.03.2013

УДК 537.622

- А. А. Затюпо**, ассистент (БГТУ);
Л. А. Башкиров, доктор химических наук, профессор (БГТУ);
Г. С. Петров, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Л. С. Лобановский, кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению);
С. В. Труханов, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
(НПЦ НАН Беларуси по материаловедению);
А. И. Галяс, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
(НПЦ НАН Беларуси по материаловедению)

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{BiFeO}_3 - \text{SmCoO}_3$

Твердофазным методом синтезированы твердые растворы системы $\text{BiFeO}_3 - \text{SmCoO}_3$. Установлены закономерности влияния изовалентного замещения ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} в BiFeO_3 ионами Sm^{3+} , Co^{3+} на кристаллическую структуру и магнитные свойства образующихся твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Показано, что замещение 3–25% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} в BiFeO_3 ионами Sm^{3+} , Co^{3+} приводит к постепенному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного упорядочения. При этом замещение до 10% ионов Sm^{3+} и Co^{3+} в SmCoO_3 ионами Bi^{3+} и Fe^{3+} способствует стабилизации ионов Co^{3+} в диамагнитном состоянии.

Solid solutions of $\text{BiFeO}_3 - \text{SmCoO}_3$ were synthesized by a solid-state method. It is found peculiarities of the influence of isovalent substitution of Bi^{3+} and Fe^{3+} ions in BiFeO_3 by Sm^{3+} , Co^{3+} ions on the crystal structure and magnetic properties of solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. It is shown that the substitution of 3–25% of the Bi^{3+} , Fe^{3+} ions in BiFeO_3 by Sm^{3+} , Co^{3+} ions leads to the gradual destruction of the antiferromagnetic and conception of ferromagnetic ordering. In this case replacing up to 10% of the Sm^{3+} and Co^{3+} ions in SmCoO_3 by Bi^{3+} and Fe^{3+} ions leads to the stabilization of Co^{3+} ions in a diamagnetic state.

Введение. Соединение BiFeO_3 относится к классу сегнетомагнетиков (мультиферроиков), т. е. веществ с одновременным электрическим дипольным и магнитным спиновым упорядочением. Связь между магнитной и электрической подсистемами в сегнетомагнетиках, проявляющаяся в виде магнитоэлектрических эффектов, предоставляет возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и, наоборот, осуществлять модуляцию электрической поляризации магнитным полем. Все это позволяет говорить о мультиферроиках как о возможных материалах для создания принципиально новых устройств в области информационных и энергосберегающих технологий, устройств магнитной памяти и спиновой электроники, сенсоров магнитного поля и др. [1–3].

Феррит висмута BiFeO_3 является единственным материалом, проявляющим как сегнетоэлектрическое, так и антиферромагнитное упорядочение (со слабым ферромагнитным вкладом) при комнатной температуре, что открывает широкие перспективы для его практического применения. Однако существование в BiFeO_3 пространственно-модулированной спиновой структуры циклоидного типа (каждый ион железа окружен шестью ионами железа с неколлинеарным антиферромагнитным упорядочением спинов), период модуляции которой несоизмерен с периодом кристаллической ре-

шетки, приводит к практически полному подавлению магнитоэлектрического эффекта в объемных образцах BiFeO_3 . Переходу к соразмерному ферромагнитному упорядочению способствует приложении больших магнитных полей (не менее 20 Тл), замещение ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов или ионов Fe^{3+} ионами других металлов.

В связи с этим в данной работе проведены исследования магнитных свойств твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, образованных в результате одновременного изовалентного замещения в BiFeO_3 ионов Bi^{3+} ионами Sm^{3+} и эквивалентного количества ионов железа Fe^{3+} ионами Co^{3+} .

Методика эксперимента. Синтез поликристаллических образцов твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1,0$) осуществлен методом твердофазных реакций из оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Sm_2O_3 и Co_3O_4 . Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи на протяжении 30 мин в планетарной мельнице с добавлением этанола. Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые 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 $5 \times 5 \text{ мм}^2$. Условия синтеза на воздухе образцов данной системы

в зависимости от состава варьировались в широких пределах: $T = 850\text{--}1250^\circ\text{C}$ и длительностью от 30 мин до 8 ч. Чем больше ионов висмута замещено ионами редкоземельного элемента, тем выше была температура синтеза.

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).

Удельную намагниченность ($\sigma_{\text{уд}}$) полученных образцов при 7 и 300 К в полях до 14 Тл и удельную магнитную восприимчивость ($\chi_{\text{уд}}$) в магнитном поле 0,86 Тл в интервале температур 7–300 К измеряли вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London) и методом Фарадея в интервале температур 77–950 К в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению.

Результаты и их обсуждение. Из данных рентгенофазового анализа образцов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{SmCoO}_3$ (рис. 1) следует, что в данной системе образуются твердые растворы со структурой перовскита, как на основе BiFeO_3 , так и на основе SmCoO_3 , хотя некоторые из них содержат примесные фазы ферритов $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, CoFe_2O_4 .

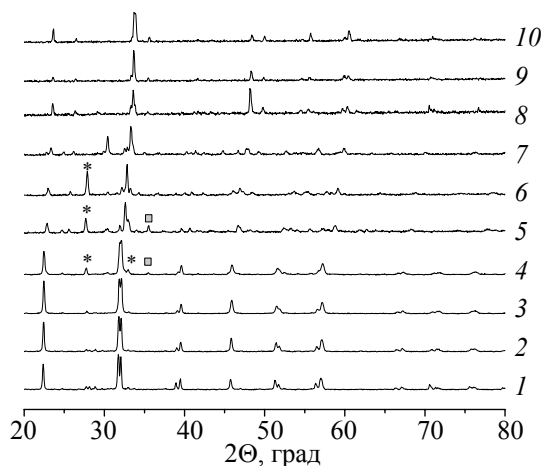


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при различных значениях x :
1 – 0; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4 – 0,1; 5 – 0,25; 6 – 0,5;
7 – 0,75; 8 – 0,9; 9 – 0,95; 10 – 1,0;
* – фаза $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$; □ – CoFe_2O_4

Кристаллическая структура BiFeO_3 характеризовалась ромбоэдрически искаженной ячейкой перовскита с параметрами $a = 3,963 \text{ \AA}$ и $\alpha = 89^\circ 44'$, что согласуется с литературными данными [4]. При увеличении степени замещения x ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} и ионов Bi^{3+}

ионами Sm^{3+} до 0,1 наблюдается постепенное приближение к концентрационному переходу от ромбоэдрически искаженной структуры перовскита BiFeO_3 к орторомбически искаженной структуре перовскита, которую имеют твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0,1 \leq x \leq 1,0$ (рис. 1).

Зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$), измеренной методом Фарадея в магнитном поле 0,86 Тл для твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, приведены на рис. 2.

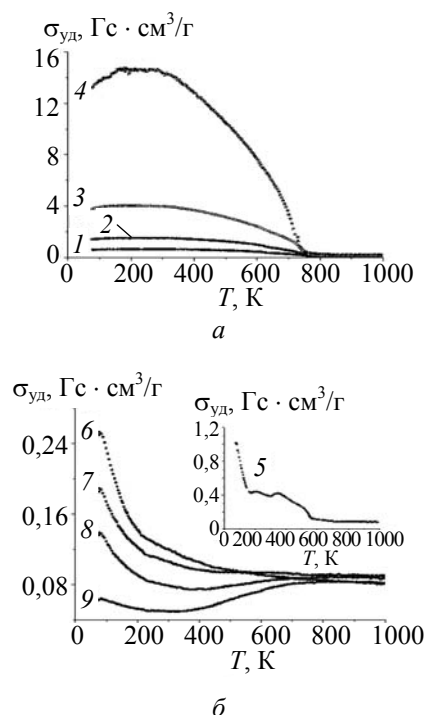


Рис. 2. Зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$) от температуры T для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при различных значениях x :
1 – 0,03; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,25; 5 – 0,5; 6 – 0,75;
7 – 0,9; 8 – 0,95; 9 – 1,0

Из рис. 2 видно, что увеличение степени замещения x диамагнитных ионов Bi^{3+} парамагнитными ионами Sm^{3+} и парамагнитных ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} , которые при температурах ниже 300 К находятся в диамагнитном низкоспиновом (LS) состоянии, а при более высоких температурах – в парамагнитном промежуточно- (IS) или высокоспиновом (HS) состояниях, приводит к постепенному повышению удельной намагниченности. Например, при 300 К $\sigma_{\text{уд}}$ для образца $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,03$ равна 0,63 $\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, а для образцов с $x = 0,05, 0,10, 0,25$ она равна 1,49; 3,97; 14,34 $\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ соответственно. При этом значительное увеличение удельной намагниченности образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при повышении x от 0,03 до 0,25 можно объяснить присутствием в

образцах с $x = 0,1$ и $0,25$ ферромагнитной фазы феррита CoFe_2O_4 . Увеличение $\sigma_{\text{уд}}$ при росте степени замещения x может являться также следствием структурного искажения при введении ионов самария с меньшим ионным радиусом ($r_{\text{Sm}^{3+}} = 0,97 \text{ \AA}$) [5], чем у ионов висмута ($r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,20 \text{ \AA}$) [5], которое способствует разрушению спиральной пространственно-модулированной структуры BiFeO_3 и появлению слабого ферромагнетизма. Например, о таком разрушении пространственно-модулированной структуры при замещении ионов Bi^{3+} в BiFeO_3 ионами Sm^{3+} с образованием твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ сообщалось в работах [6, 7].

Следует отметить, что вид кривых температурных зависимостей $\sigma_{\text{уд}}$ твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,03 \leq x \leq 0,5$) (рис. 2, а) свидетельствует о присутствии в образцах ферромагнитной фазы, для которой температура Кюри (T_c) изменяется незначительно. Так, для твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,03; 0,05; 0,10; 0,25$ T_c равна 789; 778; 767; 739 К соответственно. Однако на рентгенограммах образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ со степенью замещения 10 и 25% присутствует рентгеновский пик самого интенсивного рефлекса феррита CoFe_2O_4 ($2\theta = 35,43^\circ$, $d = 2,53144 \text{ \AA}$), для которого температура Кюри и удельная намагниченность насыщения (σ_s) при 0 К равны 793 К и 90 Гс · см³/г соответственно [8]. Это сильно затрудняет интерпретацию магнитных свойств данных твердых растворов. Однако есть основание считать, что ферромагнетизм образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,25$) обусловлен не только присутствием ферромагнитной фазы CoFe_2O_4 , но и слабым ферромагнетизмом основной фазы, поскольку на рентгенограммах образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,03; 0,05$ примесь CoFe_2O_4 отсутствует, но температурные зависимости удельной намагниченности этих образцов (рис. 2, а) показывают наличие в них ферромагнитной фазы.

На температурных зависимостях намагниченности образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ со степенью замещения $x = 0,03$ и $0,05$, в которых отсутствует примесь CoFe_2O_4 , а также с $x = 0,1$ и $0,25$ с примесью ферромагнитной фазы CoFe_2O_4 наблюдались разного вида аномалии, показывающие, что замещение в BiFeO_3 до 25% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} ионами Sm^{3+} , Co^{3+} не приводит к полному разрушению антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Fe^{3+} в базовом соединении BiFeO_3 .

Температурные зависимости удельной намагниченности для SmCoO_3 и твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,95$ (рис. 2, б, кривые 8, 9) показывают, что, действительно, спиновый переход ионов Co^{3+} из диамагнитного LS в парамагнитное IS и/или HS состояние в SmCoO_3 происходит в интервале температур 300–650 К (при увеличении температуры $\sigma_{\text{уд}}$ не уменьшается, как должно быть

для парамагнетика, а увеличивается), а в твердом растворе с $x = 0,95$ спиновый переход наблюдается в интервале температур 400–800 К. Зависимость $\sigma_{\text{уд}}$ от T для образца $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,9$ (рис. 2, б, кривая 7) уже не имеет участка увеличения $\sigma_{\text{уд}}$ при повышении температуры. Следовательно, в этом твердом растворе спиновый переход ионов Co^{3+} в интервале температур 77–1000 К не наблюдается, и ионы Co^{3+} находятся в диамагнитном низкоспиновом состоянии вплоть до 1000 К.

Полевые зависимости удельной намагниченности для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,03; 0,05; 0,1$), измеренные при температурах 7 и 300 К, приведены на рис. 3.

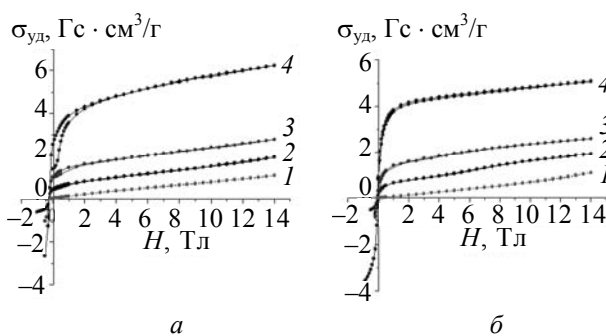


Рис. 3. Зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$) от напряженности магнитного поля (H) при температурах 7 К (а) и 300 К (б) для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при степени замещения x : 1 – 0; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4 – 0,1

Установлено, что в малых магнитных полях ($H < 2\text{--}5$ Тл), как при температуре 7 К, так и при 300 К, рост удельной намагниченности ферритов-кобальтитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0,03 \leq x \leq 0,25$ при увеличении магнитного поля не является линейным. Однако при дальнейшем увеличении поля до 14 Тл наблюдается линейная зависимость $\sigma_{\text{уд}}$ от H :

$$\sigma_{\text{уд}} = \sigma_0 + \chi H,$$

где σ_0 – величина спонтанной намагниченности, полученная при экстраполяции участка линейной зависимости $\sigma_{\text{уд}}$ от H до $H = 0$; χH – намагниченность за счет парапроцесса.

При температуре 300 К кривые размагничивания для исследованных ферритов-кобальтитов показывают отсутствие остаточной намагниченности (σ_r) и коэрцитивной силы (H_c), которые наблюдаются на полевых зависимостях $\sigma_{\text{уд}}$ при температуре 7 К (таблица). Это наглядно подтверждает наличие ферромагнитной фазы как в образцах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,03; 0,05$, в которых отсутствует примесь феррита кобальта CoFe_2O_4 , так и в образцах с $x = 0,1; 0,25$, в которых эта ферромагнитная фаза присутствует.

Величины самопроизвольной удельной намагниченности (σ_0) и удельной намагниченности в магнитном поле 14 Тл (σ_{14}), удельной остаточной намагниченности (σ_r) и коэрцитивной силы (H_c) при 7 и 300 К для $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Состав x	$T = 7 \text{ К}$				$T = 300 \text{ К}$	
	$\sigma_0, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$	$\sigma_{14}, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$	$\sigma_r, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$	$H_c, \text{кЭ}$	$\sigma_0, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$	$\sigma_{14}, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$
0,03	0,6	1,9	0,5	2,0	0,6	1,9
0,05	1,5	2,8	1,0	2,0	1,6	2,6
0,1	4,5	6,3	2,5	2,0	4,0	5,0
0,25	17,2	20,6	11,9	2,0	15,3	16,4
0,5	1,5	4,0	0,7	3,0	0,4	1,7

Отметим, что в [9] приведены результаты исследования намагниченности никеля при температурах несколько выше ферромагнитной температуры Кюри, в так называемой переходной области. Показано, что переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние происходит постепенно, и в переходной области температур сосуществуют оба состояния. По мере удаления температуры от температуры Кюри полевая зависимость постепенно переходит от кривых, состоящих из участков с нелинейной зависимостью в малых полях и с линейной зависимостью в сильных магнитных полях, при которых намагниченность увеличивается за счет парапроцесса, к единой линейной зависимости, как в малых, так и больших полях.

Полученные полевые и температурные зависимости удельной намагниченности для твердых растворов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0,03 \leq x \leq 0,25$ также показывают, что частичное замещение ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} в антиферромагнитном феррите висмута BiFeO_3 ионами Sm^{3+} , Co^{3+} приводит к постепенному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного состояния, и имеется переходная по степени замещения x область, в которой сосуществуют оба состояния магнитного упорядочения.

В твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0,75 \leq x \leq 1,0$ отсутствует магнитное упорядочение парамагнитных ионов, и в интервале температур 5–1000 К они являются парамагнитными (рис. 2, б). Однако линейная зависимость $\sigma_{\text{уд}}$ от H до 14 Тл наблюдается при $T = 300 \text{ К}$ (рис. 4, б), а при 7 К она отсутствует (рис. 4, а).

Заключение. Твердофазным методом синтезированы твердые растворы системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{SmCoO}_3$. Установлено, что в данной системе образуются твердые растворы ферритов-кобальтитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, как со структурой ромбоэдрически искаженного перовскита ($0 \leq x \leq 0,05$), так и орторомбически искаженного ($0,1 \leq x \leq 1,0$) перовскита. По результатам исследований показано, что замещение 3–25% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} в BiFeO_3 ионами Sm^{3+} , Co^{3+} приводит к постепенному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного упорядочения, и имеется переходная по степени замещения x область, в которой сосуществуют оба состояния магнитного упорядочения. Установлено, что замещение до 10% ионов Sm^{3+} и Co^{3+} в SmCoO_3 ионами Bi^{3+} и Fe^{3+} способствует стабилизации ионов Co^{3+} в диамагнитном состоянии, что проявляется в постепенном смещении температуры спинового перехода диамагнитных ионов Co^{3+} в парамагнитное состояние: от 300 К для SmCoO_3 до 1000 К для твердого раствора $\text{Bi}_{0,1}\text{Sm}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$.

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

Литература

1. Пятаков, А. П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // Успехи физических наук. – 2012. – Т. 182, № 6. – С. 593–620.
2. Catalan, G. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / G. Catalan, J. F. Scott // Advanced Materials. – 2009. – Vol. 21. – P. 2463–2485.
3. Khikhlovskiy, V. V. The renaissance of multiferroics: bismuth ferrite (BiFeO_3) – a candidate multiferroic material in nanoscience / V. V. Khikhlovskiy

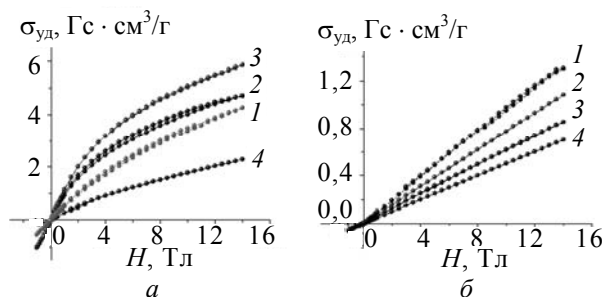


Рис. 4. Зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$) от напряженности магнитного поля (H) при температурах 7 К (а) и 300 К (б) для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при степени замещения x : 1 – 0,75; 2 – 0,9; 3 – 0,95; 4 – 1,0

lovskiy [Electronic resource]. – 2010. – Mode of access: <http://www.rug.nl/zernike/education/topmasternanoscience/NS190Khikhlovskiy.pdf>. – Date of access: 22.03.2012.

4. Макоед, И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков: монография / И. И. Макоед. – Брест: БрГУ, 2009. – 181 с.

5. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М.: Высш. шк., 1976. – 391 с.

6. Effect of Sm substitution on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO₃ / V. A. Khomchenko [et al.] // Scripta Materialia. – 2010. – Vol. 62. – P. 238–241.

7. Mansour, A.-H. X-ray diffraction and magnetization studies of BiFeO₃ multiferroic compounds substituted by Sm³⁺, Gd³⁺, Ca²⁺ / A.-H. Mansour // Cryst. Res. Technol. – 2010. – Vol. 45, N 1. – P. 89–93.

8. Смит, Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 504 с.

9. Белов, К. П. Магнитные превращения / К. П. Белов. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. – 259 с.

Поступила 20.02.2013

УДК 54-31+536.413+537.31/.32+666.654

Н. С. Красуцкая, младший научный сотрудник (БГТУ);**Е. А. Чижова**, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ);**Т. С. Бусель**, студент (БГТУ); **А. И. Клындюк**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$)**

Синтезирована керамика $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}; x = 0,55; 0,89$), изучены ее фазовый состав, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Полученные материалы являются многофазными и состоят из кобальтита натрия ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$), Co_3O_4 и кобальтитов других щелочных металлов (LiCoO_2 , KCoO_2 , Cs_2CoO_3). Температурные зависимости электропроводности образцов $(\text{Na}, M)_{0,55}\text{CoO}_2$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$) и $(\text{Na}, M)_{0,89}\text{CoO}_2$ имели полупроводниковый, а $(\text{Na}, \text{Li})_{0,55}\text{CoO}_2$ – металлический характер. Изученные материалы являются проводниками p -типа, значения термо-ЭДС и фактора мощности (P) которых увеличивались с ростом температуры, а величина температурного коэффициента линейного расширения варьируется в пределах $(11,1\text{--}14,9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Введение в керамику $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ оксидов лития или калия повышает ее фактор мощности; так, для состава $\text{Na}_{0,28}\text{K}_{0,27}\text{CoO}_2$ $P_{1100} = 361 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, что на 85% больше, чем для $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$.

The $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}; x = 0,55; 0,89$) ceramics was synthesized, and its phase composition, thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF were investigated. The materials obtained are polyphase and consists of sodium cobaltite ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$), Co_3O_4 and other alkaline metals cobaltites (LiCoO_2 , KCoO_2 , Cs_2CoO_3). The temperature dependences of electrical conductivity of the $(\text{Na}, M)_{0,55}\text{CoO}_2$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$) and $(\text{Na}, M)_{0,89}\text{CoO}_2$ samples had semiconducting character, but $(\text{Na}, \text{Li})_{0,55}\text{CoO}_2$ ones had metallic character. The materials studied are p -type conductors, which thermo-EMF and power factor (P) values increased at temperature increasing, and values of linear thermal expansion coefficient vary within $(11.1\text{--}14.9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Introduction into $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ ceramics the lithium or potassium oxides increases its power factor; so, for $\text{Na}_{0,28}\text{K}_{0,27}\text{CoO}_2$ compound $P_{1100} = 361 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, which 85% higher than for $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$.

Введение. Слоистый кобальтит Na_xCoO_2 демонстрирует высокие значения электропроводности и термо-ЭДС и низкую теплопроводность, что позволяет рассматривать его как перспективный термоэлектрический материал [1]. Термоэлектрические свойства Na_xCoO_2 улучшаются при увеличении содержания в нем натрия [2, 3] и частичном замещении кобальта другими переходными металлами [4, 5]. Авторами [6] был получен твердый раствор $\text{Li}_{0,48}\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2$ и показано, что его термо-ЭДС значительно выше, чем для кобальтитов лития (Li_xCoO_2) и натрия (Na_xCoO_2). Учитывая результаты [6], замещение натрия другими щелочными металлами в Na_xCoO_2 можно рассматривать как перспективный способ улучшения термоэлектрических свойств керамики на его основе, в связи с чем синтез материалов $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$ (M – щелочной металл, $M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$) и изучение их свойств представляет значительный интерес для термоэлектрического материаловедения.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния замещения натрия другими щелочными металлами (литием, калием, цезием) в слоистом кобальтите Na_xCoO_2 на кристаллическую структуру и физико-химические свойства образующихся при этом материалов.

Методика эксперимента. Образцы состава $\text{Na}_{0,6-x}M_x\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,6}M_{0,6}\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$;

$x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) получали из Na_2CO_3 (ч.д.а.), Li_2CO_3 (ч.), K_2CO_3 (ч.), CsNO_3 (х.ч.) и Co_3O_4 (ч.д.а.) твердофазным методом на воздухе в интервале температур 1133–1203 К по методике, описанной в [7].

Фазовый состав образцов определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Кажущуюся плотность (ρ) образцов находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) спеченной керамики исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [8, 9]. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР, α) образцов находили из линейных участков $\Delta l / l_0 = f(T)$. Значения фактора мощности (P) рассчитывали по формуле $P = S^2\sigma$.

Результаты и их обсуждение. В процессе термообработки кобальтита натрия часть Na_2O сублимирует в окружающую среду [10]. Составы керамики после завершения синтеза, рассчитанные на основании ранее полученных нами данных [3, 8], приведены в таблице.

Согласно результатам РФА, все полученные в работе образцы были многофазными: на дифрактограммах порошков $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$, кроме рефлексов кобальтита натрия ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$) (рис. 1, 2, а), наблюдали рефлексы других фаз,

Состав, время термообработки (τ), кажущаяся плотность (ρ), средний температурный коэффициент линейного расширения (α), электропроводность (σ_{1100}), термо-ЭДС (S_{1100}) и фактор мощности (P_{1100}) керамики на основе слоистых кобальтитов натрия $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$, а также значения параметров (a , c) и объема (V) элементарной ячейки входящего в состав кобальтита натрия

Состав	τ , ч	a , нм	c , нм	$V \cdot 10^3$, нм	ρ , г/см ³	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	σ_{1100} , См/см	S_{1100} , мкВ/К	P_{1100} , мкВт/(м ² · К ²)
$\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$	12	0,285	1,116	78,5	3,64	12,2	23,3	289	195
$\text{Na}_{0,37}\text{Li}_{0,18}\text{CoO}_2$		0,283	1,108	77,1	3,52	12,5	21,6	260	146
$\text{Na}_{0,27}\text{Li}_{0,28}\text{CoO}_2$		0,285	1,101	77,6	3,58	12,1	22,6	315	224
$\text{Na}_{0,18}\text{Li}_{0,37}\text{CoO}_2$		0,284	1,123	78,2	3,37	11,1	10,6	296	93,2
$\text{Na}_{0,09}\text{Li}_{0,46}\text{CoO}_2$		0,284	1,126	78,4	3,64	12,6	14,7	427	268
$\text{Na}_{0,37}\text{K}_{0,18}\text{CoO}_2$		0,286	1,145	80,9	2,86	14,3	20,3	199	80,7
$\text{Na}_{0,27}\text{K}_{0,28}\text{CoO}_2$		–	–	–	2,74	14,2	17,6	453	361
$\text{Na}_{0,18}\text{K}_{0,37}\text{CoO}_2$		0,290	1,043	75,9	2,80	14,9	10,0	481	232
$\text{Na}_{0,09}\text{K}_{0,46}\text{CoO}_2$		0,289	1,143	82,9	2,85	13,5	9,64	467	145
$\text{Na}_{0,37}\text{Cs}_{0,18}\text{CoO}_2$		0,285	1,088	76,5	3,21	11,6	27,2	205	115
$\text{Na}_{0,27}\text{Cs}_{0,28}\text{CoO}_2$		–	–	–	3,34	11,7	28,9	279	224
$\text{Na}_{0,18}\text{Cs}_{0,37}\text{CoO}_2$		0,286	1,070	75,6	3,54	13,6	23,3	318	235
$\text{Na}_{0,09}\text{Cs}_{0,46}\text{CoO}_2$		0,283	1,114	77,4	3,78	12,0	14,6	378	209
$\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$		0,283	1,093	75,6	3,38	12,4	41,1	449	829
$\text{Na}_{0,445}\text{Li}_{0,445}\text{CoO}_2$	25	0,277	1,069	71,3	3,07	–	–	–	–
	50	0,277	1,070	71,1	2,98	–	–	–	–
	75	0,288	1,015	72,7	2,81	–	–	–	–
	100	0,277	1,105	73,2	2,76	14,2	1,72	330	18,8
$\text{Na}_{0,445}\text{K}_{0,445}\text{CoO}_2$	25	0,281	1,093	74,8	3,12	–	–	–	–
	50	0,283	1,091	75,7	3,07	–	–	–	–
	75	0,283	1,094	76,3	2,94	–	–	–	–
	100	0,283	1,074	74,7	2,89	14,6	14,3	300	129
$\text{Na}_{0,445}\text{Cs}_{0,445}\text{CoO}_2$	25	0,283	1,094	75,6	3,17	–	–	–	–
	50	0,283	1,094	75,8	3,10	–	–	–	–
	75	0,283	1,095	75,7	2,98	–	–	–	–
	100	0,282	1,096	75,7	2,94	13,2	4,89	319	50,0

идентифицированных нами как LiCoO_2 , KCoO_2 , Cs_2CoO_3 для $M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$ соответственно [11]; помимо кобальтитов щелочных металлов, керамика содержала небольшое количество фаз Na_2CO_3 и Co_3O_4 [11], которые в соответствии с результатами [3] образуются при частичной деградации поверхности образцов вследствие их взаимодействия с атмосферным CO_2 . Положения рефлексов на дифрактограммах порошков $(\text{Na}, M)_{0,55}\text{CoO}_2$ и параметры кристаллической структуры входящего в состав образцов кобальтита натрия (таблица, рис. 1, б), в пределах погрешности эксперимента, не изменялись при изменении соотношения $\text{Na} : M$. На основании полученных данных можно заключить о том, что входящие в состав гетерогенной керамики $(\text{Na}, M)_{0,55}\text{CoO}_2$ кобальтиты щелочных металлов представляют собой индивидуальные соединения ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$, LiCoO_2 и др.), а не твердые растворы на их основе.

Параметры элементарной ячейки кобальтита натрия, входящего в состав керамики $\text{Na}_{0,445}M_{0,445}\text{CoO}_2$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$), были практиче-

ски равны таковым для фазы $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ и не изменялись при увеличении времени термообработки, а для кобальтита натрия в составе керамики $\text{Na}_{0,445}\text{Li}_{0,445}\text{CoO}_2$, полученной после 25 ч обжига при температуре 1203 К, были значительно меньше, чем для базового кобальтита натрия ($\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$) и не изменялись при увеличении времени термообработки при 1203 К (таблица, рис. 2, б). Таким образом, керамика $\text{Na}_{0,445}M_{0,445}\text{CoO}_2$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$), помимо примесных фаз Na_2CO_3 и Co_3O_4 , содержит индивидуальные кобальтиты щелочных металлов ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$, K_xCoO_2 , Cs_2CoO_3), а керамика состава $\text{Na}_{0,445}\text{Li}_{0,445}\text{CoO}_2$ содержит твердый раствор $(\text{Na}, \text{Li})_{0,89}\text{CoO}_2$ и кобальтит лития LiCoO_2 .

Результаты нашего эксперимента позволяют заключить, что однофазные образцы твердых растворов $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}; x = 0,55; 0,89$) твердофазным методом получить нельзя, образующаяся керамика является гетерогенной и состоит из кобальтитов отдельных щелочных металлов.

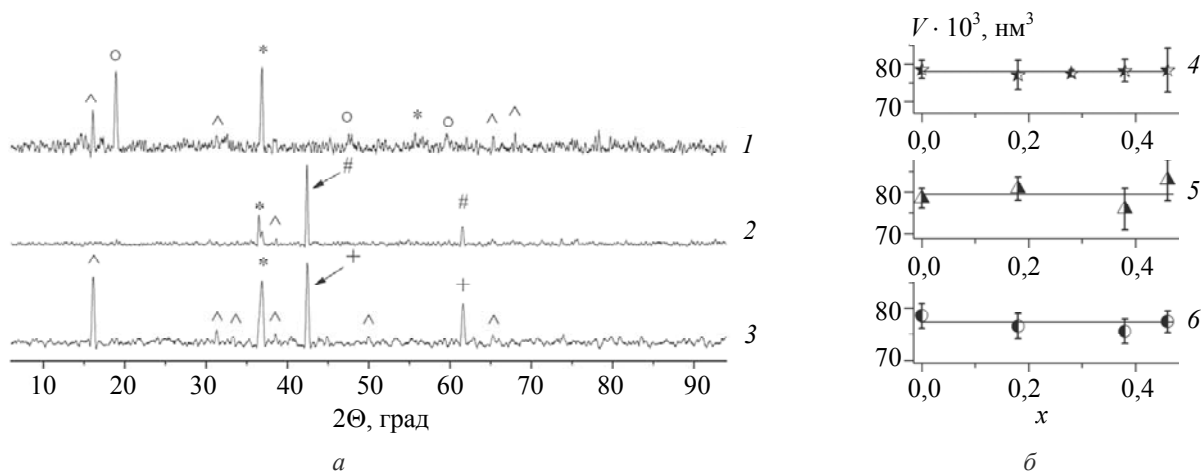


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Na}_{0,18}\text{M}_{0,37}\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}$ (1), K (2), Cs (3)) (а) и зависимости объема элементарной ячейки входящего в их состав кобальтита натрия от степени замещения натрия литием (4), калием (5), цезием (6) (б).
 \wedge – $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$; \circ – LiCoO_2 ; # – KCoO_2 ; + – Cs_2CoO_3 ; * – Co_3O_4

В системе $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2 - \text{Li}_{0,89}\text{CoO}_2$ обнаружена ограниченная растворимость кобальтита лития в кобальтите натрия, приводящая к образованию твердого раствора $(\text{Na,Li})_{0,89}\text{CoO}_2$.

Кажущаяся плотность керамики $(\text{Na,M})_{0,55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ изменялась в пределах 2,80–3,78 г/см³ и 2,76–3,17 г/см³ соответственно (таблица) и, за исключением составов $(\text{Na,Li})_{0,55}\text{CoO}_2$, была ниже, чем для незамещенных кобальтитов натрия $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ (3,64 г/см³) и $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ (3,38 г/см³), причем наименьшими значениями плотности характеризовалась керамика $(\text{Na,K})_x\text{CoO}_2$. Сопоставляя результаты измерения кажущейся плотности образцов и РФА, можно заключить, что пористость гетерогенной керамики $(\text{Na,M})_x\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$) больше, чем однофазных кобальтитов натрия, причем наибольшие значения пористости имеют образцы $(\text{Na,K})_{0,55}\text{CoO}_2$.

Зависимости $\Delta l / l_0 = f(T)$ исследованной керамики были практически линейными, а значения ее ТКЛР изменялись в пределах $(11,1\text{--}14,9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

и $(13,2\text{--}14,6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для керамики $(\text{Na,M})_{0,55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ соответственно (таблица) и, за исключением составов $(\text{Na,Li})_{0,55}\text{CoO}_2$, были выше, чем для незамещенных кобальтитов натрия $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ ($12,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ ($12,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), при этом наиболее высокие значения ТКЛР наблюдались для керамики $(\text{Na,K})_{0,55}\text{CoO}_2$, что, очевидно, обусловлено ее высокой пористостью.

Проводимость керамики $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$, $(\text{Na,Li})_{0,55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ носила полупроводниковый ($\partial\sigma / \partial T > 0$), а $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ и $(\text{Na,M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$) – металлический характер ($\partial\sigma / \partial T < 0$) (рис. 3, а, з), при этом, в целом, величина электропроводности керамики $(\text{Na,M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{Cs}$) была выше, а $(\text{Na,K})_{0,55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ ниже, чем для незамещенных кобальтитов натрия Na_xCoO_2 (рис. 3, ж, к, таблица). Кроме того, в пределах серий $(\text{Na,M})_{0,55}\text{CoO}_2$ уменьшение соотношения $\text{Na} : \text{M}$ приводило к снижению электропроводности керамики (рис. 3, ж, таблица).

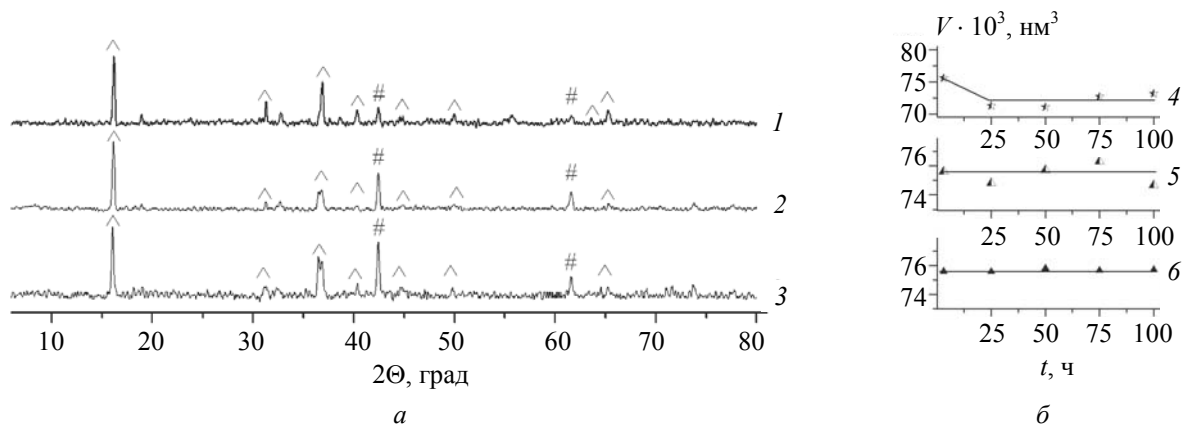


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Na}_{0,445}\text{K}_{0,445}\text{CoO}_2$ (а) после обжига при 1203 К в течение 25 ч (1), 75 ч (2), 100 ч (3), а также зависимости объема элементарной ячейки кобальтита натрия (б), входящего в состав порошков $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}$ (4), K (5), Cs (6)). \wedge – $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$; # – KCoO_2

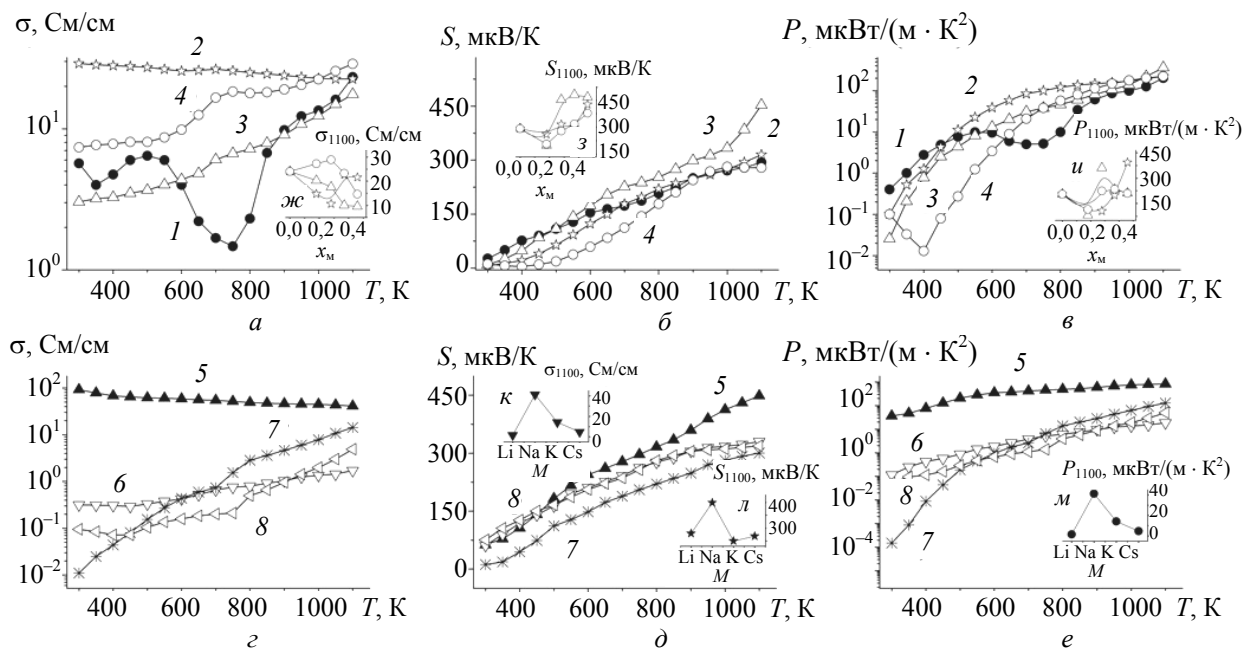


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (σ) (а, д), термо-ЭДС (S) (б, е) и фактора мощности (P) (в, е) керамики состава $\text{Na}_{0,28}\text{M}_{0,27}\text{CoO}_2$ (а–в) и $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ (д–е), где M – Na (1, 5), Li (2, 6), K (3, 7), Cs (4, 8). На врезках приведены зависимости электропроводности (σ_{1100}), термо-ЭДС (S_{1100}) и фактора мощности (P_{1100}) керамики $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$ от степени замещения катионов натрия (ж–и) и природы замещающего катиона (к–л)

Величина термо-ЭДС образцов во всем интервале температур была положительна, из чего можно заключить, что образцы $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$, как и фаза $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$, являются полупроводниками p -типа. Термо-ЭДС исследованной керамики возрастала при увеличении температуры (рис. 3, б, д) и для образцов $(\text{Na}, M)_{0,55}\text{CoO}_2$ была, в целом, выше, чем для фазы $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ (за исключением керамики состава $\text{Na}_{0,37}\text{K}_{0,18}\text{CoO}_2$ и образцов $(\text{Na}, \text{Cs})_{0,55}\text{CoO}_2$ при $T < 580$ К) (рис. 3, б, з), что, по всей видимости, обусловлено гетерогенностью образцов. Значения термо-ЭДС образцов $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ были ниже, чем для незамещенного кобальтита $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ (рис. 3, к, л, таблица). Сопоставляя результаты исследования термо-ЭДС образцов различных серий, можно сделать вывод, что создание фазовой неоднородности в керамике Na_xCoO_2 при низком содержании натрия ($x = 0,55$) увеличивает, а при высоком ($x = 0,89$) – уменьшает ее термо-ЭДС.

Значения фактора мощности исследованной керамики возрастали при увеличении температуры и для образцов $(\text{Na}, M)_{0,55}\text{CoO}_2$, в целом, были выше, а для составов $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ – ниже, чем для базовых кобальтитов натрия Na_xCoO_2 (рис. 3, в, е, и, м, таблица). При этом максимальные значения фактора мощности при повышенных температурах наблюдали для керамики состава $\text{Na}_{0,09}\text{Li}_{0,46}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,27}\text{K}_{0,28}\text{CoO}_2$ – 268 и 361 мВт · м⁻¹ · К⁻² соответственно при 1100 К, что в основном обусловлено высокими значениями термо-ЭДС этих образцов. Таким

образом, введение оксидов щелочных металлов (Li_2O , K_2O) в керамику на основе слоистого кобальтита натрия позволяет повысить значения ее фактора мощности, что можно использовать на практике при разработке новых оксидных термоэлектриков с улучшенными функциональными характеристиками.

Заключение. В работе методом твердофазных реакций получена керамика состава $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$; $x = 0,55; 0,89$), определен ее фазовый состав, изучены тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Показано, что полученная керамика является неоднородной и состоит из кобальтитов щелочных металлов ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$, LiCoO_2 , KCoO_2 , Cs_2CoO_3). В системе $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ – $\text{Li}_{0,89}\text{CoO}_2$ обнаружена ограниченная растворимость кобальтита лития в кобальтите натрия, приводящая к образованию твердого раствора $(\text{Na}, \text{Li})_{0,89}\text{CoO}_2$.

На основании результатов исследований кажущейся плотности и теплового расширения образцов сделано заключение о том, что ТКЛР керамики $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$ возрастает при увеличении ее пористости.

Установлено, что электропроводность образцов $(\text{Na}, \text{Li})_{0,55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ носит полупроводниковый, а $(\text{Na}, M)_{0,55}\text{CoO}_2$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$) – металлический характер, при этом все исследованные материалы являются проводниками p -типа, значения термо-ЭДС и фактора мощности (P) которых возрастают при увеличении температуры и для $(\text{Na}, M)_{0,55}\text{CoO}_2$, в целом,

выше, а для $(\text{Na},\text{M})_{0,89}\text{CoO}_2$ – ниже, чем для базовых кобальтитов натрия Na_xCoO_2 ($x = 0,55; 0,89$), что обусловлено гетерогенностью исследованных материалов. Установлено, что максимальное значение фактора мощности имеет керамика $\text{Na}_{0,28}\text{K}_{0,27}\text{CoO}_2$ – $361 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ при 1100 К , что на 85% больше, чем для кобальтита $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$. На основании полученных результатов сделано заключение о том, добавление оксидов щелочных металлов (Li_2O , K_2O) к керамике на основе слоистого кобальтита натрия с низким содержанием натрия позволяет повысить значения ее фактора мощности, что можно использовать на практике при разработке новых оксидных термоэлектриков с улучшенными функциональными характеристиками.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные материалы и технологии, наноматериалы», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 1.02) и при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Х12М–039).

Литература

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – India: Trivandrum, 2002. – 255 p.
2. Terasaki, I. Impurity-induced transition and impurity-enhanced thermopower in the thermoelectric oxide $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ / I. Terasaki, I. Tsukada, Y. Iguchi // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65. – P. 195106 (7 pages).
3. Влияние содержания натрия на свойства кобальтита Na_xCoO_2 ($0,53 \leq x \leq 0,97$) / Н. С. Кра-

суцкая [и др.] // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук.* – 2012. – № 1. – С. 11–15.

4. Lee, M. Enhancement of the thermopower in Na_xCoO_2 in the large- x regime ($x \geq 0,75$) / M. Lee // *Physica B.* – 2008. – Vol. 403. – P. 1564–1568.

5. Park, K. Improvement in high-thermoelectric properties of NaCo_2O_4 through partial substitution of Ni for Co / K. Park, K. U. Jang // *Materials Letters.* – 2006. – Vol. 60. – P. 1106–1110.

6. Enhanced Thermopower in an Intergrowth Cobalt Oxide $\text{Li}_{0,48}\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2$ / Z. Ren [et al.] // *J. of Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – Vol. 18. – P. 379–384.

7. Клындюк, А. И. Термоэлектрические свойства слоистого кобальтита натрия Na_xCoO_2 / А. И. Клындюк, Н. С. Красуцкая // *Свиридовские чтения: сб. ст.* – 2011. – Вып. 7. – С. 57–62.

8. Клындюк, А. И. Влияние температуры спекания на свойства керамики Na_xCoO_2 / А. И. Клындюк, Н. С. Красуцкая, Е. М. Дятлова // *Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в.* – 2010. – Вып. XVIII. – С. 9–12.

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

10. Fabrication and thermoelectric properties of highly textured NaCo_2O_4 ceramic / J. Cheng [et al.] // *J. of Alloys and Comp.* – 2006. – Vol. 407. – P. 299–303.

11. The International Center for Diffraction Data. Joint Committee of Powder Diffraction Standards. Files No. 00-027-0109, 00-029-0996, 00-030-182, 00-043-1003, 00-044-0145.

Поступила 03.03.2013

УДК 537.621.4+546.736.442.6+54.16

И. Н. Кандидатова, аспирант (БГТУ); **Л. А. Башкиров**, доктор химических наук, профессор (БГТУ); **А. И. Галяс**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению); **Л. С. Лобановский**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению); **С. В. Труханов**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Gd_{1-x}La_xMO_3$ ($M = Sc, In, Ga$)

Керамическим методом получены твердые растворы $Gd_{1-x}La_xScO_3$, $Gd_{1-x}La_xInO_3$, $Gd_{1-x}La_xGaO_3$, изучена их кристаллическая структура и магнитные свойства. Установлено образование ряда твердых растворов $Gd_{1-x}La_xScO_3$ ($0,0 < x \leq 1,0$), $Gd_{1-x}La_xInO_3$ ($0,2 \leq x \leq 1,0$) и $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ ($0,5 \leq x \leq 1,0$) со структурой орторомбически искаженного перовскита. Обнаружено, что эффективный магнитный момент ионов гадолиния Gd^{3+} ($\mu_{\text{эф. } Gd^{3+}}$) для твердых растворов $Gd_{1-x}La_xScO_3$ с $x = 0,10$; $0,50$ равен $7,76 \mu_B$; $7,61 \mu_B$ соответственно, что несколько меньше теоретического значения $\mu_{\text{эф. теор. } Gd^{3+}} = 7,94 \mu_B$, а при $x = 0,75$; $0,90$ он практически равен теоретическому значению. Для твердых растворов $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ с $x = 0,8$; $0,9$ $\mu_{\text{эф. } Gd^{3+}}$ равен $7,90 \mu_B$; $7,99 \mu_B$ соответственно, что близко к теоретическому. Для твердых растворов $Gd_{1-x}La_xInO_3$ эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эф. } Gd^{3+}}$ изменяется без определенной закономерности в интервале ($6,91$ – $7,54$) μ_B , что ниже теоретического значения $\mu_{\text{эф. теор. } Gd^{3+}}$.

$Gd_{1-x}La_xScO_3$, $Gd_{1-x}La_xInO_3$ and $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ solid solutions were synthesized by the ceramic method, their crystal structure and magnetic properties was investigated. There exists a continuous range of $Gd_{1-x}La_xScO_3$ ($0.0 < x \leq 1.0$), $Gd_{1-x}La_xInO_3$ ($0.2 \leq x \leq 1.0$), $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$) solid solutions with the structure of orthorhombically distorted perovskite. The effective magnetic moment of the Gd^{3+} ion ($\mu_{\text{ef. } Gd^{3+}}$) for $Gd_{1-x}La_xScO_3$ solid solutions with $x = 0.10$; 0.50 is $7.76 \mu_B$; $7.61 \mu_B$, respectively and it is slightly lower than the theoretical value $\mu_{\text{ef. theor. } Gd^{3+}} = 7.94 \mu_B$, for $x = 0.75$; 0.90 it is almost equal to the theoretical value. For $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ solid solutions with $x = 0.8$; 0.9 the effective magnetic moment $\mu_{\text{ef. } Gd^{3+}}$ is $7.90 \mu_B$; $7.99 \mu_B$, respectively, and it is close to the theoretical value $7.94 \mu_B$. For $Gd_{1-x}La_xInO_3$ solid solutions the effective magnetic moment $\mu_{\text{ef. } Gd^{3+}}$ varies without a certain dependence on substitution level x from $6.91 \mu_B$ to $7.54 \mu_B$ and is lower than theoretical value.

Введение. Особое место среди современных перспективных материалов занимают соединения оксидов редкоземельных и других металлов со структурой перовскита, которые широко применяются в электронной и химической промышленности [1–3]. В частности, твердые растворы алюминатов, скандатов, галлатов, индатов лантана и других редкоземельных элементов (Ln) со структурой перовскита ($LnMO_3$, $M = Al, Sc, Ga, In$) являются перспективными материалами для изготовления активных элементов лазерной техники [4–6]. Индаты и галлаты, содержащие редкоземельные ионы, также являются хорошими фото- и катодолюминофорами [7, 8], которые могут быть использованы при создании светодиодов белого света. Отмечена перспективность применения скандата лантана $LaScO_3$ как люминофорной матрицы для активации другими редкоземельными ионами, так как он не имеет собственного поглощения в видимой области спектра [9].

При частичном изовалентном замещении парамагнитных ионов редкоземельных элементов в $LnAlO_3$, $LnGaO_3$, $LnInO_3$ диамагнитными ионами La^{3+} наблюдается магнитное разбавле-

ние редкоземельных ионов, приводящее к уменьшению их взаимодействия между собой и усилению влияния кристаллического поля на спин-орбитальное взаимодействие, что приводит к «частичному замораживанию» орбитального момента редкоземельных ионов. В литературе подобные исследования практически отсутствуют, несмотря на их большую научную и практическую значимость.

Цель настоящей работы – установление закономерностей влияния магнитного разбавления парамагнитных ионов Gd^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} на магнитную восприимчивость и эффективный магнитный момент ионов гадолиния Gd^{3+} в твердых растворах $Gd_{1-x}La_xScO_3$, $Gd_{1-x}La_xInO_3$, $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ как новых перспективных материалов для электронной техники и химической промышленности.

Методика эксперимента. Поликристаллические образцы твердых растворов $Gd_{1-x}La_xScO_3$ ($x = 0,0$ – $1,0$), $Gd_{1-x}La_xInO_3$ ($x = 0,0$ – $1,0$), $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ ($x = 0,3$ – $1,0$), являющиеся предметом исследования, получали керамическим методом из оксидов гадолиния Gd_2O_3 , лантана La_2O_3 , скандия Sc_2O_3 , индия In_2O_3 , галлия Ga_2O_3 .

Гигроскопичный оксид лантана перед взятием навески был предварительно прокален при 1173 К в течение 1 ч. Порошки исходных соединений, взятые в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице Pulverizette 6 с добавлением этанола.

Полученную шихту прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем обжигали на воздухе в электропечи сопротивления. После первого обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5×5 мм², которые обжигали на воздухе в электропечи сопротивления. Параметры синтеза приведены в табл. 1.

Таблица 1
Режимы синтеза твердых растворов
Gd_{1-x}La_xScO₃, Gd_{1-x}La_xInO₃ и Gd_{1-x}La_xGaO₃

Система	1-й обжиг	2-й обжиг	3-й обжиг
Gd _{1-x} La _x ScO ₃	1523 К, 4 ч	1623 К, 1 ч	1523 К, 4 ч
Gd _{1-x} La _x GaO ₃	1523 К, 2 ч	1523 К, 2 ч	–
Gd _{1-x} La _x InO ₃			
0 ≤ x ≤ 0,7	1523 К, 5 ч	1523 К, 5 ч	1773 К, 2 ч
Gd _{1-x} La _x InO ₃			
0,8 ≤ x ≤ 1,0	1523 К, 5 ч	1523 К, 5 ч	–

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием CuK_α-излучения в диапазоне углов 2Θ 20–80°. Параметры кристаллической структуры исследованных соединений определяли с использованием рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS) [10–18].

Удельная намагниченность (σ_{уд}) в полях до 14 Тл и удельная магнитная восприимчивость (χ_{уд}) в интервале температур 6–300 К в поле 0,8 Тл образцов индатов гадолиния-лантана

Gd_{1-x}La_xInO₃ измерялась вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 4IS) ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», образцов Gd_{1-x}La_xScO₃ и Gd_{1-x}La_xGaO₃ – методом Фарадея в интервале температур 77–950 К в магнитном поле 0,86 Тл на установке лаборатории физики магнитных материалов также ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению».

Основная часть. Рентгенофазовый анализ показал, что в системах GdScO₃ – LaScO₃ и системе (1 – x) GdInO₃ – x LaInO₃ со значениями 0,2 ≤ x ≤ 1,0 образуется непрерывный ряд твердых растворов Gd_{1-x}La_xScO₃ и Gd_{1-x}La_xInO₃ соответственно, имеющих кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита. Увеличение степени замещения x ионов Gd³⁺ ионами La³⁺ приводит к постепенному увеличению параметров кристаллической решетки a, b, c орторомбически искаженной структуры перовскита. Образцы состава GdScO₃, GdInO₃, а также Gd_{0,9}La_{0,1}InO₃ содержали фазу непрореагировавшего Gd₂O₃.

Рентгенофазовый анализ показал, что при температуре синтеза 1573 К предельное замещение ионов La³⁺ парамагнитными ионами Gd³⁺ составляет 50 мол. %, что согласуется с литературными данными [19, 20]. При этом образцы твердых растворов Gd_{1-x}La_xGaO₃, содержащие более 30 мол. % гадолиния, кроме основной фазы со структурой перовскита содержат также фазы Gd₃Ga₅O₁₉ и Gd₄Ga₂O₉. Соединение Gd₄Ga₂O₉ изоструктурно Eu₄Al₂O₉ и принадлежит к моноклинной сингонии. Галлиевый гранат Gd₃Ga₅O₁₉ имеет кубическую структуру.

Параметры индивидуальных соединений GdScO₃, LaScO₃, LaInO₃ и LaGaO₃ хорошо согласуются с литературными данными [17, 18, 10, 14].

Таблица 2
Параметры кристаллической решетки a, b, c твердых растворов Gd_{1-x}La_xMO₃ (M = Sc, In, Ga) в зависимости от степени замещения x

Степень замещения x	Система Gd _{1-x} La _x ScO ₃			Система Gd _{1-x} La _x InO ₃			Система Gd _{1-x} La _x GaO ₃		
	a, нм	b, нм	c, нм	a, нм	b, нм	c, нм	a, нм	b, нм	c, нм
0,00	0,55303	0,57741	0,79379	–	–	–	–	–	–
0,10	0,55498	0,57772	0,79764	–	–	–	–	–	–
0,20	–	–	–	0,55831	0,58735	0,81064	–	–	–
0,30	–	–	–	0,55994	0,58757	0,81211	–	–	–
0,40	–	–	–	0,56250	0,58863	0,81363	–	–	–
0,50	0,56121	0,57791	0,80318	0,56428	0,58894	0,81489	0,54937	0,54857	0,77511
0,60	–	–	–	0,56655	0,59032	0,81811	0,57984	0,57862	0,77555
0,70	–	–	–	0,56612	0,58977	0,81747	0,55123	0,54841	0,77631
0,75	0,56552	0,57846	0,80695	–	–	–	–	–	–
0,80	–	–	–	0,56929	0,59161	0,81855	0,55131	0,54897	0,77623
0,90	0,56732	0,57848	0,80782	0,57108	0,59270	0,82095	0,55183	0,54902	0,77698
1,00	0,56788	0,57848	0,80852	0,57181	0,59249	0,82122	0,55186	0,54925	0,77818

Температурные зависимости удельной намагниченности, определенные в магнитном поле 0,86 Тл в интервале температур 77–1000 К, и обратных величин удельной магнитной восприимчивости для образцов скандатов $Gd_{1-x}La_xScO_3$ приведены на рис. 1.

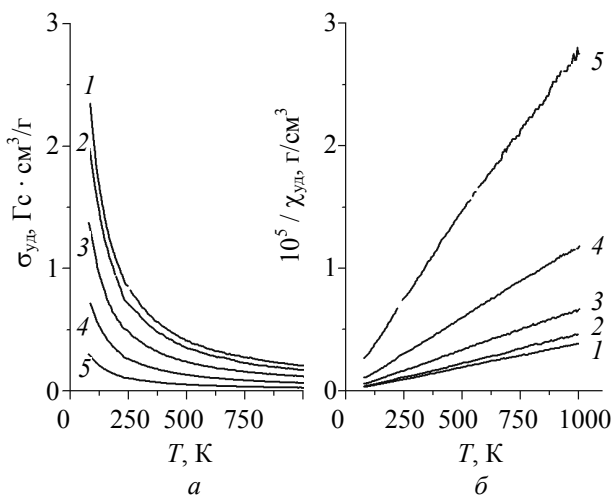


Рис. 1. Температурные зависимости удельной намагниченности (а) и обратных величин удельной магнитной восприимчивости (б) скандатов $Gd_{1-x}La_xScO_3$ при различных значениях x : 1 – 0,10; 2 – 0,00; 3 – 0,50; 4 – 0,75; 5 – 0,90

Анализ температурных зависимостей обратных величин удельной магнитной восприимчивости (рис. 1, б) показал, что для исследованных скандатов гадолиния-лантана можно выделить различные участки, на которых соблюдается закон Кюри – Вейсса (линейная зависимость $1/\chi_{уд}$ от T). Для интервалов температур, в которых удельная магнитная восприимчивость образцов изменяется по закону Кюри – Вейсса, методом наименьших квадратов определены уравнения линейной зависимости $1/\chi_{уд}$ от T ($1/\chi_{уд} = a + bT$). По коэффициентам a и b этих уравнений рассчитаны удельные постоянные Кюри ($C_{уд} = 1/b$), постоянные Вейсса ($\Theta = -a/b$). Величины молярной постоянной Кюри (C_M) определяли умножением $C_{уд}$ на молярную массу соответствующего скандата $Gd_{1-x}La_xScO_3$.

Эффективный магнитный момент ионов гадолиния Gd^{3+} ($\mu_{эф, Gd^{3+}}$) вычисляли по следующей формуле:

$$\mu_{эф, Gd^{3+}} = \sqrt{\frac{7,997 C_M}{1-x}}, \quad (1)$$

где $7,997 = 3k/N_A\mu_B^2$, k – постоянная Больцмана; N_A – постоянная Авогадро; μ_B – магнетон Бора.

Значения постоянной Вейсса и эффективного магнитного момента ионов гадолиния Gd^{3+} представлены в табл. 3.

Таблица 3
Постоянная Вейсса (Θ) и эффективный магнитный момент ионов гадолиния Gd^{3+} ($\mu_{эф, Gd^{3+}}$) в интервале температуры выполнения закона Кюри – Вейсса для образцов скандатов $Gd_{1-x}La_xScO_3$

x	$\mu_{эф, Gd^{3+}}, \mu_B$		Θ, K	
	До 230 К	Выше 260 К	До 230 К	Выше 260 К
0,10	7,76 (77–230 К)	7,54 (300–1080 К)	–8,18 (77–230 К)	–4,88 (300–1080 К)
0,50	7,61 (77–220 К)	7,62 (270–1000 К)	–2,86 (77–220 К)	–2,94 (270–1000 К)
0,75	8,00 (77–1000 К)		–5,91 (77–1000 К)	
0,90	8,06 (77–220 К)	8,19 (260–680 К)	–8,83 (77–220 К)	–23,85 (260–680 К)

Примечание. В скобках приведены температурные интервалы, в которых соблюдается закон Кюри – Вейсса.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что рассчитанные значения эффективного магнитного момента ионов гадолиния $\mu_{эф, Gd^{3+}}$ в однофазных образцах твердых растворов $Gd_{1-x}La_xScO_3$ для интервала температур выше 260 К постепенно возрастают с увеличением степени замещения парамагнитных ионов Gd^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} и приближаются к теоретическому значению спинового магнитного момента для свободного иона гадолиния $\mu_{эф, теор, Gd^{3+}} = 7,94 \mu_B$.

Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости, определенные в магнитном поле 0,8 Тл в интервале температур 7–300 К, и ее обратных величин для образцов индатов $Gd_{1-x}La_xInO_3$ показаны на рис. 2.

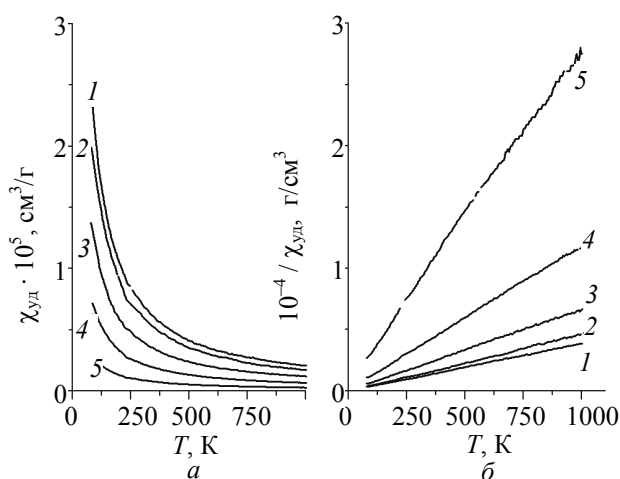


Рис. 2. Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости (а) и обратных величин удельной магнитной восприимчивости (б) индатов $Gd_{1-x}La_xInO_3$ при различных значениях x : 1 – 0,4; 2 – 0,6; 3 – 0,7; 4 – 0,8; 5 – 0,9

Анализ температурных зависимостей обратных величин удельной магнитной восприимчивости (рис. 2, б) показал, что для исследованных однофазных образцов $Gd_{1-x}La_xInO_3$ можно выделить различные участки, на которых соблюдается закон Кюри – Вейсса (линейная зависимость $1/\chi_{уд}$ от T). Математическая обработка для интервалов температур, в которых удельная магнитная восприимчивость образцов изменяется по закону Кюри – Вейсса, проводилась по описанному выше способу. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Постоянная Вейсса (Θ) и эффективный магнитный момент ионов гадолиния Gd^{3+} ($\mu_{эф, Gd^{3+}}$) в интервале температур выполнения закона Кюри – Вейсса для образцов индатов $Gd_{1-x}La_xInO_3$

x	$\mu_{эф, Gd^{3+}}, \mu_B$	Θ, K	Интервал температур, K
0,4	7,30	-1,54	7–298
0,6	7,02	2,28	7–180
	7,01	-1,93	215–280
0,7	7,21	-0,63	7–100
	7,17	-0,01	7–230
0,8	6,98	-1,14	7–40
	6,91	5,10	100–270
0,9	7,54	-0,73	5–60

Установлено, что величины эффективного магнитного момента ионов Gd^{3+} ($\mu_{эф, Gd^{3+}}$) в однофазных образцах твердых растворов $Gd_{1-x}La_xInO_3$ заметно ниже теоретического значения $\mu_{эф, Gd^{3+}} = 7,94 \mu_B$ для свободных ионов Gd^{3+} вплоть до $x = 0,9$, причем величины $\mu_{эф, Gd^{3+}}$ изменяются без определенной зависимости от степени замещения парамагнитных ионов Gd^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} .

Полевые зависимости намагниченности индатов $Gd_{1-x}La_xInO_3$ при 5 и 298 К в магнитных полях до 14 Тл приведены на рис. 3.

При увеличении магнитного поля до 14 Тл намагниченность возрастает линейно при температуре 298 К (рис. 3, а), а при температуре 5 К (рис. 3, б) в полях выше ≈ 3 Тл наблюдается выход на насыщение.

Намагниченность насыщения n_S для индатов $Gd_{1-x}La_xInO_3$, выраженная в μ_B при 5 К, рассчитана на 1 моль ионов Gd^{3+} по формуле

$$n_S = \frac{\sigma_{уд} M}{(1-x) \cdot 5585}, \quad (2)$$

где $\sigma_{уд}$ – удельная намагниченность, Гс · см³/г; M – молярная масса соответствующего индата, г/моль; 5585 – число, равное произведению величины магнетона Бора ($9,274 \cdot 10^{-21}$ эрг/Гс) на число Авогадро ($6,021 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹).

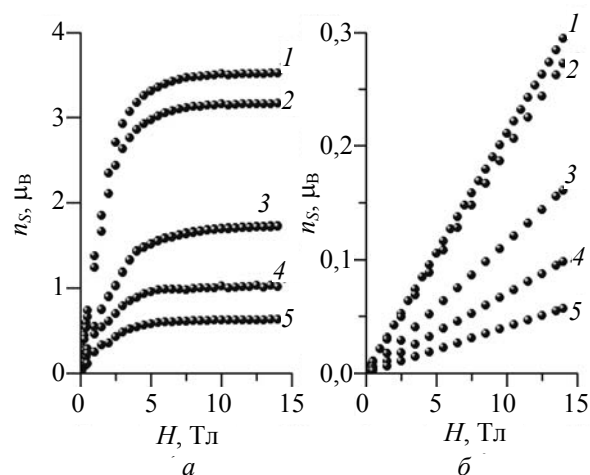


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности образцов индатов $Gd_{1-x}La_xInO_3$ при температурах 5 К (а) и 298 К (б) в магнитных полях до 14 Тл при различных значениях x : 1 – 0,4; 2 – 0,5; 3 – 0,7; 4 – 0,8; 5 – 0,9

Рассчитанные значения намагниченности насыщения n_S приведены в табл. 5.

Таблица 5

Намагниченность насыщения одной формульной единицы индатов $Gd_{1-x}La_xInO_3$ (n_S) в расчете на 1 моль ионов Gd^{3+} при 5 К

x	n_S, μ_B на 1 моль ионов Gd^{3+} при 14 Тл
0,4	5,87
0,6	5,58
0,7	5,76
0,8	5,05
0,9	6,28

Из анализа данных, приведенных на рис. 3, можно сделать вывод, что в твердых растворах $Gd_{1-x}La_xInO_3$ при увеличении магнитного разбавления парамагнитных ионов гадолиния Gd^{3+} диамагнитными ионами лантана La^{3+} наблюдается уменьшение величины магнитного поля, приводящего намагниченность образца к насыщению, и твердые растворы с $x = 0,8; 0,9$ при 5 К в полях порядка 14 Тл намагничиваются практически до насыщения. Однако величины намагниченности насыщения n_S , рассчитанные на 1 моль ионов гадолиния Gd^{3+} , значительно меньше величины $7 \mu_B$ (табл. 5) для спинового магнитного момента ионов Gd^{3+} . Подобная ситуация описана для иона Gd^{3+} в $GdAlO_3$, где ферромагнитный момент иона гадолиния Gd^{3+} при выходе кривой намагничивания на насыщение равен $6,57 \mu_B$ [21].

Температурные зависимости удельной намагниченности, определенные в магнитном поле 0,86 Тл в интервале температур 77–1000 К, и обратных величин удельной магнитной вос-

приемчивости для образцов галлатов гадолиния-лантана $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ показаны на рис. 4.

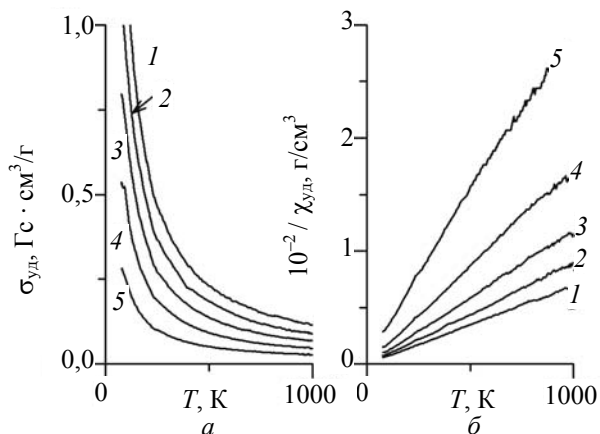


Рис. 4. Температурные зависимости удельной намагниченности (а) и обратных величин удельной магнитной восприимчивости (б) галлатов $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ при различных значениях x : 1 – 0,5; 2 – 0,6; 3 – 0,7; 4 – 0,8; 5 – 0,9

Анализ температурных зависимостей обратных величин удельной магнитной восприимчивости (рис. 4, б) показал, что для исследованных однофазных образцов $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ можно выделить различные участки, на которых соблюдается закон Кюри – Вейсса (линейная зависимость $1/\chi_{уд}$ от T). Для интервалов температур, в которых удельная магнитная восприимчивость образцов изменяется по закону Кюри – Вейсса, математическая обработка зависимостей проводилась, как и для образцов $Gd_{1-x}La_xScO_3$. Рассчитанные величины приведены в табл. 6.

Таблица 6

Постоянная Вейсса (Θ) и эффективный магнитный момент ионов гадолиния Gd^{3+} ($\mu_{эф. Gd^{3+}}$) в интервале температур выполнения закона Кюри – Вейсса для образцов галлатов $Gd_{1-x}La_xGaO_3$

x	$\mu_{эф. Gd^{3+}}$, μ_B		Θ , К	
	До 240 К	Выше 240 К	До 240 К	Выше 240 К
0,5	7,81 (80–1000 К)		4,14 (80–1000 К)	
0,6	7,87 (120–240 К)	7,55 (490–750 К)	0,22 (120–240 К)	3,05 (490–750 К)
0,7	7,85 (120–220 К)	7,56 (320–600 К)	1,03 (120–220 К)	23,29 (320–600 К)
0,8	7,90 (120–200 К)	7,57 (320–720 К)	–1,07 (120–200 К)	23,18 (320–720 К)
0,9	7,99 (120–220 К)	–	1,95 (120–220 К)	–

Примечание. В скобках приведены температурные интервалы, в которых соблюдается закон Кюри – Вейсса.

Установлено, что величины эффективного магнитного момента ионов гадолиния Gd^{3+} ($\mu_{эф. Gd^{3+}}$) в однофазных образцах твердых растворов галлатов гадолиния-лантана $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ с $x = 0,8; 0,9$ в интервале температур до 240 К равны 7,90 μ_B и 7,99 μ_B соответственно и незначительно отличаются от теоретической величины спинового магнитного момента $\mu_{эф. теор. Gd^{3+}} = 7,94 \mu_B$ для свободных ионов гадолиния Gd^{3+} . Величины эффективного магнитного момента ионов Gd^{3+} ($\mu_{эф. Gd^{3+}}$) в образцах твердых растворов галлатов гадолиния-лантана $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ с $0,5 \leq x \leq 0,7$ при температурах выше 240 К изменяются в интервале 7,55–7,77 μ_B , что несколько ниже теоретической величины $\mu_{эф. теор. Gd^{3+}} = 7,94 \mu_B$.

Заключение. Керамическим методом получен непрерывный ряд твердых растворов $Gd_{1-x}La_xScO_3$ ($0,0 < x \leq 1,0$), $Gd_{1-x}La_xInO_3$ ($0,2 \leq x \leq 1,0$), $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ ($0,5 \leq x \leq 1,0$) со структурой орторомбически искаженного перовскита. Увеличение степени замещения x ионов гадолиния Gd^{3+} ионами лантана La^{3+} для твердых растворов $Gd_{1-x}La_xScO_3$ и $Gd_{1-x}La_xInO_3$ приводит к постепенному увеличению параметров кристаллической решетки a, b, c орторомбически искаженной структуры перовскита.

Установлено, что эффективный магнитный момент ионов гадолиния Gd^{3+} ($\mu_{эф. Gd^{3+}}$) для твердых растворов скандатов гадолиния-лантана $Gd_{1-x}La_xScO_3$ с $x = 0,10; 0,50$ равен 7,76 μ_B ; 7,61 μ_B соответственно, что несколько меньше теоретического значения $\mu_{эф. теор. Gd^{3+}} = 7,94 \mu_B$, а при $x = 0,75; 0,90$ он практически равен теоретическому значению. Для твердых растворов галлатов гадолиния-лантана $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ с $x = 0,8; 0,9$ $\mu_{эф. Gd^{3+}}$ равен 7,90 μ_B ; 7,99 μ_B соответственно. Для твердых растворов индатов гадолиния-лантана $Gd_{1-x}La_xInO_3$ эффективный магнитный момент $\mu_{эф. Gd^{3+}}$ изменяется без определенной закономерности в интервале (6,91–7,54) μ_B , что ниже теоретического значения $\mu_{эф. теор. Gd^{3+}}$.

При увеличении магнитного поля до 14 Тл намагниченность образцов $Gd_{1-x}La_xInO_3$ возрастает линейно при температуре 298 К, а при температуре 5 К в полях выше ≈ 3 Тл наблюдается выход на насыщение, однако теоретическое значение 7 μ_B для спинового магнитного момента ионов Gd^{3+} не достигается.

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 LaInO_3 for LED / A. Tang [et al.] // Optoelectronics and advanced materials – rapid communications. – 2011. – Vol. 5, N 10. – P. 1031–1034.
9. Синтез и некоторые свойства двойных окислов редкоземельных элементов и скандия / Н. В. Поротников [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1980. – Т. 16, № 1. – С. 80–83.
10. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 00-009-0034.
11. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 00-023-0654.
12. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 00-043-1014.
13. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 01-070-0238.
14. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 00-024-1102.
15. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 00-013-0493.
16. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 00-053-1225.
17. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 00-026-1148.
18. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 00-027-0220.
19. Crystal structure of LaGaO_3 and $(\text{La,Gd})\text{GaO}_3$ solid solutions / L. Vasylechko [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 286. – P. 213–218.
20. Vasylechko, L. Perovskite-type aluminates and gallates / L. Vasylechko, A. Senyshyn, U. Bismayer // Handbook on the physics and chemistry of rare earth / ed. K. A. Gschneidner, J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky. – Elsevier, 2009. – Vol. 39. – Ch. 242. – P. 114–295.
21. Магнитные свойства алюминатов Gd, Nd, Pr со структурой перовскита / А. Т. Старовойтов [и др.] // Физика твердого тела. – 1970. – Т. 12. – С. 301–303.

Поступила 25.02.2013

УДК 541.124+546.431

У Цзэ, аспирант (БГТУ); Л. А. Башкиров, доктор химических наук, профессор (БГТУ); С. В. Труханов, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению); Л. С. Лобановский, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению); А. И. Галяс, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ ФЕРРИТОВ СИСТЕМЫ $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-0,5$)

Твердофазным методом из оксидов Fe_2O_3 , Sm_2O_3 , ZnO и карбоната SrCO_3 получены образцы высококоэрцитивных ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-0,5$) со структурой магнетоплюмбита, определена зависимость параметров кристаллической ячейки a и c от величины x . Установлено, что образцы $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ были однофазными до $x = 0,2$, а при $x \geq 0,3$ содержали также фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, количество которой постепенно увеличивалось при повышении x до 0,5, а в образцах с $x = 0,4$ и 0,5 в небольшом количестве присутствовали фазы ZnFe_2O_4 и SmFeO_3 . Изучены магнитные, электрические свойства и тепловое расширение этих ферритов, по магнитным петлям гистерезиса которых при 5 и 300 К определены величины удельной намагниченности насыщения (σ_s). Установлено, что твердый раствор $\text{Sr}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{19}$ при 300 К имеет удельную намагниченность насыщения (σ_s) и коэрцитивную силу (σH_c) на 0,4 и 9,7% соответственно больше, чем для базового феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

High-coercivity ferrite samples $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-0.5$) with magnetoplumbite structure were prepared from oxides Fe_2O_3 , Sm_2O_3 , ZnO and carbonate SrCO_3 by solid-state ceramic method, the dependence of the unit cell parameters a and c on the value of x was determined. It was determined that samples of $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ were single-phased up to $x = 0.2$, and also contained $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for $x \geq 0.3$ phase, quantity of which gradually increased with increasing x up to 0.5, and small quantities of phases ZnFe_2O_4 and SmFeO_3 were present in the samples with $x = 0.4$ and 0.5. The magnetic, electrical properties and thermal expansion of these ferrite samples were studied, the values of specific saturation magnetization (σ_s) were determined by magnetic hysteresis loops at 5 and 300 K. It was found that the solid solution $\text{Sr}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{19}$ at 300 K has specific saturation magnetization (σ_s) and coercive force (σH_c) respectively by 0.4 and 9.7% higher than the base ferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Введение. Феррит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита является магнитотвердым материалом, который применяется для изготовления керамических постоянных магнитов, широко используемых в различных областях науки и техники [1]. С 90-х гг. XX в. и до настоящего времени перспективным направлением поиска новых магнитотвердых материалов считается изучение твердых растворов на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, в котором ионы Sr^{2+} частично замещены ионами редкоземельного элемента Ln^{3+} ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$), а эквивалентное количество ионов Fe^{3+} замещено ионами M^{2+} ($\text{M} - \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}$). В работе [2] установлено, что в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ повышение степени замещения x до 0,3 приводит к постепенному увеличению намагниченности и уменьшению коэрцитивной силы, и постоянный анизотропный магнит, изготовленный из твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{19}$, имеет величину энергетического произведения $(BH)_{\max} = 41 \text{ кДж/м}^3$. В работе [3] показано, что в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ частичное замещение ионов стронция Sr^{2+} ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} до $x = 0,2$ вызывает снижение на-

магниченности, но одновременно с этим происходит увеличение поля анизотропии, что позволяет из твердого раствора $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$ изготавливать анизотропные постоянные магниты с величиной $(BH)_{\max} = 38,4 \text{ кДж/м}^3$. В последние годы опубликован ряд работ, в которых исследованы кристаллическая структура, спектры Мессбауэра и в меньшей степени магнитные свойства ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$ ($\text{Ln} - \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$; $\text{M} - \text{Zn}, \text{Co}$) [4–6]. В настоящей работе проведен синтез ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) со структурой магнетоплюмбита, изучены их кристаллическая структура, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, электропроводность на постоянном токе и тепловое расширение.

Методика эксперимента. Керамические образцы ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) синтезированы твердофазным методом из оксидов самария (Sm_2O_3), железа (Fe_2O_3), цинка (ZnO) и карбоната стронция (SrCO_3). Все реактивы имели квалификацию ч.д.а. Оксид самария перед взвешиванием прокаливали при температуре

1273 К в течение 3 ч. Перемешивание и помол исходных соединений, взятых в необходимом соотношении, проводили в планетарной мельнице Pulverizette 6 фирмы Fritsch с добавлением этанола. Полученную шихту (с добавлением этанола для улучшения прессуемости) прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 19 мм и высотой 5–7 мм, которые затем сушили на воздухе при 373 К и обжигали 4 ч на подложках из оксида алюминия при температуре 1523 К на воздухе. После предварительного обжига таблетки дробили, мололи, прессовали таблетки диаметром 9 мм, высотой 2–3 мм и бруски размером 5×5×30 мм³, которые обжигали при 1523 К в течение 4 ч на воздухе.

Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов были записаны на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 (излучение CuK α) при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки (a и c) гексагональной структуры магнетоплюмбита были рассчитаны с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда (программа FullProf). Зависимости удельной намагниченности от температуры и величины магнитного поля ферритов Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ были получены в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению. Удельную намагниченность ($\sigma_{уд}$) порошков ферритов в магнитном поле 8,6 кЭ измеряли методом Фарадея в интервале температур 77–900 К. Удельную намагниченность насыщения и параметры петли гистерезиса удельной намагниченности образцов ферритов цилиндрической формы длиной 5,0–5,4 мм и диаметром 1,0–1,2 мм определяли вибрационным методом в магнитном поле до 14 Тл при температурах 5 и 300 К. Электропроводность образцов измеряли при постоянном токе на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Тепловое расширение керамических образцов исследовали дилатометрическим методом на кварцевом дилатометре с индикатором часового типа в интервале температур 300–1100 К.

Результаты и их обсуждение. Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) показал, что полученные образцы ферритов

Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ с $x \leq 0,2$ были однофазными. На рентгеновских дифрактограммах образцов ферритов с $x \geq 0,3$, кроме рентгеновских линий, принадлежащих гексагональной структуре магнетоплюмбита, присутствовали также самые интенсивные линии α -Fe₂O₃ и SmFeO₃. На рентгеновских дифрактограммах образцов ферритов с $x = 0,4; 0,5$, наряду с линиями примесных фаз α -Fe₂O₃, SmFeO₃, присутствовала линия ZnFe₂O₄, а в образце с $x = 0,5$ – едва заметная линия Sm₂O₃.

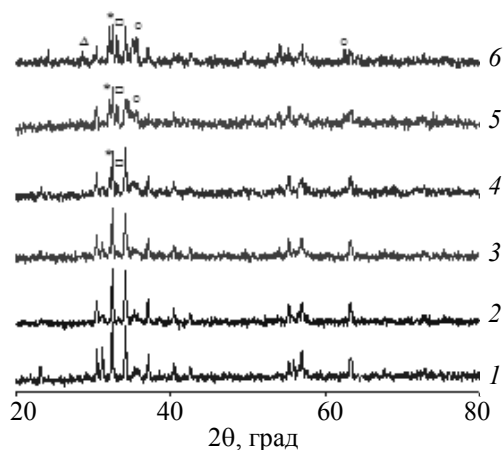


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов системы Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ при x : 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5; Δ – Sm₂O₃; * – SmFeO₃; \square – α -Fe₂O₃; \circ – ZnFe₂O₄

В табл. 1 приведены значения параметров кристаллической решетки a , c и объема V элементарной ячейки образцов ферритов Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉. Видно, что повышение степени замещения x до 0,3 приводит к постепенному увеличению параметра кристаллической решетки a от величины 5,8791 Å для SrFe₁₂O₁₉ до 5,8823 Å для образца с $x = 0,3$ (рис. 2, кривая 1). Параметр кристаллической решетки c при повышении степени замещения x от 0 до 0,3 постепенно уменьшается от величины 23,070 Å для SrFe₁₂O₁₉ до 22,997 Å для образца с $x = 0,3$, а при дальнейшем увеличении степени замещения x до 0,5 возрастает (рис. 2, кривая 2).

Таблица 1

Значения параметров a , c и V кристаллической решетки ферритов Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ ($0 \leq x \leq 0,5$) со структурой магнетоплюмбита. Рентгеноструктурная ($\rho_{рен}$), кажущаяся ($\rho_{каж}$) и относительная плотность ($\rho_{отн}$) твердых растворов ферритов Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ ($0 \leq x \leq 0,2$)

x	a , Å	c , Å	V , Å ³	$\rho_{рен}$, г/см ³	$\rho_{каж}$, г/см ³	$\rho_{отн}$, %
0	5,8791	23,070	690,544	5,103	4,093	80,21
0,1	5,8805	23,055	690,431	5,142	4,028	78,34
0,2	5,8814	23,029	689,873	5,186	3,901	75,23
0,3	5,8823	22,997	689,128	–	–	–
0,4	5,8773	23,057	689,738	–	–	–
0,5	5,8749	23,048	688,915	–	–	–

Анализ данных, представленных в табл. 1 и на рис. 2, показывает, что предельная степень замещения ионов Sr^{2+} , Fe^{3+} в феррите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ионами Sm^{3+} , Zn^{2+} при температуре 1523 К с образованием твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ соответствует значению $x \approx 0,3$. Для базового феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ параметры a и c , определенные в настоящей работе (табл. 1), согласуются с величинами a и c (5,8844 и 23,05 Å) для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, приведенными в работе [2].

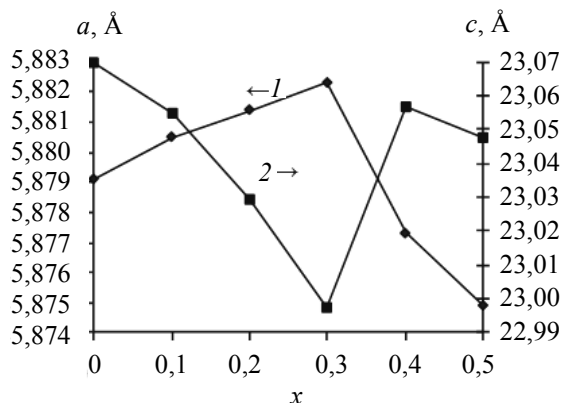


Рис. 2. Зависимости параметров кристаллической решетки a (1) и c (2) твердых растворов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-0,5$) от степени замещения x

В табл. 1 указаны величины рентгеноструктурной плотности, найденной по формуле

$$\rho_{\text{рен}} = \frac{2M}{N_A V}, \quad (1)$$

где M – молярная масса феррита; N_A – число Авогадро; a также кажущейся плотности, рассчитанной по массе и объему образцов, и относительной плотности, вычисленной по следующей формуле:

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{рен}}}, \quad (2)$$

для образцов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения $x \leq 0,2$. Видно, что в области однофазности рентгеноструктурная плотность при повышении степени замещения x увеличивается, а кажущаяся и относительная плотность уменьшаются. Это показывает на ухудшение спекаемости образцов при увеличении степени замещения x .

Из рис. 3 видно, что большинство кристаллитов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($0 < x \leq 0,5$) не имеют четкой огранки, и их размер составляет 2–5 мкм. Однако фотография феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (рис. 3, а) показывает, что в нем присутствуют отдельные кристаллиты, размер которых больше 10 мкм.

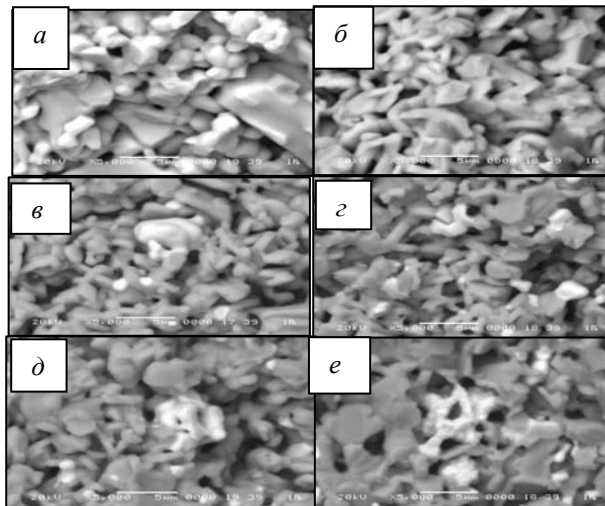


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при x : а – 0; б – 0,1; в – 0,2; г – 0,3; д – 0,4; е – 0,5 ($\times 5000$ раз)

На рис. 4 представлены температурные зависимости удельной намагниченности, измеренной в магнитном поле 8,6 кЭ для ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), по которым для этих ферритов определены температуры Кюри (T_c), приведенные в табл. 2. В этой же таблице указаны значения удельной намагниченности при температурах 77 К (σ_{77}) и 298 К (σ_{298}). Следует отметить, что удельная намагниченность σ_{77} , σ_{298} для твердого раствора с $x = 0,1$ немного выше, чем для феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, но при дальнейшем увеличении x от 0,2 до 0,5 величины σ_{77} , σ_{298} резко уменьшаются. Вероятно, это связано с тем, что образцы ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ с $0,3 \leq x \leq 0,5$ содержат немагнитные фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnFe_2O_4 и фазу слабомагнитного феррита самария SmFeO_3 .

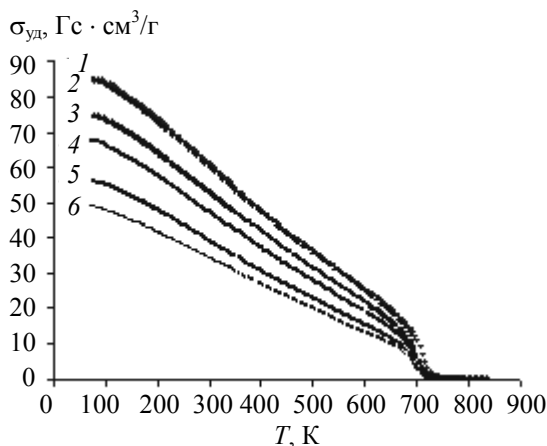


Рис. 4. Температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma_{\text{уд}}$ образцов ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при x : 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5

Таблица 2
Температура Кюри (T_c), удельная намагниченность при температурах 77 и 298 К (σ_{77} , σ_{298}) образцов ферритов $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$

x	T_c , К	σ_{77} , Гс · см ³ /Г	σ_{298} , Гс · см ³ /Г
0	729	84,79	61,30
0,1	724	84,84	62,06
0,2	720	75,04	55,16
0,3	718	67,46	49,11
0,4	715	56,31	41,00
0,5	712	48,76	33,89

Эти данные показывают, что повышение степени замещения x приводит к постепенному снижению температуры Кюри от 729 К для $SrFe_{12}O_{19}$ до 712 К для образца $Sr_{0,5}Sm_{0,5}Fe_{11,5}Zn_{0,5}O_{19}$.

На рис. 5 в качестве примера приведены петли гистерезиса намагниченности для $SrFe_{12}O_{19}$ при температурах 5 и 300 К. Видно, что намагниченность насыщения этого феррита достигается в полях около 1 Тл (10 кЭ), выше которых происходит небольшое безгистерезисное возрастание намагничивания за счет парапроцесса.

Подобные петли гистерезиса намагничивания при температурах 5 и 300 К получены для всех исследованных ферритов $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($0 < x \leq 0,5$), по которым были определены удельная намагниченность насыщения (σ_s), удельная остаточная намагниченность (σ_r) и коэрцитивная сила (σH_c). Намагниченность насыщения (n_s), выраженная в магнетонах Бора на одну формульную единицу феррита $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ с $x \leq 0,2$ рассчитана:

$$n_s = \frac{\sigma_s M}{5585}, \quad (3)$$

где M – молярная масса соответствующего феррита; 5585 – величина, равная произведению магнетона Бора (μ_B) на число Авогадро. С использованием величин удельной остаточ-

ной намагниченности вычислены значения остаточной намагниченности (n_r), выраженной в магнетонах Бора. Полученные значения n_s , n_r , σH_c для ферритов системы $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ при 5 и 300 К приведены в табл. 3.

Анализ полученных магнитных параметров ферритов $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ показывает, что при температуре 300 К увеличение степени замещения x до 0,2 приводит к возрастанию удельной намагниченности насыщения (σ_s) от значения 64,71 Гс · см³/Г для $SrFe_{12}O_{19}$ до 66,75 Гс · см³/Г для твердого раствора с $x = 0,2$. Дальнейшее увеличение степени замещения x от 0,2 до 0,5 вызывает постепенное уменьшение удельной намагниченности насыщения (σ_s) до 39,86 Гс · см³/Г для образца феррита с $x = 0,5$. Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что удельная намагниченность насыщения (σ_s) и коэрцитивная сила (σH_c) образца твердого раствора $Sr_{0,9}Sm_{0,1}Fe_{11,9}Zn_{0,1}O_{19}$ при 300 К на 0,4 и 9,7% соответственно больше, чем величины этих параметров для базового феррита $SrFe_{12}O_{19}$.

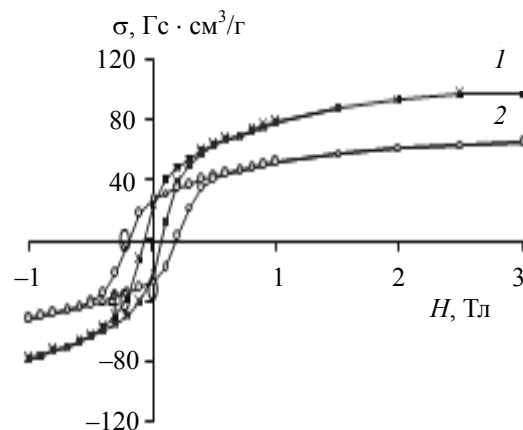


Рис. 5. Петли гистерезиса удельной намагниченности при температурах 5 К (1) и 300 К (2) для $SrFe_{12}O_{19}$

Таблица 3

Удельная намагниченность насыщения (σ_s), намагниченность насыщения одной формульной единицы (n_s), удельная остаточная намагниченность (σ_r), коэрцитивная сила (σH_c) образцов ферритов $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ при 5 и 300 К

x	$T = 5 \text{ К}$						$T = 300 \text{ К}$					
	σ_s , Гс · см ³ /Г	n_s , μ_B	σ_r , Гс · см ³ /Г	n_r , μ_B	σH_c , Э	σ_r / σ_s	σ_s , Гс · см ³ /Г	n_s , μ_B	σ_r , Гс · см ³ /Г	n_r , μ_B	σH_c , Э	σ_r / σ_s
0	97,93	18,62	24,36	4,63	653	0,25	64,71	12,30	27,31	5,19	1885	0,42
0,1	94,28	18,05	20,85	3,99	422	0,22	64,99	12,44	28,94	5,54	2068	0,45
0,2	97,62	18,81	20,20	3,89	414	0,21	66,75	12,86	27,61	5,32	1808	0,41
0,3	81,07	–	16,82	–	1418	0,21	54,69	–	21,81	–	2058	0,40
0,4	78,98	–	11,44	–	399	0,15	53,87	–	12,67	–	1000	0,29
0,5	59,49	–	12,99	–	560	0,22	39,86	–	15,19	–	2184	0,38

Показанные на рис. 6 зависимости удельной электропроводности (α) от температуры T и $\ln \alpha$ от T^{-1} для образцов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ показывают, что электропроводность всех исследованных образцов ферритов с повышением температуры увеличивается и является полупроводниковой.

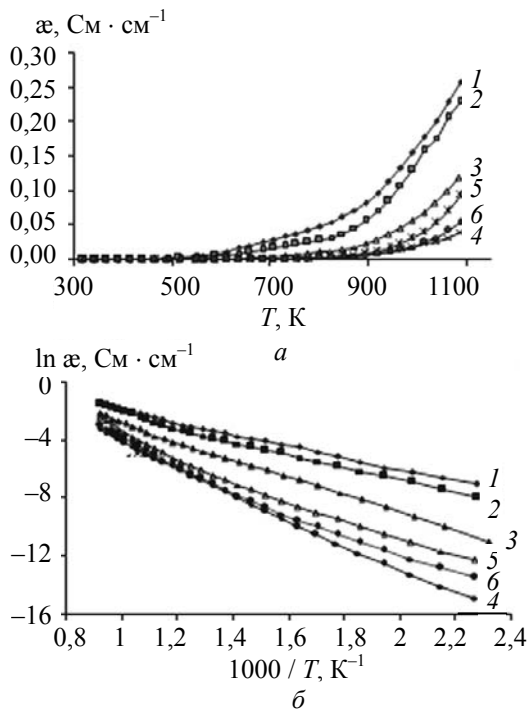


Рис. 6. Зависимости удельной электропроводности (α) от температуры T (а) и $\ln \alpha$ от T^{-1} (б) ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при x :
1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5

Повышение степени замещения x до 0,3 приводит к снижению удельной электропроводности при одинаковых температурах, а при дальнейшем увеличении x до 0,4; 0,5 наблюдается ее возрастание. На полученных для всех исследованных ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ прямолинейных зависимостях $\ln \alpha$ от T^{-1} наблюдается излом при температуре $T_{\text{изл}}$, которая приблизительно на 100 К выше температуры Кюри для соответствующего феррита $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$. При этом, как и в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ [7], наклон прямых зависимостей $\ln \alpha$ от T^{-1} в области температур $T > T_{\text{изл}}$ больше, чем для области температур $T < T_{\text{изл}}$. Это указывает на более высокое значение энергии активации электропроводности ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ для температур $T > T_{\text{изл}}$ (E_{A2}), чем для температур $T < T_{\text{изл}}$ (E_{A1}). Полученные результаты (табл. 4) показывают, что увеличение степени замещения x ионов Sr^{2+} в феррите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ионами Sm^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Zn^{2+} от 0 до 0,3 приводит к повышению энергии активации электропроводности E_{A1} , E_{A2} :

от значений 0,32; 0,44 эВ соответственно для феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ до величин 0,76; 0,82 эВ для твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{19}$. Разница между E_{A2} и E_{A1} ($\Delta E = E_{A2} - E_{A1}$) при увеличении x изменяется незначительно: от 0,12 эВ для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ до 0,17; 0,13 эВ для твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ с $x = 0,1; 0,2$ соответственно.

Таблица 4

Энергия активации электропроводности ниже (E_{A1}) и выше (E_{A2}) температуры $T_{\text{изл}}$ и величина $\Delta E = E_{A2} - E_{A1}$ для ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

x	$T_{\text{изл}}$, К	E_{A1} , эВ	E_{A2} , эВ	ΔE , эВ
0	822	0,32	0,44	0,12
0,1	799	0,35	0,52	0,17
0,2	806	0,49	0,62	0,13
0,3	869	0,76	0,82	0,06
0,4	823	0,63	0,89	0,26
0,5	823	0,72	0,86	0,14

Зависимости относительного удлинения от температуры (рис. 7) для всех образцов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,1-0,5$) практически линейны, что свидетельствует об отсутствии помимо магнитного перехода при T_c других фазовых переходов у данных образцов в исследуемом интервале температур. Проведенные расчеты показали, что линейный коэффициент теплового расширения (α) для ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при увеличении степени замещения x уменьшается незначительно: от $1,22 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ до $1,12 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Sr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{19}$.

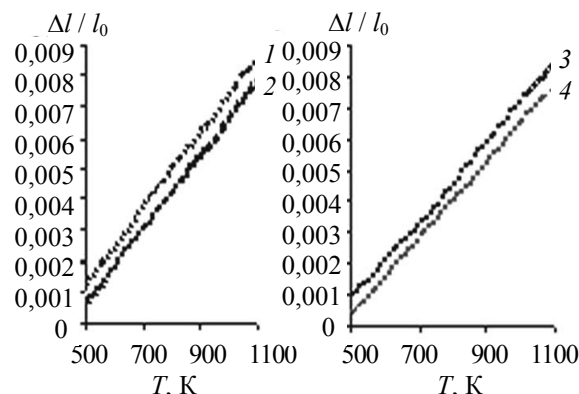


Рис. 7. Температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l / l_0$ образцов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при x :
1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,4

Заключение. Твердофазным методом на воздухе при температуре 1523 К синтезированы ферриты $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-0,5$). Рентгенофазовый анализ показал, что образцы с $x \leq 0,2$ были однофазными, а при $x \geq 0,3$ содержали

также фазу α -Fe₂O₃, количество которой постепенно увеличивалось при росте x до 0,5, в образцах с $x = 0,4; 0,5$ в небольшом количестве присутствовали фазы ZnFe₂O₄ и SmFeO₃. Установлено, что повышение степени замещения x до 0,3 приводит к увеличению параметра кристаллической решетки a и к уменьшению параметра кристаллической решетки c .

Выявлено, что температура Кюри ферритов образцов Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ ($x = 0-0,5$) постепенно снижается при увеличении степени замещения x от 729 К для SrFe₁₂O₁₉ до 712 К для образца Sr_{0,5}Sm_{0,5}Fe_{11,5}Zn_{0,5}O₁₉. Измерения удельной намагниченности, проведенные при температурах 5 и 300 К в магнитном поле до 14 Тл, показали, что намагниченность насыщения ферритов Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ достигается в поле около 1 Тл. Установлено, что удельная намагниченность насыщения (σ_s) и коэрцитивная сила (H_c) образца твердого раствора Sr_{0,9}Sm_{0,1}Fe_{11,9}Zn_{0,1}O₁₉ при 300 К на 0,4 и 9,7% соответственно больше, чем величины этих параметров для базового феррита SrFe₁₂O₁₉. Это свидетельствует о перспективности использования феррита Sr_{0,9}Sm_{0,1}Fe_{11,9}Zn_{0,1}O₁₉ для изготовления постоянных магнитов с высоким значением энергетического произведения $(BH)_{\max}$.

Показано, что зависимость удельной электропроводности от температуры для всех исследованных ферритов Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ ($x = 0-0,5$) является полупроводниковой. Энергия активации электропроводности, рассчитанная по линейным участкам зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$, в области температур выше температуры излома ($T_{\text{изл}}$) на 0,06–0,26 эВ больше энергии активации электропроводности при температурах ниже температуры $T_{\text{изл}}$, которая приблизительно на 100 К больше температуры Кюри (T_c).

Линейный коэффициент теплового расширения (α) для ферритов Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ при

увеличении степени замещения x уменьшается незначительно: от $1,22 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для SrFe₁₂O₁₉ до $1,12 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для Sr_{0,5}Sm_{0,5}Fe_{11,5}Zn_{0,5}O₁₉.

Литература

1. Технология производства материалов магнитоэлектроники / Л. М. Летюк [и др.]; под общ. ред. Л. М. Летюка. – М.: Металлургия, 1994. – 416 с.
2. High Energy Ferrite Magnets / H. Taguchi [et al.] // 7th International Conference on Ferrites, Bordeaux, 3–6 september 1996 / Bordeaux Convention Center France. – Bordeaux, 1996. – P. 3–4.
3. Yamamoto, H. Magnetic properties of anisotropic sintered magnets using Sr – La – Co system powders by mechanical compounding method / H. Yamamoto, G. Obara // J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2000. – Vol. 47. – P. 796–800.
4. Substitution effects in M-type hexaferrite powders investigated by Mossbauer spectrometry / L. Lechevallier [et al.] // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – Vol. 290–291, Iss. 2. – P. e1237–e1239.
5. Influence of the presence of Co on the rare earth solubility in M-type hexaferrite powders / L. Lechevallier [et al.] // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 316, Iss. 2. – P. e109–e111.
6. On the solubility of rare earths in M-type SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite compounds / L. Lechevallier [et al.] // J. of Phys: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 175203–175212.
7. Кристаллическая структура, магнитные и электрические свойства ферритов Sr_{0,75-3x/4}Ca_{0,25-x/4}La_xFe_{12-x}Co_xO₁₉, Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO₁₉ / Л. А. Башкиров [и др.] // Свиридовские чтения. – Минск: БГУ, 2008. – С. 100–106.

Поступила 26.02.2013

УДК 628.162

В. И. Романовский, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ);**А. Д. Гуринович**, доктор технических наук, профессор (БНТУ);**Ю. Н. Чайка**, аспирант (ЦНИИКИВР); **П. Вавженюк**, аспирант (БТУ, г. Белосток, Республика Польша)

ДЕЗИНФЕКЦИЯ ОЗОНОМ ВОДОЗАБОРНЫХ СКВАЖИН И ТРУБОПРОВОДОВ СИСТЕМ ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

В статье на основании анализа информации и лабораторных исследований предложены технологии дезинфекции водозаборных скважин и трубопроводов систем питьевого водоснабжения с использованием озона. Приведены сведения, подтверждающие значительную эффективность предлагаемых методов в сравнении с существующими. Отмечена их экономическая эффективность и экологическая безопасность.

In the article on the basis of analysis and laboratory technologies offered disinfecting water supply wells and pipelines for drinking water using ozone. The data confirming the significant effectiveness of the proposed method in comparison with existing ones. Marked their economic efficiency and environmental safety.

Введение. Вирусы и бактерии попадают в подземные воды вместе с инфильтрационным пополнением водоносного горизонта, т. е. медленно проходя сквозь породу. Такой способ загрязнения наиболее характерен для неглубоких скважин и скважин, пробуренных вблизи поверхностных водоемов. Также микробному загрязнению подвергаются не только скважины, но и водопроводные сети – новые или отремонтированные. Данные загрязнения связывают со вспышками инфекций, передающихся водой по городским системам водоснабжения.

Необходимость дезинфекции скважин и водопроводов устанавливается центрами государственного санитарно-эпидемиологического надзора и осуществляется согласно [1]:

1) по эпидемиологическим показаниям (при вспышке кишечных инфекций в населенном месте или при попадании в воду колодцев сточных вод, фекалий, трупов животных и др.);

2) с профилактической целью (по окончании строительства новых или после очистки и ремонта существующих колодцев).

В настоящее время дезинфекцию ствола скважин и колодцев, а также трубопроводов питьевого водоснабжения осуществляют обработкой жидким хлором, хлорной известью или гипохлоритом кальция [2]. Раствор активного хлора получают растворением в воде хлорсодержащих дезинфектантов, разрешенных к применению в хозяйственно-питьевом водоснабжении.

Скважина должна обрабатываться раствором хлорсодержащих дезинфектантов после механической очистки с промывкой на сброс. Непосредственно обработка скважин раствором активного хлора с целью дезинфекции производится в два этапа. Вначале хлорируется полость скважины от устья до статического уровня путем ее заполнения раствором активного

хлора концентрацией 50–100 мг/л, при предварительно установленном ниже 1–2 м статического уровня пневматическом пакере (пробке). Продолжительность выдержки раствора активного хлора должна быть не менее 6 ч при концентрации активного хлора 75–100 мг/л и не менее 24 ч при концентрации активного хлора 40–50 мг/л. После обработки верхней части хлорируется полость скважины от статического уровня до забоя. Обработка должна производиться введением раствора активного хлора в столб воды по заливной трубе (шлангу) с таким расчетом, чтобы после смешения концентрация активного хлора была не меньше 40 мг/л. После хлорирования выполняется откачка на сброс до снижения концентрации остаточного активного хлора в воде до 0,3 мг/л и проводится бактериологический анализ воды. При результатах анализа, соответствующих нормативным санитарным требованиям, скважина допускается к эксплуатации. При отрицательных результатах анализа дезинфекция скважины повторяется с использованием повышенных концентраций активного хлора, увеличенных в 1,5–2 раза в сравнении с первоначальными дозами.

При обработке внутренней поверхности водопроводов выделяются метод непрерывного дозирования, метод таблетированного хлорирования и метод с использованием высококонцентрированного раствора хлора. При методе непрерывного дозирования водопроводная труба сначала промывается большим расходом высококонцентрированного хлорного раствора, затем заполняется раствором хлора с концентрацией 25 мг/л. Этот раствор удерживается в трубопроводе до тех пор, пока остаточная концентрация хлора сохранится на уровне, по крайней мере, 10 мг/л через 24 ч. В методе таблетированного хлорирования таблетки гипохлорита кальция прикрепляются к внутренней

поверхности трубопровода в нескольких аксиальных местах, после чего трубопровод заполняется водой для растворения таблеток до тех пор, пока остаточная концентрация хлора внутри трубопровода сохранится на уровне, по крайней мере, 25 мг/л на протяжении 24 ч. В последнем методе большой расход раствора с концентрацией хлора более чем 100 мг/л медленно пропускается через трубопровод таким образом, чтобы вся внутренняя поверхность подвергалась воздействию сильно концентрированного раствора хлора в течение не менее чем 3 ч.

Недостатками способов хлорирования являются:

- недостаточная эффективность дезинфекции;
- образование высокотоксичных хлорорганических соединений;
- большие дозы используемого активного хлора;
- высокая токсичность самого хлора и многих хлорсодержащих агентов;
- высокая коррозионная активность раствора, что приводит к быстрому износу сетей и запорной арматуры;
- длительность времени воздействия хлора для эффективной дезинфекции (для дезинфекции внутренней поверхности трубопроводов требуется минимум 24 ч), что приводит к длительным задержкам; в методе таблетированного хлорирования при дезинфекции внутренней поверхности водопроводов таблетки растворяются не полностью и, так как в этом способе хлорирования вода статична, не полностью растворенные таблетки могут быть причиной неэффективной дезинфекции в некоторых местах трубопроводов;
- каждый метод хлорирования требует дехлорирования растворов, с помощью которых производили обработку, чтобы можно было сбросить растворы в хозяйственно-бытовую или ливневую канализацию;
- методы хлорирования не связаны с научно-рациональным основополагающим принципом дезинфекции.

Следует отметить, что, проводя дезинфекцию стволов скважин в Республике Беларусь, обрабо-

танные растворы не утилизируются, а обычно сбрасываются на прилегающую территорию, в редких случаях отработанный раствор пускают по трубопроводу до станции второго подъема. Что касается обработки трубопроводов подачи питьевой воды, то здесь ее проводят только после ремонта, а профилактические обработки в большинстве случаев отмечаются только в журнале учета. Используемые концентрации хлора в растворах часто превышают норму в несколько раз.

С целью решения проблем и устранения недостатков применяемых сегодня методов дезинфекции трубопроводов, отмеченных выше, в качестве альтернативы может стать использование озона в качестве дезинфицирующего средства.

В табл. 1 на основании анализа различных литературных источников приведена оценка применения схем с использованием различных дезинфектантов.

В настоящее время при оценке эффективности того или иного дезинфектанта используются так называемые $C \times T$ -критерии, т. е. произведение концентрации реагента на время действия.

Согласно результатам множества экспериментов, представленных в литературе, озон превосходит такие дезинфектанты, как хлор, хлорамин и двуокись хлора. По своему бактерицидному воздействию озон в 3–6 раз сильнее ультрафиолетового излучения и в 400–600 раз сильнее хлора.

В табл. 2 также на основании анализа различных литературных источников представлена оценка эффективности использованием различных дезинфектантов.

Тем не менее сегодня хлорирование применяется чаще, чем озонирование. Для этого есть несколько причин, которые сформировались в прошлом веке. Первая – это простота работы с хлором и хлорсодержащими реагентами в сравнении с работой с озоном. И вторая причина – это сложность использования озонаторного оборудования, низкий уровень автоматизации и, как следствие, необходимость наличия высококвалифицированного обслуживающего персонала. Однако современные озонаторы лишены практически всех этих и других недостатков.

Таблица 1

Сравнительный анализ способов дезинфекции

Технология	Экологичность	Побочные продукты	Эффективность	Капитальные затраты	Текущие затраты
Озонирование	+	+	++	+/-	+
Ультрафиолетовая обработка	++	++	+	+/-	++
Диоксид хлора	+/-	+/-	++	++	+
Хлоргаз	--	--	-	+	++
Гипохлорид	--	--	-	+	++

Таблица 2
Сравнительный анализ различных
дезинфектантов

Технология	Простейшие	Бактерии	Вирусы
Хлорирование	Не уничтожает	Уничтожает полностью	Уничтожает не полностью
Озонирование	Уничтожает полностью	Уничтожает полностью	Уничтожает полностью
Ультрафиолетовая обработка	Уничтожает не полностью	Уничтожает полностью	Уничтожает полностью

Основная часть. В мире на сегодняшний день работает множество систем водоподготовки, использующих озонирование: во Франции, Канаде, Швейцарии, Италии, Германии, Саудовской Аравии и др. Однако эти системы применяются только для обеззараживания воды. В 2005 г. в США был запатентован способ дезинфекции водопроводных сетей с использованием озона [3].

Дезинфекцию трубопроводов предлагается проводить путем воздействия на их внутреннюю поверхность дезинфицирующим раствором, полученным растворением озона в питьевой воде. Применение озона для дезинфекции устраняет необходимость обезвреживания раствора после использования, как дехлорирование, поскольку озон распадается на кислород в воде в течение небольшого периода времени, обычно меньше чем за 1 ч. Скорость распада зависит от температуры воды, pH, концентрации озона, содержащихся веществ в воде.

Такое явление, как распад озона с образованием кислорода, дает возможность разработать процесс дезинфекции озоном, который позволит остаточной концентрации озона внутри трубопровода разложиться с образованием кислорода до сброса дезинфицирующего раствора из трубопровода. В связи с этим упрощается утилизация данного раствора, что позволит избежать нанесения ущерба окружающей среде. Также в зависимости от остаточной концентрации озона в дезинфицирующем растворе воду после дезинфекции озоном часто можно сбрасывать прямо на улицы, в канализацию или в водотоки. Низкая остаточная концентрация озона в рассматриваемом растворе (менее чем 1 мг/л) быстро расходуется при контакте с поверхностью тротуаров, загрязняющими веществами или при воздействии ультрафиолетового излучения солнца.

Использование озонсодержащего дезинфицирующего раствора также позволяет избежать

хранения, транспортировки и приготовления непосредственно на месте проведения дезинфекции опасных химических веществ, обычно применяемых при процессах хлорирования (гипохлориты и гидросульфиты). Озон можно получить непосредственно на месте проведения дезинфекции, посредством электрических разрядов используя кислород (который в свою очередь на месте генерируется из системы разделения кислорода или берется из баллонов) или воздух в качестве сырьевого газа. Необходимое для этого процесса оборудование компактно и может применяться в полевых условиях без потребности в больших хранилищах или огромных транспортных средствах.

Поскольку озон является наиболее сильным дезинфектантом питьевой воды, процесс дезинфекции трубопровода озоном может длиться минуту, а не минимум час, как при хлорировании. Озон способен удалить простейшие, бактерии и вирусы из воды при значении $C \times T$ -показателя на два порядка ниже, чем требует хлорирование. Таким образом, возможен точный процесс. Расход озона составляет 0,5–5 мг/(л · мин), зависит от температуры воды и чувствительности бактерий к озону.

Учитывая вышесказанное, были предложены схемы использования озона для дезинфекции ствола скважин и трубопроводов питьевого водоснабжения: три варианта для дезинфекции скважин и один – для дезинфекции водопроводов.

Схемы необходимо оборудовать анализатором озона для определения скорости распада остаточной концентрации озона в воде. Регулирующее устройство должно контролировать скорость введения озона в воду в зависимости от информации, предоставленной анализатором, отображающим скорость распада озона, чтобы обеспечить установленную концентрацию озона в воде для удовлетворения требований дезинфекции.

Для управления системой в ней предусматривается логический контролер, который программируется для определения необходимого сочетания начальной остаточной концентрации озона и его константы скорости распада в целях поддержания плановой концентрации озона не более 0,3 мг/л на выходе из обработанного участка трубопровода.

Для относительно небольшой длины трубопровода достаточно выбора одной точки для введения озона. Для длинных трубопроводов или для трубопроводов большого диаметра, где наиболее вероятны более высокие скорости распада озона, можно делать несколько точек ввода озона по всей длине трубопровода для того, чтобы достичь требуемого эффекта дезинфекции.

Для проведения исследований была собрана лабораторная установка (рис. 1), позволяющая определить влияние времени обработки, концентрации озона в воде и режима движения воды на $C \times T$ -показатель.

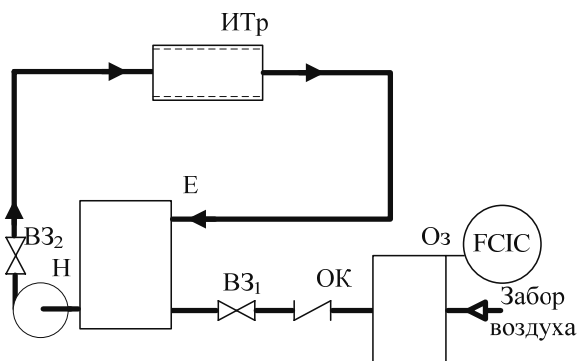


Рис. 1. Схема лабораторной установки для определения параметров дезинфекции водопроводов:

Оз – генератор озона; Е – емкость; Н – насос;

ИТр – исследуемая часть трубопровода;

ВЗ₁₋₂ – вентиль запорный; ОК – обратный клапан

Определение остаточной концентрации озона в газовой смеси и остаточного содержания в воде в выбранной методике основано на окислении озонем иодида до иода, который оттитровывали раствором серноватистокислого натрия [4, 5]. Определение расхода газовой смеси проводили при помощи расходомера СКВ-15/Г ($\Delta P = 0,1$ МПа, $t_{\text{макс}} = 90^\circ\text{C}$, $Q_{\text{ном}} = 1,5$ м³/ч, № 035832). Определение энергопотребления установки осуществляли при помощи счетчика однофазного тока (тип СО1, ОСТ 6225, № 456891).

На основании проведенных исследований дезинфекции трубопроводов питьевого водоснабжения будут проведены опытно-промышленные испытания предложенных технологий. Для этого выбран водопровод определенного диаметра. Он будет разделен на десять участков равной длины. После обработки выбранного участка водой, насыщенной озоном, будут определены следующие показатели для каждого участка: начальная и остаточная концентрация озона в воде, значения микробного загрязнения. Также необходимо выбрать оптимальный режим течения воды в трубопроводе. Значение показателей на последнем участке трубопровода отслеживается для того, чтобы определить, достигнута ли цель дезинфекции, так как этот участок подвергается наименьшему воздействию.

Для определения растворимости озона в воде по высоте столба жидкости была собрана экспериментальная установка. Она представля-

ет собой пластиковую трубу высотой 2 м. В трубе сделано пять отверстий для отбора проб через каждые 0,5 м. Штуцер для подвода озона расположен в нижней части колонны (рис. 2).

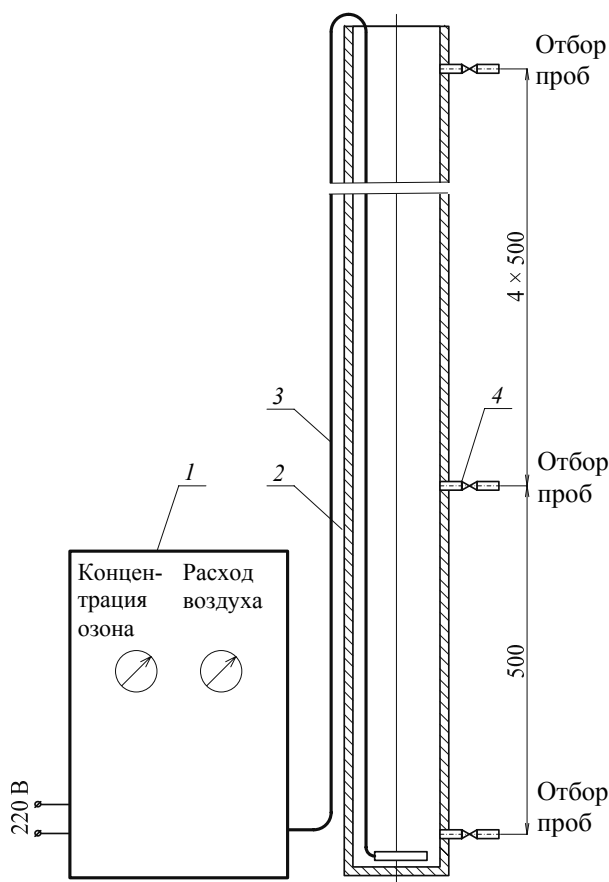


Рис. 2. Схема лабораторной установки для определения параметров дезинфекции ствола скважин:

1 – озонатор; 2 – труба; 3 – газодод;

4 – штуцер отбора проб

Для определения растворимости озона в воде использовали различные расход газовой смеси (при расходе озона 14 г/ч): 3,3; 6,6 и 13,2 л/мин; время обработки: 10, 30, 60 мин. Экспериментально было обнаружено, что по высоте столба жидкости растворимость озона значительно снижается (рис. 3 и 4). Это объясняется уменьшением концентрации озона в газовой фазе, схлопыванием пузырьков газовой смеси и подтверждает известные закономерности.

Установлено, что на насыщение воды озоном оказывает влияние концентрация его в газовой смеси и поверхность массообмена (размеры пузырьков газа, создаваемых «диспергатором» воздуха). Максимальное насыщение воды создается при большей концентрации озона в газовой смеси и меньшим ее расходом, увеличением времени обработки, что подтверждает известные закономерности. Полученные

данные свидетельствуют о том, что при дезинфекции скважин пропусканием газообразной озонозодушной смеси диспергаторы необходимо располагать на расстоянии 5–10 м друг от друга по высоте. При насыщении водопроводной воды (температура 17°C) озоном до концентрации 4 мг/л 50%-ное его разложение наблюдалось через 40 мин.

В данном случае также необходимо провести исследования влияния продолжительности обработки, концентрации озона в воде и режима движения воды на $C \times T$ -показатель.

Как также отмечалось ранее, требования дезинфекции для сетей водоснабжения должны основываться на удовлетворении эффекта дезинфекции 99,99% инактивации.

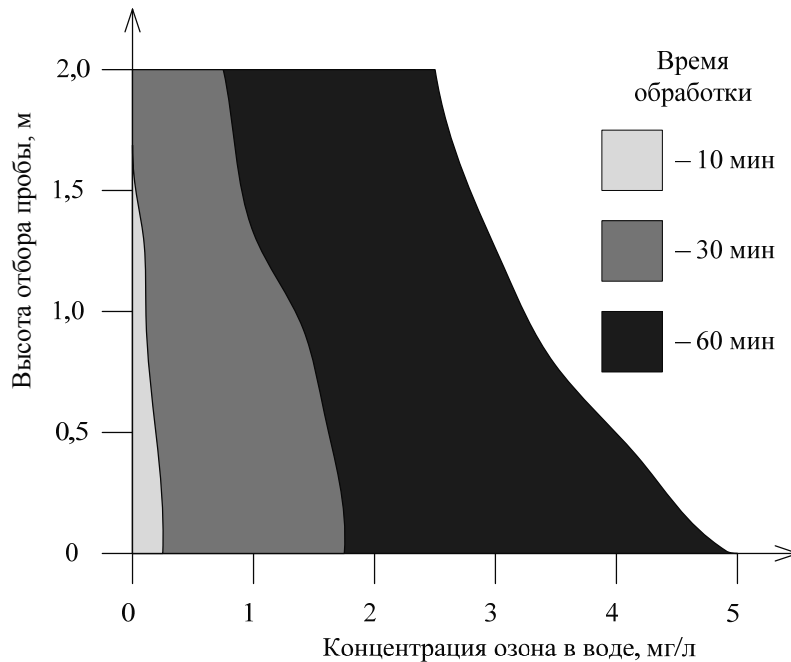


Рис. 3. Зависимость концентрации озона в обрабатываемой воде, мг/л, от времени обработки при расходе озона 14,0 г/ч, газовой смеси – 3,3 л/мин

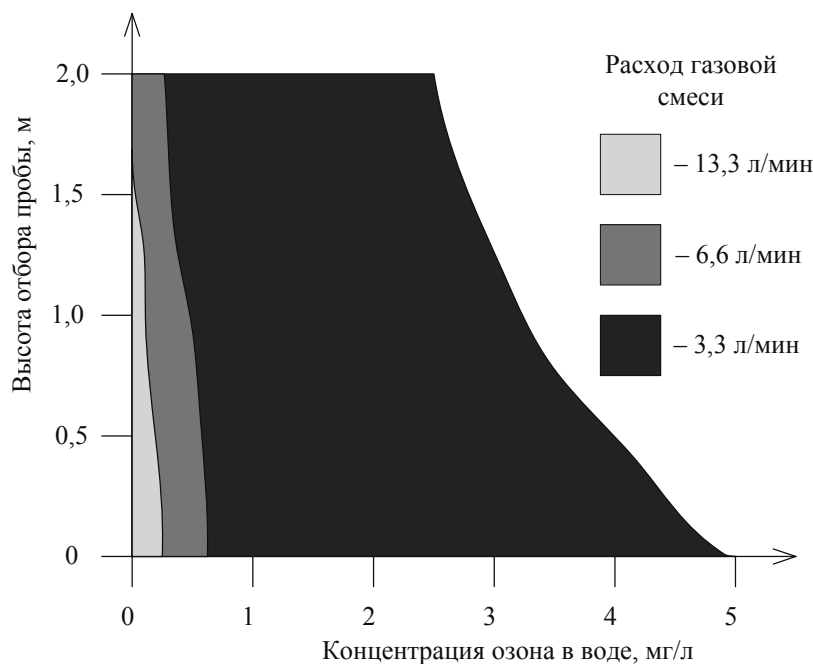


Рис. 4. Зависимость концентрации озона в обрабатываемой воде, мг/л, от расхода газовой смеси при расходе озона 14,0 г/ч и времени обработки 60 мин

Для введения и растворения озона в воде может применяться разнообразное аэрационное оборудование, различающееся размерами контактной площади газообразной и жидкой фаз, давлением в системе и продолжительностью реакции:

1) инжекторная аэрация со статическими смесителями: аэрация воды достигается с помощью инжекторов и двух статических смесителей, установленных на всасывающем озон трубопроводе и основном трубопроводе; после перемешивания должно быть время для прохождения реакции внутри трубопровода или дополнительной емкости;

2) мелкопузырчатая аэрация: мелкопузырчатое введение озона в воду осуществляется через пористые металлокерамические трубы или диски на дне резервуара;

3) аэрационная колонна: введение газа происходит в аэрационной колонне с помощью встречного потока воды;

4) аэрация с помощью мешалок используется при постоянном расходе воды и небольшом диапазоне регулирования подачи озона. Для этого способа применяются находящиеся в воде вращающиеся мешалки, перемешивающие озон с водой.

В обрабатываемой воде при стабильном процессе ввода и перемешивании озона порядка 5–25% его остается нерастворенным. Остаточный нерастворенный озон должен быть обезврежен перед выбросом в атмосферу. ПДК_{мр} озона 160 мкг/м³. Также при работе с озонородной смесью следует учитывать НКПВ, равный 10 об. %.

Устранение остаточного озона можно проводить следующими методами:

– термический (при температуре выше 310°C и времени обработки не менее 2 с);

– каталитический (в качестве катализаторов для осаждения озона используют палладий и металлоксид на основе CuO/MnO; рабочая температура пластины катализатора должна составлять от 60 до 80°C);

– реагентный (подходящие озоннейтрализующие химические вещества включают аскорбиновую кислоту, дисульфит натрия и тиосульфат кальция).

Доза озона на участке трубопровода, который необходимо продезинфицировать, или в обрабатываемой скважине должна быть на уровне не менее 0,2–0,3 мг/л. Эта остаточная концентрация достаточна для удовлетворения требований дезинфекции, и она также достаточна низкая для того, чтобы можно было

озонированную воду из продезинфицированного участка трубопровода сбросить в окружающую среду без нанесения ей ущерба.

Заключение. Укомплектованные стационарные установки для озонирования, состоящие из элементов, производящих озон, оборудования для смешивания, емкости для реакции и резонаторов, выводящих остаточный озон из системы, должны устанавливаться в изолированных, запирающихся помещениях. Предлагаемые схемы устройств дезинфекции могут быть мобильными и устраиваться на грузовик или прицеп для транспортировки. Озонгенирующая система, которая представляет собой систему, охлаждаемую воздухом, генерирует озон из кислорода, вводит озон в поток воды под давлением и подает озонированную воду на участок трубопровода, который необходимо продезинфицировать. Генератор озона должен быть с воздушным охлаждением. Такие озонаторы разработаны у нас в стране компанией ООО «РовалантСпецСервис» [6]. Данные генераторы отличаются также низким удельным энергопотреблением 4–5 Вт/г озона. Кроме того, систему можно оснастить мобильным генератором для обеспечения необходимой электроэнергией.

Литература

1. Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников: СанПиН 2.1.4.1175-02. – Введ. 01.03.2003. – М.: Минздрав, 2003. – 13 с.
2. Сооружения водоподготовки. Обеззараживание воды. Правила проектирования: ТКП 45-4.01-181-2009. – Введ. 29.12.2010. – Минск: Госстандарт, 2010. – 32 с.
3. Method and apparatus for ozone disinfection of water supply pipelines: US 20050249631 / Christopher R. Schulz; Stephen R. Lohman. – Filed: Feb. 25, 2005.
4. Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы): МВ 015 МУ № 4945-88. – М.: Госстандарт, 1988. – 6 с.
5. Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного озона: ГОСТ 18301-72. – Введ. 01.01.1974. – М.: Госстандарт, 1974. – 4 с.
6. Генератор озона: пат. Респ. Беларусь, МПК7 С 02 В 13/11 / С. М. Дмитриев, М. П. Кондратьев; заявитель ООО «Ровалант-СпецСервис». – № а2003040115, заявл. 04.01.03; опубл. 30.06.05 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2005. – № 2. – С. 54.

Поступила 20.02.2013

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);
А. В. Лихачева, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
В. И. Романовский, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ)

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕХОВ ПРЕДПРИЯТИЙ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

В работе представлены общие сведения о гальваническом производстве в Республике Беларусь, рассмотрены используемые в данном производстве системы водоснабжения, а также требования к качеству воды для гальванического производства. На основании проведенного анализа очистных сооружений гальванических цехов (участков) предприятий Республики Беларусь установлено, что в качестве основных методов очистки сточных вод применяются электрокоагуляция, реагентная очистка, в том числе с использованием ферроферригидрозоля, и гальванокоагуляция. Выявлены основные недостатки существующих систем очистки и даны общие рекомендации по повышению эффективности их функционирования.

This paper presents an overview of galvanic production in the Republic of Belarus are considered employed in this production of water supply, as well as requirements on the quality of water for electroplating. Based on the analysis of treatment facilities plating plants (sites) of the enterprises of the Republic of Belarus. It was found that as the main wastewater treatment used elektrokoagulation, reagent treatment, including the use of ferroferridrozol and galvanokoagulation. The basic shortcomings of existing treatment systems and provides general recommendations on improving the efficiency of their operation.

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. Основным его преимуществом считается возможность получать покрытия заданной толщины – от нескольких до десятков и даже сотен микрон.

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 цехи (участки), являются основными источниками поступления токсичных тяжелых металлов в объекты окружающей среды. При этом 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 гальванических производств на локальных очистных сооружениях образуются осадки, которые относятся к отходам 3–4 классов опас-

ности. В процессе применения технологических растворов образуются шламы, которые практически не используются и хранятся на площадках предприятий. Поэтому целью данной работы является анализ эффективности существующих очистных сооружений гальванических производств Республики Беларусь с разработкой общих рекомендаций по их совершенствованию.

Основная часть. В Республике Беларусь гальваническое производство функционирует более чем на 140 предприятиях (табл. 1) [1]. Крупнейшими из них являются: РУП «Белорусский металлургический завод» (Жлобин), РУП «Гомельский завод литья и нормалей», ОАО «Минский подшипниковый завод», РУП «Гомсельмаш», РУП «БелАЗ» (Жодино), ПРУП «Минский автомобильный завод», РУП «Минский тракторный завод», ЗАО «Атлант» (Минск), РУПП «Витязь» (Витебск) и др. Наибольшее распространение получили цинковые, хромовые, никелевые, медные и кадмиевые покрытия.

Воздействие на окружающую среду гальванического производства в значительной степени зависит от организации водного хозяйства, эффективности работы очистных сооружений и использования образующихся в процессе производства осадков и шламов.

Общие требования к качеству воды для гальванического производства, способам ее рационального использования и применению маловодных и малоотходных схем промывок установлены ГОСТ 9.314-90.

Таблица 1

**Распределение предприятий Республики Беларусь,
имеющих гальваническое производство, по областям**

Регион	Количество предприятий, всего	Количество предприятий, на которых образовалось осадков сточных вод и шламов гальванического производства			
		до 1 т	от 1,1 до 10 т	от 10,1 до 100 т	более 100,1 т
Брестская область	19	10	7	2	–
Витебская область	13	9	3	1	–
Гомельская область	23	13	4	3	3
Гродненская область	18	10	8	–	–
Минская область	16	8	6	2	–
Могилевская область	16	7	6	3	–
Минск	37	14	12	9	2
<i>Итого</i>	142	71	46	20	5

В гальваническом производстве применяются прямоточная, оборотная и комбинированная системы водоснабжения.

Прямоточная система водоснабжения предусматривает одноразовое использование воды с последующим сбросом в канализацию после соответствующей очистки. Система многократного использования воды (оборотная система) ориентирована на многоразовое использование воды в производстве после очистки и может быть централизованной, локальной и смешанной. Централизованная система предполагает сбор и совместную очистку всех видов сточных вод на единых очистных сооружениях и последующее распределение очищенной воды по технологическим операциям. Возможна доочистка части очищенной воды и подача ее в промывные ванны, для которых необходима вода повышенного качества. Локальная система водоснабжения предполагает очистку промывной воды после одной технологической операции и возврат ее на промывку после этой же операции. Смешанная система водоснабжения предусматривает очистку промывной воды на локальных установках от каждой технологиче-

ской операции со сбросом очищенных на этих установках вод на централизованные сооружения доочистки и последующим возвратом на промывку.

Вода в гальваническом производстве в зависимости от области применения делится на три категории (табл. 2) [2].

Техническая вода, используемая для промывки изделий, деталей и приготовления электролитов и растворов в гальваническом производстве, должна быть безопасной в эпидемиологическом отношении и химически инертной к покрытию. Физико-химические показатели воды, применяемой в гальваническом производстве, должны удовлетворять требованиям, приведенным в табл. 3 [2].

Расход воды в процессах нанесения покрытий в значительной степени зависит от допустимых концентраций компонентов технологических растворов в промывных водах, принятой схемы промывки и наличия ванны улавливания. Использование многоступенчатых схем промывок и ванн улавливания позволяет уменьшить расход воды до 4 раз.

Таблица 2

Направления применения воды в гальваническом производстве

Категория воды	Область применения	Дополнительные указания
1	Промывка деталей в операциях подготовки поверхности к покрытию, кроме 2-й и 3-й категорий	–
2	Приготовление электролитов и промывка во всех случаях, кроме перечисленных для воды 3-й категории	Вода, использованная на промывку, может быть применена повторно как вода 1-й категории
3	Приготовление электролитов и промывка перед обработкой в электролитах (растворах), составленных на воде 3-й категории, а также при специальных требованиях к качеству и внешнему виду, для особо ответственных деталей	Вода, использованная на промывку, может быть применена повторно как вода 1-й и 2-й категорий

Таблица 3

Физико-химические показатели воды, используемой в гальваническом производстве

Показатель	Норма для категории		
	1	2	3
Водородный показатель pH	6,0–9,0	6,5–8,5	5,4–6,6
Сухой остаток, мг/дм ³ , не более	1000	400	5,0
Жесткость общая, мг-экв/дм ³ , не более	7,0	6,0	0,35
Мутность по стандартной шкале, мг/дм ³ , не более	2,0	1,5	–
Сульфаты (SO ₄ ²⁻), мг/дм ³ , не более	500	50	0,5
Хлориды (Cl ⁻), мг/дм ³ , не более	350	35	0,02
Нитраты (NO ₃ ⁻), мг/дм ³ , не более	45	15	0,2
Фосфаты (PO ₄ ³⁻), мг/дм ³ , не более	30	3,5	1,0
Аммиак, мг/дм ³ , не более	10	5,0	0,02
Нефтепродукты, суммарно, мг/л, не более	0,5	0,3	–
Химическая потребность в кислороде, мг/дм ³ , не более	150	50	–
Остаточный хлор, мг/дм ³ , не более	1,7	1,7	–
Поверхностно-активные вещества (ПАВ), мг/дм ³ , не более	5,0	1,0	–
Ионы тяжелых металлов, мг/дм ³ , не более:	15	5,0	0,4
– железо	0,3	0,1	0,05
– медь	1,0	0,3	0,02
– никель	5,0	1,0	–
– цинк	5,0	1,5	0,2
– хром трехвалентный	5,0	0,5	–
Удельная электропроводность, См/м	2 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻³	5 · 10 ⁻⁴

Создание полностью децентрализованной системы очистки стоков гальванических производств, как и бессточной системы водного хозяйства гальванического производства, практически невозможно, так как даже при многократном использовании электролитов в процессе их регенерации образуются сточные воды, требующие обезвреживания, имеют место утечки и переливы ванн, образуются сточные воды при мойке очистного оборудования и т. п., что требует обязательного устройства централизованных очистных сооружений.

Учитывая потенциальную опасность загрязняющих веществ, входящих в состав сточных вод, нормативные требования к ним постоянно ужесточаются.

Нормативные требования, установленные для сточных вод гальванического производства в странах ЕС, существенно различаются в разных странах (табл. 4) [3].

В Республике Беларусь требования к сточным водам до последнего времени регламентировались по показателям, которые устанавливались местными исполнительными комитетами. Контроль осуществлялся организациями, которые обеспечивают отведение и очистку сточных вод (водоканалами). Например, в соответствии с решением Минского городского исполнительного комитета «Об условиях приема сточных вод в коммунальную хозяйственно-фекальную канализацию г. Минска» перечень загрязняющих веществ и их допустимые концентрации в сточ-

ных водах при сбросе в коммунальную хозяйственно-фекальную канализацию Минска от предприятий машиностроительной, станкостроительной и электротехнической промышленности следующие [4]: pH – 6,0–9,0; ХПК – 400 мг O₂/дм³; взвешенные вещества – 300 мг/дм³; азот аммонийный – 10 мг/дм³; фосфаты – 5 мг/дм³; сухой остаток – 1000 мг/дм³; СПАВ – 4 мг/дм³; хром (VI) – 0,1 мг/дм³; хром (III) – 0,4 мг/дм³; железо – 2 мг/дм³; медь – 1 мг/дм³; фенолы – 0,002 мг/дм³; цинк – 2 мг/дм³; никель – 1 мг/дм³; свинец – 0,5 мг/дм³; кадмий – 0,5 мг/дм³; кобальт – 0,1 мг/дм³; нефтепродукты – 0,9 мг/дм³.

В сравнении с нормативами других стран требования, установленные в Республике Беларусь, более мягкие по таким показателям, как ХПК и взвешенные вещества, по остальным показателям находятся в диапазоне концентраций, установленных для разных стран ЕС.

С 1 января 2013 г. в Республике Беларусь введен в действие ТКП 17.06-08-2012 (02120). В табл. 5 и 6 представлены допустимые значения концентраций загрязняющих веществ в составе производственных сточных вод для предприятий по металлообработке, отводимых в водные объекты и в систему хозяйственно-бытовой канализации населенных пунктов в соответствии с названным ТКП [4].

Как видно из таблиц, допустимые значения концентраций загрязняющих веществ в составе производственных сточных вод для предприятий

по металлообработке, устанавливаемые ТКП, почти по всем показателям находятся на нижней границе концентраций, установленных в странах ЕС, а в некоторых случаях даже являются более жесткими. При этом требования к

этим сточным водам периодически пересматриваются в сторону уменьшения допустимых концентраций. Это обуславливает повышенные требования к очистным сооружениям производственных сточных вод данных предприятий.

Таблица 4

Допустимые концентрации загрязняющих веществ в сточных водах стран ЕС

Показатель	Бельгия	Франция*	Германия	Англия и Уэльс**	Италия**	Голландия	Испания	Португалия
Сброс в канализацию (ГК) или в водоем (РХ)	–	РХВ	–	ГК	РХВ	–	–	–
Ag (серебро)	0,1	–	0,1	0,1	–	0,1	–	–
Al (алюминий)	10	5	3	–	1	–	1–2	5
Cd (кадмий)	0,6	0,2	0,2	0,01	0,02	0,2	0,1–0,5	0,2
CN (свободный цианид)	–	0,1	0,2	0,2	0,5	0,2	0,5–1,0	0,1
Cr (хром (VI))	0,5	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2–0,5	0,1
Cr (хром общий)	5	3	0,5	1	2	0,5	Cr (III) 2–4	Cr (III) 3
Cu (медь)	4	2	0,5	2	0,1	0,5	0,2–10,0	2
F (фтор)	10	15	50	–	6	–	6–12	15
Fe (железо)	20	5	3	–	2	–	2–10	5
Hg (ртуть)	–	0,1	–	–	0,005	0,05	0,05–0,1	0,05
Ni (никель)	3	5	0,5	1	2	0,5	2–10	5
NO ₂ (нитрит)	–	1	–	–	0,6	–	–	1
P (фосфаты)	2	10	2	–	10	15	10–20	10
Pb (свинец)	1	1	0,5	–	0,2	–	0,2–0,5	1
Sn (олово)	2	2	2	–	10	2	10	2
Zn (цинк)	7	5	2	–	0,5	0,5	3–20	5
ХПК (БПК)	300	150	400	–	160	–	–	150
ЭДТА	–	–	0	–	–	0	–	–
Нефтепродукты	–	5	0,1	0,1	5	0,1	20–40	–
ЛОС (летучие органические соединения)	–	–	1	0,1	–	0,1	–	–
Взвешенные вещества	–	–	–	50	–	–	–	60

* Водопотребление: 8 л на 1 м² обрабатываемой поверхности для каждой стадии промывки.

** Агентство по окружающей среде Англии и Уэльса.

*** Сниженные ПДК приняты законом в некоторых областях (например, водосборная площадь Венецианской лагуны).

Таблица 5

Допустимые значения концентраций загрязняющих веществ в составе производственных сточных вод для предприятий по металлообработке, отводимых в водные объекты

Загрязняющие вещества	Области образования сточных вод											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Алюминий, мг/дм ³	3	3	–	–	–	–	–	–	2	3	3	3
Аммоний-ион, мг N/дм ³	100	30	–	30	30	50	50	50	20	30	–	–
Нитрит-ион, мг N/дм ³	–	5	5	5	–	5	–	5	5	–	–	–
ХПК, мг O ₂ /дм ³	400	100	100	200	200	400	600	200	100	400	400	300
Фосфор общий, мг/дм ³	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Железо общее, мг/дм ³	3	3	–	3	3	–	3	3	3	3	3	3
Фториды, мг/дм ³	50	20	20	–	20	–	50	–	50	30	–	–

Примечание. 1 – гальваника, 2 – травильные процессы, 3 – анодирование, 4 – оксидирование, 5 – горячее цинкование и горячее лужение, 6 – закалка металла, 7 – производство печатных плат, 8 – производство батарей и аккумуляторов, 9 – эмалирование, 10 – производства по механической обработке металла, 11 – шлифовальные и полировальные процессы обработки, 12 – лакирование металлических изделий.

Таблица 6

Допустимые значения концентраций загрязняющих веществ в составе производственных сточных вод для предприятий по металлообработке, отводимых в систему хозяйственно-бытовой канализации населенных пунктов, мг/дм³

Загрязняющие вещества	Области образования сточных вод											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Мышьяк	0,1	–	–	–	–	–	0,1	0,1	–	–	–	–
Барий	–	–	–	–	–	2	–	–	–	–	–	–
Железо	3	3	–	3	3	–	3	3	3	3	3	3
Свинец	0,5	–	–	–	0,5	–	0,5	0,5	0,5	0,5	–	0,5
Кадмий	0,2	–	–	–	0,1	–	–	0,2	0,2	0,1	–	0,2
Свободный хлор	0,5	0,5	–	0,5	–	0,5	–	–	–	0,5	–	–
Хром общий	0,5	0,5	0,5	0,5	–	–	0,5	–	0,5	0,5	0,5	0,5
Хром (VI)	0,1	0,1	0,1	0,1	–	–	0,1	–	0,1	0,1	0,1	0,1
Цианид-ион	0,2	–	–	–	–	1,0	0,2	–	–	0,2	–	–
Кобальт	–	–	1,0	–	–	–	–	–	1,0	–	–	–
Медь	0,5	0,5	–	–	–	–	–	–	0,5	0,5	0,5	0,5
Никель	0,5	0,5	–	0,5	–	–	–	–	0,5	0,5	0,5	0,5
Ртуть	–	–	–	–	–	–	–	0,05	–	–	–	–
Селен	–	–	–	–	–	–	–	–	1,0	–	–	–
Серебро	–	–	–	–	–	–	0,1	0,1	–	–	–	–
Сульфид-ион	1,0	1,0	–	1,0	–	–	1,0	1,0	1,0	–	–	–
Олово	2	–	2	–	2	–	2	–	–	–	–	–
Цинк	2	2	2	–	2	–	–	2	2	2	2	2

Примечание. 1 – гальваника, 2 – травильные процессы, 3 – анодирование, 4 – оксидирование, 5 – горячее цинкование и горячее лужение, 6 – закалка металла, 7 – производство печатных плат, 8 – производство батарей и аккумуляторов, 9 – эмалирование, 10 – производства по механической обработке металла, 11 – шлифовальные и полировальные процессы обработки, 12 – лакирование металлических изделий.

На основании проведенного анализа очистных сооружений гальванических цехов (участков) предприятий Республики Беларусь было установлено, что в качестве основных методов очистки сточных вод применяются электрокоагуляция, реагентная очистка, в том числе с использованием ферроферригидрозоля, статическая гальванокоагуляция, совмещенная с электроионной сепарацией. Для доочистки применяют адсорбцию, ионный обмен. На многих предприятиях очистные сооружения функционируют более 15–20 лет. Устаревшее оборудование не позволяет достигать высокой эффективности очистки сточных вод.

Анализ работы очистных сооружений гальванических производств Республики Беларусь показывает, что в большинстве случаев отработанные электролиты подаются в общую систему очистки. Это может приводить к залповым повышениям концентрации загрязняющих веществ, увеличению нагрузки на очистные сооружения и опасности превышения установленных нормативов в очищенной воде. Исследования, проведенные на ряде предприятий Республики Беларусь, свидетельствуют о том, что в случае совместного отведения на станцию нейтрализации промывных вод и отработанных

электролитов вклад последних в общее загрязнение сточных вод составляет по хрому до 20%, по кадмию – до 70%. Однако обезвреживание (нейтрализация) отработанных растворов электролитов на локальных установках может применяться лишь как временное или вынужденное решение при отсутствии других технических возможностей, и его не следует рассматривать как техническое решение, соответствующее современному уровню развития гальванотехники, так как при этом теряются цветные металлы, являющиеся ценным и дефицитным сырьем. Для наиболее рациональной организации гальванического производства необходимо разрабатывать методы регенерации технологических растворов. Также абсолютно недопустим смыв гальваношлама в сточные воды с последующим направлением на очистные сооружения.

В настоящее время на большинстве предприятий применяется обезвоживание этих осадков до влажности порядка 70%. Обезвоживание осадков осуществляется на вакуум-фильтрах, подавляющая часть которых морально устарела, характеризуется высокой энергоемкостью и влажностью обезвоженных осадков. В большинстве случаев образующиеся осадки хранятся на территории предприятий.

Вместе с тем, как показывает анализ литературы, осадок сточных вод гальванических производств может успешно использоваться в различных отраслях промышленности [5–7].

К основным проблемам действующих очистных сооружений можно отнести:

1) отсутствие раздельного сбора отработанных электролитов и других технологических растворов;

2) периодический сброс отработанных технологических растворов на очистные сооружения, что увеличивает нагрузку и уменьшает эффективность обезвреживания сточных вод;

3) на некоторых предприятиях при замене технологических растворов производится очистка ванн от шламов, которые размываются и подаются на совместную обработку с промывными водами;

4) на предприятиях не составляются балансы по отдельным компонентам, поэтому не учитывается вклад периодического сброса отработанных растворов в общую нагрузку на очистные сооружения;

5) в большинстве случаев отсутствует регенерация отработанных электролитов, что приводит к потере ценных реагентов, содержащихся в них;

6) применяемые схемы очистки сточных вод не предусматривают очистку от анионов;

7) отсутствие оборудования для обезжиривания осадка сточных вод или применение малоэффективных механических методов;

8) в большинстве случаев осадок сточных вод не перерабатывается, а хранится на территории предприятия;

9) на отдельных предприятиях отсутствуют приборы контроля дозировки реактивов, в результате чего наблюдается периодическое превышение установленных нормативов по загрязняющим веществам.

При проектировании новых технологических линий и очистных сооружений в соответствии с требованиями Закона Республики Беларусь «Об охране окружающей среды» от 26 ноября 1992 г. в редакции 2002 г. № 1982-ХП должны использоваться наилучшие доступные технические методы.

Заключение. Анализ очистки сточных вод гальванических цехов предприятий Республики Беларусь свидетельствует об их недостаточной эффективности. Повышение эффективности функционирования действующих очистных сооружений гальванических производств может быть достигнуто за счет:

– раздельной обработки промывных вод и отработанных растворов;

– более эффективного использования отработанных растворов обезжиривания после отделения нефтепродуктов в качестве реагентов нейтрализации;

– подбора и использования более эффективных флокулянтов;

– замены вакуум-фильтров на более эффективное оборудование;

– организации контроля входных и выходных потоков для оценки реальной эффективности использования компонентов технологических растворов;

– создания за счет средств инновационных фондов демонстрационных объектов;

– унификации методик выполнения измерений, используемых в лабораториях предприятий с методиками, используемыми контролирующими организациями (водоканалы).

Литература

1. База данных РУП «БелНИЦ «Экология». Обращение, использование и удаление отходов на предприятиях за 2009 г. – Минск: БелНИЦ «Экология», 2010. – 186 с.

2. Единая система защиты от коррозии и старения. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования: ГОСТ 9.314-90. – Введ. 12.09.2008. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2008. – 16 с.

3. Комплексный контроль и предотвращение загрязнений окружающей среды. Справочный документ по наилучшим доступным технологиям для поверхностной обработки металлов и пластмасс / Европейская комиссия. Генеральный директорат Центра совместных исследований. Институт перспективных технологических исследований. – Севилья, Испания: Edificio Expo, 2005. – 13 с.

4. Охрана окружающей среды и природопользование. Порядок установления нормативов допустимых сбросов химических и иных веществ в составе сточных вод, который устанавливает требования к сточным водам, отводимым в канализацию в разрезе предприятий: ТКП 17.06-08-2012 (02120). – Введ. 01.01.2013. – Минск: Минприроды, 2012. – 76 с.

5. Утилизация осадков сточных вод гальванических производств / Х. Н. Зайнуллин [и др.]. – М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2003. – 272 с.

6. Некоторые направления использования отходов гальванического производства / В. Н. Марцуль [и др.] // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганических веществ. – С. 70–75.

7. Залыгина, О. С. Осадки сточных вод гальванического производства как вторичное сырье / О. С. Залыгина, В. Н. Марцуль, А. В. Лихачева // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Международной науч.-техн. конф., Минск, 22–23 нояб., 2012 г.: в 2 ч. / БГТУ. – Минск, 2012. – Ч. 2. – С. 97–102.

Поступила 20.03.2013

УДК 628.16

О. Б. Дормешкин, доктор технических наук, доцент, проректор по научной работе (БГТУ);**А. Д. Воробьев**, аспирант (БГТУ);**Д. В. Чередниченко**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник
(ИОНХ НАН Беларуси)**МЕТОД ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ РЕАГЕНТОВ-ИНГИБИТОРОВ
НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ**

Проведены исследования эффективности действия реагентов-ингибиторов различного состава с использованием лабораторной установки, моделирующей охлаждающие водооборотные циклы в динамических условиях. Смоделированы условия водооборотных циклов двух промышленных предприятий. Определены значения молекулярной массы карбоксилсодержащих поликислот, а также дозировки ингибиторов, являющиеся оптимальными для указанных систем.

A research of different composition and structure inhibitors' effectiveness using a cooling scale loop modeling equipment in dynamic conditions. Simulated conditions of water circulating two industries. The optimal molecular weight for carboxylic polyacids as well as the optimal dose for carboxylic polyacids and organophosphorus compounds for use in these systems were estimated.

Введение. Для обеспечения оптимального температурного режима в промышленных производствах широко используются водооборотные циклы.

Все водооборотные системы могут быть условно отнесены к одному из трех типов конструкций, которые представляют собой совокупность сооружений водопровода и последовательность расположения их на местности: открытые рециркуляционные системы (прямоточная с повторным использованием воды), прямоточные системы и замкнутые рециркуляционные системы (оборотная).

Постоянное ужесточение экологических норм и повышение стоимости забираемой из природных источников воды вынуждает сокращать водопотребление промышленными предприятиями путем модернизации водооборотных систем с повышением коэффициента упаривания. В связи с этим весьма актуальной является проблема образования отложений накипи в трубопроводах охлаждающих водооборотных систем и, особенно, на теплообменных поверхностях оборудования.

Скорость образования отложений накипи в водооборотных системах и их количество напрямую зависит от параметров работы системы, а также показателей качества воды, таких как жесткость, щелочность, значение pH, общее солесодержание и др. В общем случае используют показатель стабильности воды. Стабильной считается вода, которая не образует и не растворяет отложения солей жесткости, что обеспечивает непрерывное функционирование охлаждающей оборотной системы в течение длительного периода времени [1]. Степень отклонения состояния водной системы от стабильного показывает ее склонность к накипе-

образованию либо протеканию коррозии. Таким образом, можно в определенной степени спрогнозировать скорость и количество образующихся отложений накипи.

Для упрощения практических расчетов введены эмпирические критерии для определения индекса насыщения, или стабильности воды, например индекс насыщения Ланжелье и др. [2].

Индекс насыщения Ланжелье (LSI) вычисляется по формуле

$$LSI = pH - pH_s,$$

где pH – измеренное значение pH воды; pH_s – значение pH, соответствующее равновесному содержанию в растворе CO_2 , зависящее от температуры и концентрации катионов Ca^{2+} , уровня общей щелочности и солесодержания. Последний показатель (pH_s) определяется с помощью номограмм.

По величине индекса насыщения Ланжелье оценивают агрессивность воды. Если значение индекса меньше 0, то такая вода способна растворять карбонат кальция, исключая возможность образования защитной карбонатной пленки на поверхности трубопроводов и оборудования, что вызывает протекание процесса коррозии. При положительном значении индекса вода является неагрессивной и способствует образованию карбонатных отложений. При значении индекса насыщения Ланжелье, близком к 0, вода считается стабильной. С повышением значения коэффициента упаривания увеличивается значение индекса насыщения и, соответственно, тенденция к образованию солевых отложений резко возрастает. Для компенсации данного негативного эффекта в состав воды вводят специальные химические соединения – ингибиторы накипеобразования, применение

которых позволяет водной системе оставаться в стабильном состоянии при повышенном значении индекса насыщения в течение длительного промежутка времени.

Существуют различные методы оценки эффективности ингибирующего действия реагентов [3]. Однако для большинства методов характерны трудоемкость, жесткие требования к условиям проведения эксперимента и чистоте используемых реагентов. Общим недостатком является отсутствие возможности исследования процессов осадкообразования в динамических условиях и связанная с этим сложность стадийного изучения осаждения карбонатов на поверхности различных материалов.

В данной работе для оценки эффективности реагентов-ингибиторов накипеобразования использовали установку, моделирующую процессы осадкообразования в динамических условиях РМАС SCL-30P-2А (Великобритания) (рис. 1).

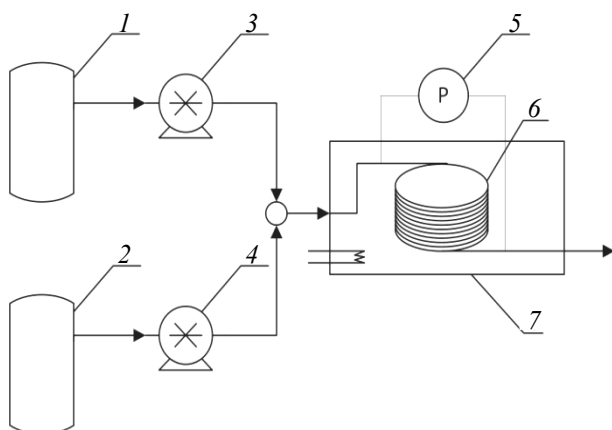


Рис. 1. Схема установки, моделирующей процессы осадкообразования:

1, 2 – емкости; 3, 4 – насосы; 5 – дифференциальный манометр; 6 – капилляр; 7 – термостат

Принцип действия установки заключается в динамическом измерении возрастающего в результате накипеобразования дифференциального давления в металлическом капилляре

при изменяющихся либо постоянных параметрах эксперимента.

Растворы хлоридов кальция и магния и гидрокарбоната натрия определенной концентрации из емкостей 1 и 2 подаются с помощью перистальтических насосов 3, 4 в капилляр 6 с постоянной объемной скоростью. Перед смешением и подачей в капилляр растворы проходят через теплообменники (на схеме не показаны), расположенные в термостате 7, для достижения заданной температуры. В капилляре происходит образование и осаждение осадка в динамических условиях. Рост толщины отложений на стенках капилляра приводит к увеличению гидродинамического сопротивления системы, что фиксируется с помощью дифференциального манометра 5.

Интервал времени, в течение которого образуется слой накипи в капилляре, приводящий к увеличению дифференциального давления от нуля до определенной величины, использован в качестве показателя, характеризующего эффективность предотвращения или замедления (ингибирования) осадкообразования. Указанный показатель является относительной величиной – он характеризует процесс замедления образования осадка в капилляре по сравнению с контрольным безреагентным вариантом. Чем меньше рост давления в капилляре на протяжении определенного промежутка времени, тем более эффективен реагент и оптимальна применяемая доза. Данная установка позволяет оценить склонность воды, используемой в условиях конкретной водооборотной системы, к накипеобразованию.

В промышленности вода поступает в водооборотную систему из природных источников – поверхностных либо подземных. В зависимости от происхождения содержание примесей в воде может существенно варьироваться. Так, на предприятии ОАО «Завод горного воска» используют воду из артезианских источников, а на предприятии ОАО «Гродно Азот» – речную воду (таблица).

Показатели качества образцов оборотной воды предприятий

Вода	Щелочность, ммоль/л	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	pH	LSI
ОАО «Завод горного воска» (артезианская вода)					
Подпитка (K _v = 1)	5	49,9	12,7	7,46	0,9
Цикл (K _v = 2)	7,84	100,1	25,3	8,8	2,5
Цикл (K _v = 3)	10,6	149	37,9	9	3,1
ОАО «Гродно Азот» (речная вода)					
Подпитка (K _v = 1)	2,83	154	55,5	8	1,5
Цикл (K _v = 2)	5,07	308	111	8,4	2,5
Цикл (K _v = 3)	7,61	462,1	166,6	8,7	3

Целью данной работы является моделирование функционирования охлаждающих водооборотных циклов, а также исследование эффективности действия ингибиторов накипеобразования различного состава в динамических условиях.

Основная часть. В качестве модельных систем использовали растворы гидрокарбоната натрия и хлоридов кальция и магния, взятых в количествах, соответствующих параметрам воды из реальных водооборотных систем предприятий ОАО «Завод горного воска» и ОАО «Гродно Азот». Значение pH регулировали с помощью раствора гидроксида натрия.

В качестве ингибиторов накипеобразования использовали следующий ряд соединений: янтарную, адипиновую, себациновую кислоты, полиакриловую кислоту с молекулярной массой (ММ) 2000–16 000, полиметакриловую кислоту (ММ 5100), оксиэтилендифосфоновую (ОЭДФ), аминтриметилфосфоновую (АТМФ), 2-фосфонбутан-1,2,4-три-карбоновую (ФБТК). Ингибитор накипеобразования подавали в установку отдельно. Величина концентрации ингибитора в исследуемых растворах подобрана таким образом, чтобы обеспечить изменение давления в капилляре в течение часа. Дозы используемых реагентов одинаковы в рамках одной и той же системы.

Сравнительной характеристикой эффективности действия реагентов служил относительный показатель – интервал времени (τ), в течение которого образуется слой накипи в капилляре, приводящий к увеличению дифференциального давления от нуля до определенной величины, аналогичной для всех экспериментов (в нашем случае – до 4 psi). Результаты исследования представлены на рис. 2.

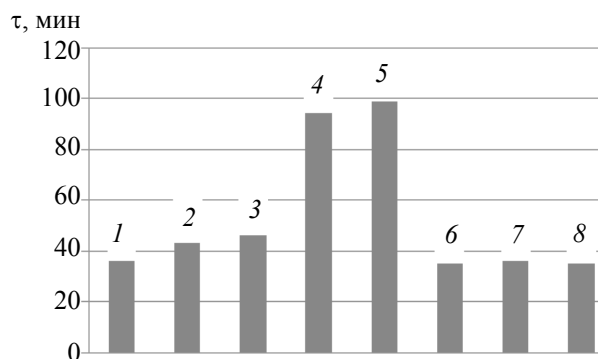


Рис. 2. Интервал времени образования накипи (τ) в модельной системе без добавок (1) и в присутствии реагентов (2–8):

1 – без добавок; 2 – ПМАК (0,1 мг/л, ММ₂₁₀₀); 3 – ПАК (0,1 мг/л, ММ₂₁₀₀); 4 – ОЭДФ (0,1 мг/л); 5 – АТМФ (0,1 мг/л); 6 – янтарная кислота (0,1 мг/л); 7 – адипиновая кислота (0,1 мг/л); 8 – себациновая кислота (0,1 мг/л)

Проведенные эксперименты показали, что при введении в систему двухосновных карбоновых кислот (янтарная, адипиновая, себациновая кислоты) продолжительность ингибирования практически не увеличивается по сравнению с контролем.

Введение в систему полимерных карбоновых кислот (полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота и их сополимеры) приводит к увеличению продолжительности ингибирования в 1,2–1,3 раза. При использовании в качестве ингибиторов фосфорорганических соединений (оксиэтилендифосфоновая, аминтриметилфосфоновая, 2-фосфонбутан-1,2,4-три-карбоновая кислоты) длительность работы системы возрастает в 2,6–3 раза по сравнению с контролем, безреагентным вариантом.

В результате исследования образцов ПАК с различными молекулярными массами (500, 2100, 5100, 8100 и 15 100) установлено, что эффективность ингибирующего действия при увеличении молекулярной массы сначала повышается, а затем уменьшается (рис. 3).

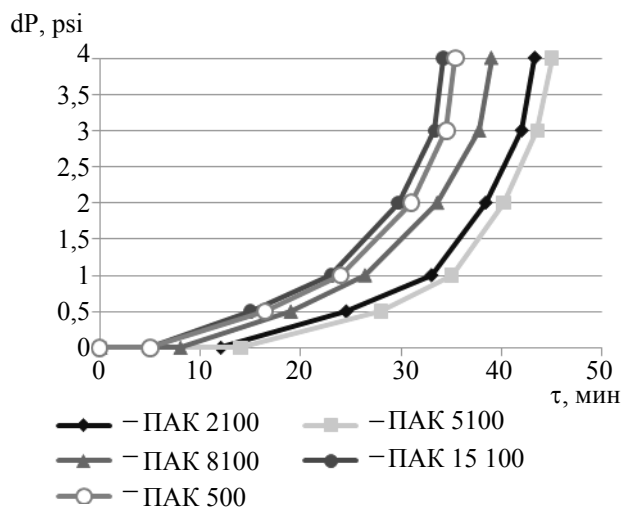


Рис. 3. Значение дифференциального давления в системе в определенный момент времени для карбоксилсодержащих поликислот с различными молекулярными массами

Таким образом, введение в систему образцов ПАК с ММ 8100 и 15 100 уменьшает время ингибирования в связи с тем, что полимеры с таким значением молекулярной массы начинают проявлять свойства флокулянтов. В этом случае происходит не только взаимодействие полярных групп полиэлектролита с поверхностью кристаллов карбонатов кальция и магния, но и образование связей между оставшимися в свободном состоянии «хвостами» макромолекул, что влечет за собой укрупнение, агрегацию частиц и последующее выпадение осадка.

В случае с ПАК с ММ 500 и менее время ингибирования также уменьшается по сравнению с ММ 2100–5100 в связи с тем, что размер макромолекул не позволяет образовывать адсорбционный слой на поверхности образующихся кристаллов, препятствующий их дальнейшему правильному формированию и росту.

Для определения оптимальной дозы ингибитора проведен ряд экспериментов и получены зависимости времени ингибирования от дозы вводимого полиэлектролита. График зависимости представлен на рис. 4.

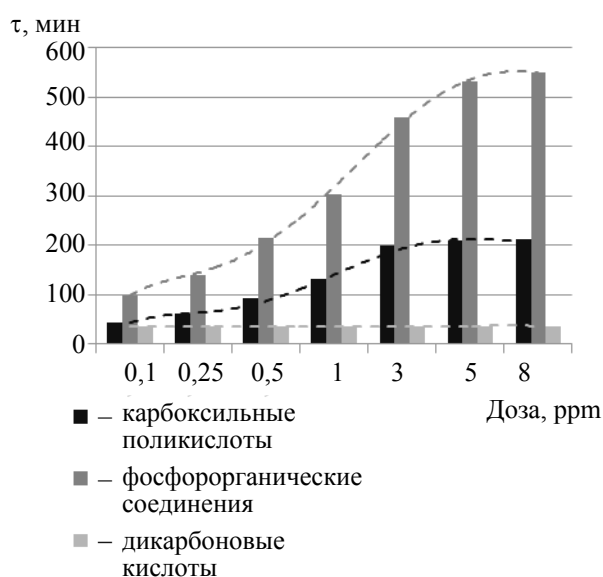


Рис. 4. Продолжительность образования накипи (τ) в модельной системе при различных дозировках реагентов

Из рис. 4 видно, что увеличение дозы полиэлектролита с 0,25 до 3 мг/л значительно улучшает эффект ингибирования. При увеличении концентрации ПАК с 3 до 8 мг/л и более – растет незначительно. Следовательно, можно сделать вывод, что оптимальным значением концентрации карбоксилсодержащих веществ в системе является 3–5 мг/л, фосфорорганических соединений – 5–8 мг/л.

В исследованном ряду соединений фосфорорганические ингибиторы проявили максимальную ингибирующую способность, что связано, вероятно, с их способностями образовывать прочные комплексы с ионами кальция и магния. Полимерные карбоновые кислоты так-

же влияют на стабильность в системе, однако в меньшей степени.

Из результатов исследований эффективности ингибирования осадкообразования в модельных системах следует, что применение указанных веществ в качестве ингибиторов в практических условиях на предприятиях ОАО «Завод горного воска» и ОАО «Гродно Азот» позволит значительно замедлить процессы осадкообразования и обеспечить безостановочный режим работы охлаждающих водооборотных циклов.

Заключение. С использованием описанного метода оценки эффективности проведен сравнительный анализ реагентов-ингибиторов различного состава и строения в динамических условиях, что обеспечивает более высокую точность и надежность результатов по сравнению с другими методами.

По результатам исследования эффективности ингибирующего действия ряда соединений установлено, что наиболее эффективными являются фосфорорганические соединения – скорость осадкообразования снижается в 2,6–3 раза. В ряду карбоксилсодержащих соединений наибольшим эффектом обладает полиакриловая кислота со значениями молекулярной массы от 2100 до 5100. Оптимальной дозой реагентов в системе является 5–8 мг/л для фосфорсодержащих соединений, 3–5 для карбоксильных поликислот.

Сравнительная характеристика ингибирующей способности данных веществ, полученная с помощью описанного метода, может служить основой для разработки реагентных режимов водоподготовки для охлаждающих оборотных циклов промышленных предприятий.

Литература

1. Фрог, Б. Н. Водоподготовка / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – М.: Ассоциация строит. вузов, 2007. – 681 с.
2. Flynn, D. J. Nalco Water Handbook / D. J. Flynn. – McGraw-Hill, 2009. – 1280 p.
3. Чаусов, Ф. Ф. Влияние кристаллической структуры солей на эффективность ингибирования их кристаллизации органофосфонатами / Ф. Ф. Чаусов // Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, вып. 5. – С. 63–67.

Поступила 22.02.2013

УДК 661.833

О. Б. Дормешкин, доктор технических наук, доцент, проректор по научной работе (БГТУ);**А. Н. Гаврилюк**, ассистент (БГТУ);**Г. Х. Черчес**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ВИДОВ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Исследован фазовый состав различных источников фосфатного сырья. На основании балансов по катионам и анионам с учетом их заряда рассчитан возможный вещественный состав исследуемых природных фосфатов. Выполнен сравнительный анализ технологических показателей производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) с учетом фазового состава альтернативных видов фосфатного сырья.

Researches on definition of phase structure of various sources of phosphate raw materials were carried. The possible material compositions of the studied natural phosphate are calculated on the basis of cations and anions balance according their charge. Comparative analyses of technological parameters of the production of phosphoric acid during the transition to alternative forms of phosphate raw materials is executed.

Введение. Производство комплексных удобрений является наиболее прогрессивной отраслью основной химии. Разнообразие вариантов комбинирования элементов в их составе (N, P, K) определяет многообразие видов этих удобрений. Именно применение комплексных удобрений позволит на 65–70% снизить затраты на внесение удобрений и оптимизировать минеральное питание растений, что практически очень трудно при использовании простых форм удобрений.

Единственным производителем комплексных удобрений в Республике Беларусь является ОАО «Гомельский химический завод». Проблема производства фосфорных удобрений Беларуси заключается в том, что месторождения республики (Мстиславское, Ореховское) залегают в сложных геологических условиях и характеризуются низким содержанием полезного компонента (5–12% по P_2O_5). В связи с этим технология изначально разрабатывалась под использование апатитового концентрата, поставляемого российской компанией «Фосагро», т. е. Кировский апатитовый концентрат. Однако запасы данного месторождения значительно истощены, поэтому начиная с 2005 г. на предприятии возникают проблемы, связанные с непрерывным удорожением фосфатного сырья и сложностями в обеспечении его поставок. Это обусловлено существенным снижением качества перерабатываемой руды. Так, с 1968 по 1998 г. среднее содержание P_2O_5 в фосфатной руде Кировского месторождения сократилось с 18,01 до 14,39 мас. %, что, в свою очередь, привело к снижению степени извлечения фосфора в товарный продукт на 4%, резкому возрастанию в 3,5 раза расхода флотационных реагентов [1].

Данная ситуация потребовала поиска иных поставщиков фосфатного сырья, одним из которых явилась российская компания «Еврохим», в состав которой входит Ковдорский горно-обогатительный комбинат (Мурманская область), на базе которого ведется добыча апатитовых концентратов. Планировалось, что с завершением строительства новой обогатительной фабрики компания получит возможность экспортировать фосфорное сырье на ОАО «Гомельский химический завод». На Ковдорском горно-обогатительном комбинате действующая мощность по производству апатитового концентрата, содержащего 38 мас. % P_2O_5 , к 2010 г. составила 2,4 млн. т, а с 2025 по 2050 г. мощность будет снижаться и составит только 1,8 млн. т в год.

В 2011 г. ОАО «Гомельский химический завод» в очередной раз столкнулся с дефицитом поставок фосфатного сырья из России, поэтому для загрузки производственных мощностей было заключено ряд контрактов на поставку сырья из Марокко, Иордании, Сирии и Казахстана. Кроме того, прорабатываются варианты поставки фосфатного сырья из Венесуэлы, Вьетнама и ряда других Африканских стран и стран Юго-Восточной Азии.

Все сказанное позволяет сделать вывод, что на современном этапе становится необходимым расширение фосфатно-сырьевой базы путем вовлечения в переработку фосфатов новых месторождений, что является одной из актуальных задач как белорусских, так и российских производителей фосфорсодержащих минеральных удобрений. Не менее актуальным вопросом является оценка технической и экономической целесообразности вовлечения низкосортного фосфатного сырья в промышленную переработку.

Как показал опыт ОАО «Гомельский химический завод», переход на иные источники сырья не является чисто технической процедурой, а связан с необходимостью существенного изменения всего технологического режима и в отдельных случаях приводит к тяжелым аварийным ситуациям и остановке производства.

Сотрудниками кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии по заказу ОАО «Гомельский химический завод» выполнен комплекс исследований по установлению влияния видов фосфатного сырья на технологический процесс и технико-экономические показатели получения экстракционной фосфатной кислоты и комплексных удобрений.

Основная часть. Объектами исследования являлись апатитовые концентраты Кировского и Ковдорского месторождений, североафриканские фосфориты месторождений Алжира, Марокко и Туниса, а также ближневосточные фосфориты месторождений Иордании и Сирии.

Образцы фосфатных руд исследованы методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Рентгенофазовый анализ проводился с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker, ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре NEXUS компании NICOLET (США) в области 300–4000 см⁻¹.

Как показали результаты исследований, основной фазой всех образцов фосфатов является фторапатит, в некоторых возможно присутствие фторгидроксиапатита или фторгидроксикарбонатапатита. Эти апатиты близки по рентгенографическим данным и однозначно методом рентгенофазового анализа не идентифицируются. На присутствие гидроксиапатита указывает наличие в ИК-спектрах кировского и ковдорского апатитов, а также фосфорита из Марокко полосы при 3540 см⁻¹, характерной для валентных колебаний группы ОН, хотя не исключено присутствие других минералов, содержащих гидроксогруппы. В ИК-спектрах всех фосфатов имеются полосы разной интенсивности и формы в области 1430–1460 см⁻¹, характерной для валентных колебаний карбонат-иона. По структуре эти полосы несколько отличаются от полос, имеющих в ИК-спектрах доломита и кальцита, и близки полосам, присутствующим в ИК-спектрах карбонатапатитов, что позволило сделать выводы об их присутствии.

На основании данных рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, а также результатов химического анализа выполнены балансы по катионам и анионам с учетом их заряда и рассчитан фазовый состав исследуемых природных фосфатов.

В табл. 1–3 приведена методика расчета применительно к кировскому апатиту. В частности, по данным химического анализа рассчитывалось химическое количество элементов (табл. 1) и зарядов соответствующих им ионов, присутствие которых наиболее вероятно (табл. 2). При расчете количества компонентов и содержания фаз использованы неокругленные значения молярных масс. Число значащих цифр определялось значением количества компонента, содержание которого в образце минимально, а также компонентов, оставшихся в избытке или недостатке при расчете содержания фаз. В данном примере суммарный заряд катионов превышает суммарный заряд анионов на некоторую величину Δ , что в свою очередь указывает на возможность присутствия в эквивалентном количестве ионов ОН в виде конституционной воды, входящей в состав основных солей.

Таблица 1

Результаты расчета химического количества компонента

Результаты химического анализа в расчете на оксиды или элементы		Рассчитанные данные химического количества компонента	
компонент	мас. %	компонент	моль
H ₂ O	0,22	–	–
P ₂ O ₅	39,16	P	0,55177
CaO	50,32	CaO	0,89733
MgO	0,09	MgO	0,00223
F	3,27	F	0,17212
Fe ₂ O ₃	0,54	Fe	0,00676
Al ₂ O ₃	1,63	Al	0,03197
SO ₃	0,10	SO ₃	0,00125
SiO ₂	1,00	SiO ₂	0,01664
CO ₂	Отс.	–	–
K ₂ O	0,032	K	0,00068
Na ₂ O	0,29	Na	0,00936
Cl	0,16	Cl	0,00451
Н.о.	0,19	SiO ₂	0,00316
Σ	97,00		
Σ (без н.о.)	96,18		

По соотношению элементов, присутствующих в наибольшем количестве (Ca, P, F), можно полагать, что основной фазой данного фосфатного сырья является фторапатит. В то же время более высокое по сравнению с фторапатитом соотношение P : F и Ca : F указывает на возможное присутствие хлор- и гидроксиапатита или их смеси. Соотношение Ca : P незначительно меньше, чем в апатитах, поэтому присутствие других кальцийсодержащих фаз маловероятно, однако не исключает наличия небольшого количества других фосфорсодержащих фаз.

Таблица 2
Результаты расчета баланса зарядов ионов

Катионы		Анионы	
компонент	моль	компонент	моль
Ca ²⁺	1,79466	PO ₄ ³⁻	1,65531
Mg ²⁺	0,00446	F ⁻	0,17212
Fe ³⁺	0,02028	SO ₄ ²⁻	0,00250
Al ³⁺	0,09591	SiO ₃ ²⁻	0,03328
K ⁺	0,00068	без н.о.	0,02696
Na ⁺	0,00936	Cl ⁻	0,00451
Σ	1,92535	Σ (без н.о.)	1,86140
		Δ	0,06395
Δ = OH; в расчете на H ₂ O 0,031975 моль, или 0,58 мас. %			
		Варианты	
		вместо SiO ₃ ²⁻	
		SiO ₄ ⁴⁻	0,06656
		без н.о.	0,05392
		Σ (без н.о.)	1,88836
		Δ	0,03699
Δ = OH; в расчете на H ₂ O 0,01850 моль, или 0,33 мас. %			

Расчет количества предполагаемой фазы проводился в большинстве случаев по компоненту, присутствующему в недостатке, с учетом того, чтобы избыток или недостаток другого компонента был минимальным. Избыточное количество оставшихся компонентов использовалось далее для расчета других фаз. При снижении избыточного количества оставшихся компонентов до величин, не превышающих 0,5% в пересчете на оксид, расчеты завершались.

В рассматриваемом примере (табл. 3) количество основной фазы Ca₅(PO₄)₃F, рассчитанное по фтору, равно 0,17212 моль. Избыток оставшихся компонентов составляет: фосфора – 0,55177 – 0,17212 · 3 = 0,03541 моль, кальция – 0,89733 – 0,17212 · 5 = 0,03673 моль. Количество следующей фазы Ca₅(PO₄)₃OH, рассчитанное

по оставшемуся избытку кальция, составляет 0,03673 : 5 = 0,00735 моль. Фосфор остается в избытке в количестве 0,03541 – 0,03673 · 0,6 = 0,01337 моль. Далее рассчитывали содержание фаз возможных примесей: нефелина (Na, K)AlSiO₄, эгирина NaFe(SiO₃)₂, кварца, фосфата алюминия. Количество кварца приняли равным количеству нерастворимого остатка в расчете на SiO₂. Количество (Na, K)AlSiO₄, рассчитанное по сумме натрия и калия, составляет 0,01004 моль. При этом остаются в избытке алюминий и кремний: Al – в количестве 0,03197 – 0,01004 = 0,2193 моль, Si – в количестве 0,01664 – 0,00316 – 0,01004 = 0,00344 моль. По этому избытку кремния рассчитывали количество NaFe(SiO₃)₂ – 0,00344 : 2 = 0,00172 моль. Хотя все количество натрия было использовано при расчете содержания предыдущей фазы, его недостаток в расчете на оксид составляет незначительную величину – 0,05%. Избыток железа составляет 0,00676 – 0,00172 = 0,00504 моль. Содержание AlPO₄ рассчитывали по избытку фосфора, равному 0,01337 моль. Алюминий при этом находится в избытке в количестве 0,02193 – 0,01337 = 0,00856 моль. Содержание оставшихся компонентов составляет менее 0,5% в расчете на оксиды. Отклонение суммарного содержания фаз от суммы исходных компонентов составило около 2%, что является приемлемым для данного расчета.

Для идентификации и расчета содержания примесей, кроме данных химического и рентгенофазового анализов, дополнительно использовались литературные сведения, поскольку из-за малой интенсивности рефлексов примесей на рентгенограммах можно говорить только о вероятности присутствия отдельных фаз. Примеси, включающие компоненты в количестве менее ~0,5%, учитывались в расчете состава не всех образцов.

Таблица 3

Результаты расчета содержания фаз

Фаза	Содержание фазы			Избыток или недостаток (–) компонента		
	рассчитано по компоненту	моль	мас. %	компонент	моль	мас. % в расчете на оксид
Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	по F	0,17212	86,80	P Ca	0,03541 0,03673	–
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	по изб. Ca	0,00735	3,69	P	0,01337	–
(Na, K)AlSiO ₄	по Na и K	0,01004	1,44	Al Si	0,02193 0,00344	–
NaFe(SiO ₃) ₂	по изб. Si	0,00172	0,40	Na Fe	–0,00172 0,00504	–0,05 0,4
SiO ₂	по н.о.	0,00316	0,19	–	–	–
AlPO ₄	по изб. P	0,01337	1,63	Al	0,00856	0,44
<i>Итого</i>			94,15			

Полная расшифровка рентгенограмм (описание фаз) проводилась с использованием базы данных JCPDS International Centre for Diffraction Data.

На основании полученных данных по составу исходного фосфатного сырья (табл. 4) и рассчитанных материальных балансов был проведен анализ влияния различных видов фосфатного сырья на технологический процесс производства экстракционной фосфорной кислоты и комплексных минеральных удобрений (табл. 5).

Данные по основным технологическим показателям производства ЭФК при переходе на альтернативные виды фосфатного сырья [2, 3] позволили сделать следующие выводы:

– переход на альтернативные виды сырья приводит к существенному возрастанию количества пульпы, направляемой на стадию фильтрации (на 500–630 кг пульпы на 1 т фосфатного сырья или на 20–25 т в час), и увеличению нагрузки на фильтры; кроме того, при выполнении расчетов не учитывалось существенное ухудшение реологических и химико-технологических свойств образующихся на стадии экстракции суспензий (вязкость, текучесть, фильтруемость), обусловленных повышенным содержанием соединений магния и кремнефторидов натрия, образованием геля кремниевой кислоты, поэтому практические показатели процесса фильтрации при переходе на альтернативные виды сырья будут существенно ниже;

– возрастание количества циркуляционной пульпы, направляемой в экстрактор, при переходе на альтернативные виды сырья достигает 5 т на 1 т фосфатного сырья (или до 200 т в час), что с учетом среднего удельного веса пульпы, равного 1,5 т/м³, составляет 133 м³; таким образом, за счет увеличения количества циркуляционной пульпы полезный объем экстрактора снижается на 15%;

– существенное уменьшение в 1,5–2 раза количества выделяющихся в газовую фазу при разложении соединений фтора (с 21,07 до 9,72 кг на 1 т фосфатного сырья) вызывает снижение количества выделяемого на стадии абсорбционной очистки фтора и, как следствие, уменьшение количества получаемых в виде товарной продукции фторосолей.

Кроме того, недостаток фтора приводит к дебалансу соотношения F : SiO₂ в экстракционной пульпе, возрастанию количества свободной (несвязанной) кремниевой кислоты и дополнительному ухудшению процесса фильтрации и упарки (в виде отложений на трубопроводах, газоходах и греющих поверхностях);

– снижение концентрации продукционной кислоты с 32 до 25–27%, а также возрастание массы испаряющейся воды служит причиной возрастания энергозатрат при последующей упарке и переработке продукционной кислоты в производстве комплексных удобрений на основе фосфатов аммония.

Таблица 4

Фазовый состав исследуемых природных фосфатов

Фосфатное сырье	Основные фазы	Фазы примесей
Апатиты		
Кировский апатит	Фторапатит, гидроксоapatит (фторгидроксоapatит)	Нефелин, эгирин, оксид кремния, фосфат алюминия, полевые шпаты, сфен
Ковдорский апатит	Фторапатит, гидроксоapatит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит)	Доломит, кальцит, оксид кремния, силикаты и гидроксосиликаты магния, флюорит
Фосфориты		
Алжирский фосфорит	Фторапатит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит)	Кальцит, доломит, гипс, флюорит, алюмосиликаты натрия-калия, оксид кремния, полевые шпаты, глауконит
Марокканский фосфорит	Фторапатит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит), кварц	Гипс, кальцит, доломит, флюорит, силикаты кальция
Тунисский фосфорит	Фторапатит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит)	Кальцит, доломит, оксид кремния, флюорит, алюмосиликаты натрия-калия, глауконит, эгирин, полевые шпаты, силикаты кальция
Иорданский фосфорит	Фторапатит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит), кварц	Кальцит, гипс, флюорит, эгирин, силикаты кальция
Сирийский фосфорит	Фторапатит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит), кварц	Кальцит, доломит, гипс, флюорит, силикаты магния и кальция

Таблица 5

Данные по мощности производства ЭФК при переходе на альтернативные виды фосфатного сырья

Вид фосфатного сырья	Расход фосфатного сырья (натура) на 1 т производственной кислоты (на 100% P ₂ O ₅), т/т	Снижение мощности по производственной кислоте (на 100% P ₂ O ₅) при переработке 1 т фосфатного сырья, %	Производительность цеха ЦФК (при одинаковом расходе фосфатного сырья) в пересчете на тыс. т P ₂ O ₅ , т/год	Расход фосфатного сырья (по данным ЦЗЛ ГХЗ), т/ч	Относительное снижение производительности при максимально зафиксированных нагрузках по фосфатному сырью, %	Производительность цеха ЦФК (типовая технологическая нитка) в пересчете на тыс. т P ₂ O ₅ , т/год
Цех фосфорной кислоты 1-й очереди ОАО «Гомельский химический завод»						
Кировский апатит	2,645	100	110 000	46	0	110 000
Ковдорский апатит	2,914 (+0,269)	90,78 (-9,22)	99 858	40	-13,04	86 833
Сирийский фосфорит	3,520 (+0,875)	75,16 (-24,84)	82 676	31*	-33,33	55 716
Тунисский фосфорит	3,852 (+1,207)	68,67 (-31,33)	75 537	31**	-33,33	50 905
Алжирский фосфорит	3,922 (+1,277)	67,45 (-32,55)	74 195	31**	-33,33	50 001
Иорданский фосфорит	3,383 (+0,738)	78,2 (-21,8)	86 020	31**	-33,33	57 970
Кировский апатит (50%) + сирийский фосфорит (50%)	3,14 (+0,495)	84,24 (-15,76)	92 664	39	-15,21	78 562
Кировский апатит (80%) + сирийский фосфорит (20%)	2,952 (+0,307)	89,61 (-10,39)	98 571	39	-15,21	83 571
Кировский апатит (70%) + ковдорский апатит (30%)	2,874 (+0,229)	92,06 (-7,94)	101 266	40	-13,04	88 057
Ковдорский апатит (80%) + алжирский фосфорит (20%)	3,096 (+0,451)	85,46 (-14,54)	94 006	40	-13,04	81 744
Кировский апатит (50%) + алжирский фосфорит (50%)	3,327 (+0,682)	79,5 (-20,5)	87 450	40	-13,04	76 043
Ковдорский апатит (70%) + Сирия 70/30	3,070 (+0,425)	86,16 (-13,84)	94 776	39	-15,21	80 354
Ковдорский апатит (40%) + Марокко 40/60	2,971 (+0,326)	89,03 (-10,97)	97 933	42	-8,7	89 417
Цех фосфорной кислоты 2-й очереди ОАО «Гомельский химический завод»						
Кировский апатит	2,645	100	86 087	36	0	86 087
Сирийский фосфорит	3,520 (+0,875)	75,16 (-24,84)	64 703	24	-33,33	43 135
Марокканский фосфорит	3,095 (+0,45)	85,48 (-14,52)	73 587	36	0	73 587

* При переходе с кировского апатита на сирийский фосфорит, по данным обследования ЦЗЛ ГХЗ, падение подачи (расхода) по сырью за счет высокого содержания CO₂ (3,25%) составило 33,33%.

** Расход фосфоритов из Туниса, Алжира и Иордании принимается аналогичным расходу по сирийскому фосфориту, так как данные источники фосфатного сырья характеризуются повышенным содержанием CO₂ (от 2,08 до 6,32%).

Присутствие в альтернативных видах фосфатного сырья карбонатов в составе карбонатапатитов, фторгидрокарбонатапатитов, доломита, кальцита приводит к выделению на стадии разложения значительного количества углекислого газа (от 26 до 39 кг CO₂ на 1 т фосфатного сырья или до 1,04–1,56 т в час), след-

ствием чего является обильное пенообразование в экстракторе. В связи с обильным пенообразованием за счет выделения углекислого газа при использовании альтернативных видов фосфатного сырья практический объем реакционной массы в экстракторе (пульпы) должен быть снижен на 25–40%, поскольку существующий в

цехе ЦФК-1 экстрактор не обеспечит требуемой производительности, либо необходима реконструкция цеха с монтажом нового экстрактора требуемого объема и фильтра с большей поверхностью фильтрации;

– расчетное уменьшение мощности по продукционной кислоте составило от 8,66 до 27,21% (в зависимости от вида альтернативного сырья), при этом норма расхода фосфатного сырья возросла с 2,804 (для Кировского апатита) до 3,07–3,852 т/т, что в свою очередь приводит к значительному снижению количества получаемой ЭФК до 20–30 тыс. т P_2O_5 в расчете на одну типовую технологическую нитку.

Заключение. Сравнительный анализ и расчет технологических показателей производства ЭФК при переходе на альтернативные виды фосфатного сырья на основе расчета данных гипсового числа (Г) и значений выхода фосфогипса (ФГ) на 1 т P_2O_5 в продукционной фосфорной кислоте подтвердили

снижение мощности по продукционной кислоте до 25% даже в случае наличия экстрактора необходимого объема (с учетом процесса пенообразования) и обеспечения необходимой площади (производительности) фильтрации.

Литература

1. Смирнов, Ю. М. К вопросу модернизации производства хибинского апатитового концентрата / Ю. М. Смирнов // Хим. пром-сть. – 2001. – № 9. – С. 12–15.
2. Дыбина, П. В. Расчеты по технологии неорганических веществ / П. В. Дыбина, А. С. Соловьева, Ю. И. Вишняк. – М.: Высш. шк., 1967. – 524 с.
3. Позин, М. Е. Расчеты по технологии неорганических веществ / М. Е. Позин; под ред. проф. М. Е. Позина. – Л.: Химия, 1977. – 496 с.

Поступила 20.02.2013

УДК 667.628.117

Л. С. Ещенко, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
Л. Ю. Малицкая, научный сотрудник (БГТУ);
Г. М. Жук, младший научный сотрудник (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ТЕРМООБРАБОТКИ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

Изучены процесс и состав продуктов термообработки гальваношламов, отличающихся качественным и количественным составом хромофоропределяющих компонентов, в зависимости от условий термообработки. Установлено, что при термообработке гальваношламов в зависимости от содержания кислорода в газовой среде и хромофоропределяющих соединений возможно образование ряда фаз переменного состава в виде твердых растворов кислорода в различных модификациях оксида железа – магнетит Fe_3O_4 , маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Показано, что на стадии термообработки шламов кристаллические структуры твердых тел со строго определенным расположением атомов сохраняют стехиометрию лишь при определенном парциальном давлении кислорода, которое является функцией температуры. Образование ферритных продуктов определяет цвет пигмента-наполнителя и содержание водорастворимых веществ.

Process and composition of heat treatment products of galvanic slimes which have different qualitative and quantitative composition of chromophore determining components are studied depending on the heat treatment conditions. It is established that the heat treatment of the galvanic slimes under different oxygen concentrations in the gas phase and chromophore determining compounds leads to the formation of a number of phases of variable composition in form of oxygen solid solution in different modifications of iron oxide – magnetite Fe_3O_4 , maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. It is shown that crystal structures of solids with well-defined arrangement of atoms retain stoichiometry only at a certain partial pressure of oxygen on the step of slime heat treatment. This pressure is a function of temperature. Formation of ferrite products determines the color of pigment-filler and content of water-soluble substances.

Введение. Одним из перспективных направлений переработки осадков гальванических производств является получение на их основе декоративных материалов для производства строительных материалов. Мировая потребность в минеральных пигментах и пигментах-наполнителях составляет 5,5–6,0 млн. т и с каждым годом стабильно увеличивается. Среди всех пигментов железоксидные по объемам потребления занимают 18–20% рынка. Поставка пигментов и пигментов-наполнителей в Республику Беларусь в настоящее время осуществляется в основном из России, Украины, Германии, Китая.

Ежегодно на машиностроительных, металлообрабатывающих и других предприятиях нашей страны образуются около 19 тыс. т шламов, которые характеризуются высоким содержанием железа, являющегося хромофором. Согласно [1, 2], цветовые характеристики железоксидных пигментных материалов, полученных на основе термообработанных шламов гальванических производств, определяются в основном содержанием оксидов железа в форме гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или магнетита Fe_3O_4 . Кроме того, в шламах присутствуют соединения хрома, никеля, меди, содержание которых зависит от состава сточных вод гальванических производств и находится на уровне

2–25 мас. %, что влияет на цветовой тон железоксидных пигментных материалов. При термообработке границы образования соединений $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – Fe_3O_4 чрезвычайно чувствительны к изменению температуры и парциального давления кислорода в газовой среде. Из данных [2] следует, что кристаллические структуры образующихся железосодержащих соединений со строго определенным расположением атомов сохраняют стехиометрию лишь при определенном парциальном давлении кислорода, которое является функцией температуры. Показано [3], что при химическом твердофазном взаимодействии оксидов железа с оксидами других металлов образуются фазы переменного состава или соединения, склонные к сильному разупорядочению, характеризующиеся высокой концентрацией неравновесных дефектов. В результате наличия атомных, электронных дефектов часть атомов или ионов покидают регулярные позиции в узлах решетки и переходят в новое положение, в результате чего возможно образование зародышей новой фазы. Отмечена [4] вероятность не только катионных замещений, но и изменение атомного состояния $\Sigma\text{Me}/\text{O}$ в кристаллических структурах. В связи с этим, в зависимости от состава гальваношламов и условий их термообработки, возможно образование ряда фаз переменного состава в виде

твердых растворов кислорода в различных модификациях оксида железа и шпинелей, отличающихся как химическим составом и структурой, так и цветовым тоном. Однако несмотря на многочисленность опубликованных данных сведения о влиянии газовой среды на фазовый состав продуктов термообработки гальваношламов практически отсутствуют.

Целью данной работы явилось изучение процесса и продуктов термообработки гальваношламов, отличающихся качественным и количественным составом хромофоропределяющих компонентов, в зависимости от условий термообработки.

Экспериментальная часть. Объектами исследования служили гальванические шламы, образующиеся на машиностроительных предприятиях Республики Беларусь, отличающиеся содержанием соединений железа, хрома, никеля, цинка, меди и кальция, химический состав которых в пересчете на оксиды металлов представлен в табл. 1. Исследуемые шламы, высушенные при 100°C, термообработывали в муфельной печи при температуре 850°C в течение 2 ч в открытых и плотно закрытых тиглях при прочих одинаковых условиях, в частности масса образца, диаметр и высота тигля. Фазовый состав полученных продуктов определяли с помощью рентгенофазового анализа, содержание основных компонентов – по стандартным методикам.

Обобщенные данные по изучению влияния условий термообработки шламов на фазовый состав и цвет образующихся продуктов приведены в табл. 2. Продукты после сушки и термообработки шламов при 850°C имеют насыщенный темно-коричневый или черно-коричневый цвет. Согласно результатам рентгенофазового анализа (рисунок), продукты термообработки, полученные как в открытых тиглях, так и закрытых, содержат хромофоропределяющие кристаллические фазы в виде магнетита и гематита. Так, железо-медьсодержащий шлам № 1, термообработанный при 850°C в открытом тигле, содержит магнетит. Согласно [4], магнетит имеет структурную формулу $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ и стати-

ческое распределение двух- и трехзарядных катионов в октаэдрических узлах решетки. Подобно другим кислородсодержащим фазам переменного состава сохраняет стехиометрию при определенном парциальном давлении кислорода. Наряду с магнетитом Fe_3O_4 характерно наличие кристаллической фазы, идентифицированной как CuO . Отсутствие в продуктах термообработки карбоната кальция, который, согласно рентгенофазовому анализу, присутствует в исходном шламе, свидетельствует о его разложении с выделением CO_2 в газовую фазу, что влечет уменьшение парциального давления кислорода над твердой фазой. При этом образуется CaO , который способен вступать в реакцию ферритизации с Fe_2O_3 с образованием ферритов типа $4CaO \cdot FeO \cdot Fe_2O_3$, которые совершенно не растворяют магнетит, однако магнетит способен растворять ферриты кальция. Как следует из экспериментальных данных, несмотря на высокое содержание соединений цинка в образце № 2, при его термообработке в открытом тигле идентифицируется только одна кристаллическая фаза – магнетит, а в закрытом тигле – три фазы: магнетит, карбонат кальция и оксид цинка. Наличие кристаллической фазы ZnO в образце может быть связано, во-первых, с малой растворимостью его в оксидах железа и способностью сохранять свой состав, во-вторых, возможностью образования в низкокислородной среде шпинельной фазы $Zn_xFe_{3-x}O_4$, значения межплоскостных расстояний которой мало отличаются от значений фазы ZnO .

Рентгенограмма железо-, никель-, хромсодержащего образца № 3, термообработанного при 850°C в открытом тигле, по набору межплоскостных расстояний соответствует $\alpha-Fe_2O_3$. Образование только гематита в данном случае может быть обусловлено высоким содержанием соединений железа и низким – соединений карбоната кальция (табл. 2), при разложении которого образуется меньший объем CO_2 . Известно [5], что ионы никеля, хрома оказывают стабилизирующее действие, отличаются способностью сохранять устойчиво кристаллическую решетку образующихся соединений шпинелевидного типа.

Таблица 1

Химический состав гальванических шламов

Номер шлама	Место образования шлама	Содержание основных компонентов в шламе, мас. %					
		Fe_2O_3	NiO	CuO	ZnO	Cr_2O_3	CaO
1	РУП ДП «Зенит» (Могилев)	50,79	0,52	26,44	8,93	2,19	6,27
2	ОАО «Белэлектромонтаж» (Минск)	41,53	–	–	34,69	4,81	14,34
3	ОАО «БЗАЛ» (Барановичи)	68,69	8,06	0,97	1,25	9,39	2,37

Примечание. Содержание компонентов в образцах, высушенных при 100°C.

Таблица 2

Влияние воздушной среды при термообработке шламов на цвет образующихся продуктов

Номер образца	Шлам	Условия термообработки					
		в открытых тиглях			в закрытых тиглях		
		Фазовый состав	Содержание водорастворимых веществ, мас. %	Цвет	Фазовый состав	Содержание водорастворимых веществ, мас. %	Цвет
1	Железо-, медь-содержащий	Fe ₃ O ₄ (магнетит), SiO ₂ , CuO	1,19	Темно-коричневый	Fe ₃ O ₄ (магнетит), CaCO ₃ , SiO ₂	0,94	Темно-коричневый
2	Железо-, цинк-, кальций-содержащий	Fe ₃ O ₄ (магнетит)	2,36	Темно-коричневый	Fe ₃ O ₄ (магнетит), CaCO ₃ , ZnO	1,35	Темно-коричневый
3	Железо-, никель-, хром-содержащий	α-Fe ₂ O ₃ (гематит), SiO ₂	5,34	Красно-коричневый	Fe ₃ O ₄ (магнетит), CaCO ₃	0,83	Черно-коричневый

Согласно данным [3], можно предположить, что при температуре 850°C в случае, когда термообработка протекает в открытом тигле, парциальное давление кислорода в окружающей среде может превысить равновесное, состояние системы неустойчиво и сопровождается переходом кислорода из газовой фазы в решетку твердой фазы. При этом атомы кислорода, адсорбированные на поверхности кристаллов, оттягивают недостающие им электроны от катионов и превращаются в ионы кислорода, достраивая кубическую решетку оксидов железа. Отмечено [4], что при некоторой предельной концентрации дефектов имеющиеся кристаллические структуры становятся нестабильными и разрушаются, что приводит к ослаблению энергии связи кислорода с металлами и растворению Fe₂O₃ в Fe₃O₄.

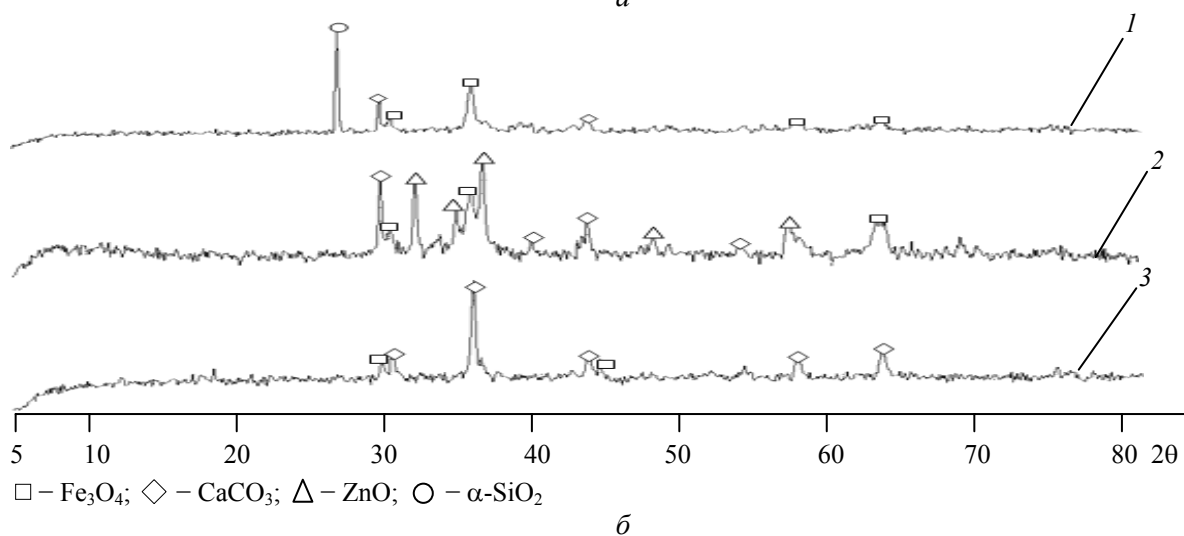
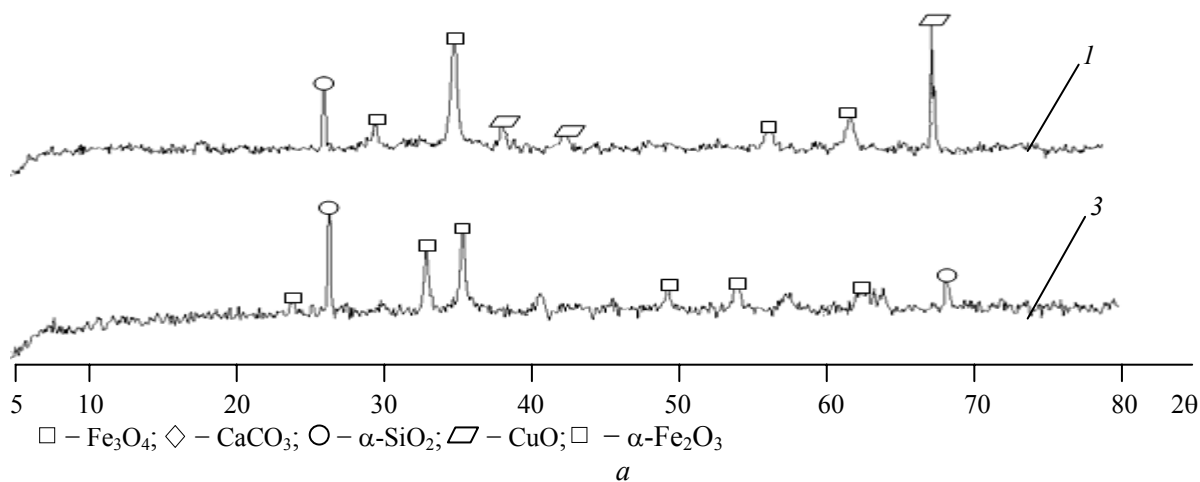
В продуктах термообработки, полученных в закрытых тиглях для всех исследуемых групп шламов, отмечается наличие пиков с межплоскостным расстоянием, характерным для магнетита Fe₃O₄ (рисунок). Кроме того, характерно наличие карбоната кальция CaCO₃, который не разлагается при заданных условиях термообработки. По-видимому, в замкнутом объеме при недостатке кислорода равновесное состояние системы также неустойчиво и сопровождается, как отмечают авторы [4], выравниванием химических потенциалов кислорода и удалением его из решетки оксида железа в газовую среду, с одновременным понижением степени окисления эквивалентного количества Fe³⁺ до Fe²⁺.

Различное содержание кислорода в газовой среде при термообработке шламов влияет не

только на химический, фазовый состав образующихся продуктов, но и на содержание в них водорастворимых веществ. Так, продукты, полученные в открытых тиглях, отличаются высоким содержанием водорастворимых веществ. Особенно это заметно для образцов № 2 и 3, в которых содержание соединений хрома в пересчете на Cr₂O₃ составляет 4,8 и 9,4 мас. % соответственно. Это, по-видимому, связано с окислением хрома (III) и образованием хроматов в процессе термообработки, что было показано ранее [6]. В газовой среде при недостатке кислорода процесс образования хроматов затормаживается, что следует из экспериментальных данных, представленных в табл. 2.

Согласно экспериментальным данным (табл. 2), термообработка при одной и той же температуре, но различном составе газовой среды над твердой фазой влияет как на фазовый, химический состав образующихся продуктов, так и на их цветовой тон. Так, формирование фазы гематита при термообработке железо-, никель-, хромсодержащего шлама в открытом тигле обуславливает красно-коричневый цвет продуктов термообработки. Недостаток кислорода в реакционной зоне при термообработке того же шлама приводит к образованию черно-коричневых продуктов, что, скорее всего, связано с содержанием в их составе соединений трехвалентного хрома, степень окисления которого в данных условиях низкая.

Заключение. Установлено, что хромофоропределяющими кристаллическими фазами в продуктах термообработки шлама при 850°C являются в зависимости от состава шламов магнетит или гематит.



Рентгенограммы образцов, полученных в различной воздушной среде:

a – в открытых тиглях; *б* – в закрытых тиглях:

1 – образец № 1; 2 – образец № 2; 3 – образец № 3 (табл. 2)

Показано, что увеличение содержания кислорода в газовой фазе приводит к интенсификации процесса окисления Cr (III) в Cr (VI), увеличению водорастворимых веществ за счет образования хроматов и получению продуктов термообработки черно-коричневого цвета.

Литература

1. Ещенко, Л. С. Исследование условий переработки железосодержащих шламов на коричневые пигменты / Л. С. Ещенко, В. Д. Кординов // ЖПХ. – 2000. – Т. 73, вып. 4. – С. 555–559.

2. Будиловскис, Д. Исследование процесса и продуктов термообработки шламов, полученных при очистке сточных вод с помощью ферроферригидрозоля / Д. Будиловскис, Л. С. Ещенко // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, вып. 9. – С. 1520–1524.

3. Ещенко, Л. С. Исследование условий и продуктов термической переработки гальваношламов в лабораторных и промышленных условиях / Л. С. Ещенко, Л. Ю. Малицкая, Г. М. Жук

// Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий: материалы 2-го Респ. научн.-техн. семинара, Минск, 19 сент. 2012 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2012. – С. 92–96.

4. Левин, Б. Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б. Е. Левин, Ю. Д. Третьяков, Л. М. Летюк. – М.: Металлургия, 1979. – 470 с.

5. Будиловскис, Д. Пигментные материалы на основе термообработанных железосодержащих шламов / Д. Будиловскис, Л. С. Ещенко, В. А. Салоников // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 4, вып. 3. – С. 391–395.

6. Кординов, В. Д. Разработка технологии пигментов и пигментов-наполнителей на основе железосодержащих отходов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / В. Д. Кординов; Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2001. – 238 л.

Поступила 27.02. 2013

УДК 66.012–52.063

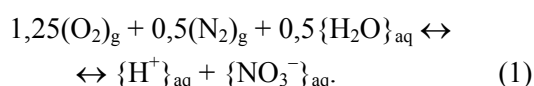
Г. Ф. Пинаев, доктор химических наук, профессор (БГТУ)

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ ЭКСЕРГИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В статье обращено внимание на тот факт, что существующие системы стандартных эксергий химических элементов не вполне корректны термодинамически, индикаторами чего служат отрицательные величины эксергий нитратов и некоторых других веществ. Причиной этого является взаимная неравновесность важнейших компонентов энвиронмента – кислорода и азота в атмосфере и воды в океане, обладающих термодинамической вероятностью химического взаимодействия по реакции фиксации азота кислородом в водной океанической среде с образованием азотной кислоты или нитрат-иона. В работе рассчитаны равновесные содержания и молярные эксергии O_2 и N_2 в атмосфере и концентрация иона NO_3^- в океанической воде, предназначенные для дальнейшего совершенствования систем стандартных эксергий химических элементов. Показано, что и атмосферный воздух, и O_2 в воздухе являются обладателями положительной эксергии, т. е. носителями работоспособности, и не должны считаться «даровыми ресурсами».

In the article paid attention to the fact that the existing systems of standard exergies for chemical elements are not quite correct thermodynamically, it indicated by negative values the exergies of and nitrate salts and some other substances. The reason is that the most important components of environment – both oxygen and nitrogen in the atmosphere, and water in the ocean – have thermodynamic probability of the chemical interaction upon the sequestration reaction of nitrogen with oxygen and with ocean water to form nitric acid or nitrate ion. In this work there were calculated and the equilibrium concentrations of both O_2 and N_2 in the atmosphere, and the equilibrium concentrations of NO_3^- -ion in the ocean water, and the standard molar exergies of O_2 and N_2 , intended for improvement the system of standard exergies for the chemical elements. The result obtained that and the air and O_2 in the air are the owners of the positive exergy, and they are carriers of workability, and the air and O_2 in the air should not be regarded as “gifts” resource.

Введение. К настоящему времени ведущими специалистами по системам стандартных эксергий химических элементов [1–4, 11] признано, что современная концепция эксергии не учитывает термодинамическую вероятность самопроизвольного протекания химического взаимодействия между компонентами атмосферы (азотом и кислородом) и водой в океане, согласно стехиометрическому уравнению реакции



Первым на возможность протекания реакции (1) в океане указал Силлен [12].

Попытки учесть реакцию (1) были приняты немецкими исследователями, обзор которых был сделан Арндтсом [13], однако предложения о пересмотре сложившейся системы стандартных эксергий элементов не последовало, так как это противоречит концепции эксергии, согласно которой существующая окружающая среда признается уровнем отсчета эксергий для каждого ее компонента независимо от того, находятся ли компоненты в состоянии термодинамического равновесия по отношению друг к другу или нет.

Арндтс обратил внимание, что при отсутствии состояния равновесия в окружающей среде (энвиронменте) компоненты могут производить работу и, следовательно, их эксергии

не равны нулю, что нарушает один из фундаментальных постулатов эксергетической концепции. Сказанное относится по крайней мере к элементам азоту и кислороду, эксергии которых в атмосфере – несмотря на возможность их участия в реакции (1) и наличие благодаря этому потенциала работоспособности относительно друг друга – принимаются равными нулю.

Поэтому последующий пересмотр стандартных эксергий для O_2 и N_2 , а затем и для остальных элементов, стандартные эксергии которых через цепочку взаимосвязей в схеме их расчета зависят от эксергий O_2 и N_2 , необходим по логике эксергетической парадигмы.

Для признания важности такого пересмотра («перестройки») необходимо некое международное согласие, достижение которого, можно полагать, является лишь вопросом времени.

Учитывая сказанное, задачей данной работы являются расчеты равновесия реакции (1) при различных рН и на этой основе пересмотр существующих величин стандартных эксергий O_2 и N_2 .

Планетарные данные. По аналогии с реакциями CO_2 в гидросфере реакцию (1) можно назвать реакцией секвестрации азота кислородом в морской воде, однако более обычными ее названиями являются реакция фиксации азота, или реакция нитрификации. Считается, что в реальных условиях при температурах ~ 300 К

протекания реакции (1) не наблюдается, и, следовательно, наше рассмотрение характеризует лишь термодинамическую вероятность прохождения реакции (1) при отсутствии протекания других возможных сопутствующих реакций.

К факторам, сопутствующим прохождению реакции (1), можно отнести воздействие возможных катализаторов и нейтрализацию иона H^+ щелочными компонентами океанической воды – растворенными в океанической воде карбонатами, бикарбонатами и гидроксидами кальция и магния, учитывая также баланс контактирующих с водной средой твердых карбонатов кальция и магния в составе донных отложений и рифов.

Протеканию реакции (1) препятствуют кинетические ограничения при низких температурах, а также процессы денитрификации в водной океанической среде при активном участии веществ со свойствами восстановителей NO_3^- -иона – углеводов, других органических веществ, фитопланктона и других микроорганизмов в океане.

Принимаем величины глобальных масс компартиментов энвиронмента, согласно [14]:

- 1) масса океана $m(oc.) = 1400 \cdot 10^{18}$ т;
- 2) масса атмосферы $m(atm.) = 5,3 \cdot 10^{18}$ т.

Основная часть. Расчет равновесий реакции (1). Состав океанической воды очень сложен [14], включает специи всех естественных нерадиоактивных и долгоживущих радиоактивных химических элементов и продуктов их распада и является результатом взаимодействия водного океанического слоя средней толщиной 3,8 км с минеральным тектонически подвижным ложем океана, характеризующимся практически непрерывными вулканическими выделениями газообразных и лавовых потоков веществ в океан.

Ввиду отсутствия компьютерной программы расчетов тотальных океанических равновесий для различных заданных условий взаимодействия океана с атмосферой и донными отложениями для выполнения указанных расчетов химические и фазовые взаимодействия в глобальной мега-системе атмосфера – океан моделируем энвиронментным микрореактором, в котором воссоздана замкнутая физико-химическая система из воздуха и океанической воды упрощенного химического состава, взятых в том же соотношении масс, как и соотношения приведенных выше глобальных масс атмосферы и океана, и вмещающих 1 кмоль воздуха и пропорциональное количество океанической воды, при стандартной температуре $T = 298,15$ К и при стандартном давлении $P = 101,325$ кПа.

Исходные данные для расчета равновесия реакции (1). Состав влажной атмосферы (мо-

лярные доли, %) [11]: $O_2 - 20,54$, $N_2 - 76,34$, $Ar - 0,92$, $CO_2 - 0,0335$, $H_2O - 2,17$.

Молярная масса сухой атмосферы [14] составляет 28,966 кг/кмоль, молярная масса влажной атмосферы –

$$28,966 \cdot (1 - 0,0217) + \\ + 18,015 \cdot 0,0217 = 28,73 \text{ кг/кмоль.}$$

Удельный объем океанической воды (m^3), контактирующий с 1 кмоль атмосферного воздуха

$$v = 28,73 \cdot 1400 \cdot 10^{18} / (1,023337 \times \\ \times 5,3 \cdot 10^{18}) = 7,416 \text{ м}^3/\text{кмоль.}$$

Термохимические характеристики реактантов реакции (1) [15]:

– стандартные энергии Гиббса образования реактантов реакции (1), кДж · моль⁻¹: $\Delta_f G^\circ(O_2, g, 298,15 \text{ K}) = 0$, $\Delta_f G^\circ(N_2, g, 298,15 \text{ K}) = 0$, $\Delta_f G^\circ(H^+, aq., 298,15 \text{ K}) = 0$, $\Delta_f G^\circ(OH^-, aq., 298,15 \text{ K}) = -157,224$, $\Delta_f G^\circ(H_2O, l, 298,15 \text{ K}) = -237,129$, $\Delta_f G^\circ(NO_3^-, aq., 298,15 \text{ K}) = -108,74$;

– коэффициенты активности реактантов реакции (1) в океанической воде при стандартной солености 35‰ [11, 15, 16]: $\gamma(H^+) = 0,723$, $\gamma(OH^-) = 0,625$, $\gamma(NO_3^-) = 0,62$, $\gamma(H_2O) = 0,98$.

Дополнительные характеристики океанической воды:

- 1) кислотность среды $pH = 8,12$;
- 2) средняя плотность $\rho = 1,023337 \text{ т/м}^3$;
- 3) концентрация нитрат-иона $C(NO_3^-) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ (или кмоль/м³) [14].

Варианты режимов протекания реакции (1). В расчетах равновесных состояний энвиронмента в зоне контакта атмосфера – океан рассмотрены следующие варианты режимов осуществления реакции (1):

вариант 1 – без дополнительных концентрационных ограничений;

вариант 2 – с заданным показателем кислотности среды $pH = 8,12$, согласно [11].

Расчеты равновесий реакции (1). Расчеты ведем относительно базиса 1 кмоль атмосферного воздуха на основе уравнения стехиометрического баланса энергий Гиббса реактантов реакции (1) [9, 10]:

$$-1,25 \cdot G(O_2) - 0,5 \cdot G(N_2) - 0,5 \cdot G(H_2O) + \\ + G(H^+) + G(NO_3^-) = 0, \quad (2)$$

где $G(O_2)$, $G(N_2)$, $G(H_2O)$, $G(H^+)$, $G(NO_3^-)$ – аналитические или численные величины химических потенциалов (парциальных молярных энергий Гиббса) специй O_2 и N_2 в атмосфере или специй H_2O , H^+ , NO_3^- в океане в состоянии равновесия реакции (1), полученные после подстановки вышеприведенных термодинамических констант в исходные выражения, кДж · моль⁻¹:

$$G(\text{O}_2) = \Delta_f G^\circ(\text{O}_2, \text{g}, 298,15 \text{ K}) + RT \cdot \ln N(\text{O}_2) = 0 + 2,4789 \cdot \ln((0,2054 - 1,25 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y)), \quad (3)$$

$$G(\text{N}_2) = \Delta_f G^\circ(\text{N}_2, \text{g}, 298,15 \text{ K}) + RT \cdot \ln N(\text{N}_2) = 0 + 2,4789 \cdot \ln((0,7634 - 0,5 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y)), \quad (4)$$

$$G(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298,15 \text{ K}) + RT \cdot \ln a(\text{H}_2\text{O}) = -237,129 + 2,4789 \cdot \ln 0,98 = -237,179, \quad (5)$$

$$G(\text{H}^+) = \Delta_f G^\circ(\text{H}^+, \text{aq.}, 298,15 \text{ K}) + RT \cdot \ln a(\text{H}^+) = 0 + 2,4789 \cdot \ln(y \cdot \gamma(\text{H}^+) / \nu + \exp_{10}(-\text{pH})) = 2,4789 \cdot ((\ln(y \cdot 0,723 / 7,416) + \exp_{10}(-8,12)) = -5,7709 + 2,4789 \cdot \ln(y + 7,7809 \cdot 10^{-8}), \quad (6)$$

$$G(\text{NO}_3^-) = \Delta_f G^\circ(\text{NO}_3^-, \text{aq.}, 298,15 \text{ K}) + RT \cdot \ln a(\text{NO}_3^-) = -108,74 + 2,478926 \cdot \ln(y \cdot \gamma(\text{NO}_3^-) / \nu) = -114,89189 + 2,478926 \cdot \ln y. \quad (7)$$

Результаты подстановки выражений (3)–(7) в (2):

$$-1,25 \cdot 2,4789 \cdot \ln((0,2054 - 1,25 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y)) - 0,5 \cdot 2,4789 \cdot \ln((0,7634 - 0,5 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y)) - 0,5 \cdot (-237,179) - 5,7709 + 2,4789 \cdot \ln(y + 7,781 \cdot 10^{-8}) - 114,8919 + 2,4789 \cdot \ln y = 0, \quad (8)$$

$$-1,25 \cdot \ln((0,2054 - 1,25 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y)) - 0,5 \cdot \ln((0,7634 - 0,5 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y)) + \ln(y + 7,781 \cdot 10^{-8}) + \ln y = 0,83637. \quad (9)$$

Преобразуем (9) в уравнение «закона действия масс для равновесий» (ЗДМ-Р):

$$y \cdot (y + 7,781 \cdot 10^{-8}) \cdot (1 - 1,75 \cdot y)^{1,75} / ((0,2054 - 1,25 \cdot y)^{1,25} \cdot (0,7634 - 0,5 \cdot y)^{0,5}) = 2,308, \quad (10)$$

где 2,308 – комбинированная константа равновесия реакции (1).

Для решения этого и последующих уравнений использована программа Maple 14.

1-й вариант протекания реакции (1). Как указано выше, в данном варианте отсутствуют какие-либо концентрационные ограничения и рабочим уравнением ЗДМ-Р является уравнение (10).

Результаты решения 1-го варианта. Равновесный мольный пробег реакции (1) $y(1) = 0,149455$ кмоль.

Равновесные мольно-долевые содержания N и молярные концентрации C специй:

– кислород:

$$N(\text{O}_2) = (0,2054 - 1,25 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y) = 0,0252 \text{ (2,52\%)}, \quad (11)$$

– азот:

$$N(\text{N}_2) = (0,7634 - 0,5 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y) = 0,9326 \text{ (93,26\%)}, \quad (12)$$

– нитрат-ион:

$$C(\text{NO}_3^-) = y / \nu = 0,02015302 \text{ M}. \quad (13)$$

Кислотность среды:

$$C(\text{H}^+) = (y + 0,7781 \cdot 10^{-7}) / \nu = 0,02015 \text{ M}, \quad (14)$$

$$\text{pH} = -\lg(C(\text{H}^+) \cdot \gamma(\text{H}^+)) = 1,8365. \quad (15)$$

Молярные эксергии:

– кислород:

$$W(\text{O}_2) = -RT \cdot \ln(N(\text{O}_2)) = 9,1284 \text{ кДж/моль}, \quad (16)$$

– азот:

$$W(\text{N}_2) = -RT \cdot \ln(N(\text{N}_2)) = 0,1325 \text{ кДж/моль}. \quad (17)$$

Как видим, при реализации 1-го варианта осуществления реакции фиксации азота, т. е. без концентрационных ограничений, что аналогично проведению реакции (1) при участии воздуха и дистиллированной воды, содержание кислорода в равновесной атмосфере должно уменьшиться до величины 2,52%, а содержание азота должно возрасти до 93,26%. Таким содержаниям кислорода и азота отвечают величины стандартных эксергий $W(\text{O}_2) = 9,1284$ кДж/моль и $W(\text{N}_2) = 0,13248$ кДж/моль, т. е. эксергия кислорода увеличилась, а эксергия азота уменьшилась по сравнению с принятыми в настоящее время величинами 3,95 и 0,692 кДж/моль соответственно [1–11].

В таком равновесном состоянии окружающей океанической вода превратится в раствор азотной кислоты с концентрацией 0,02015 кмоль/м³, а pH упадет до величины 1,8365.

Развитию такого катастрофического для биосферы Земли сценария в прошлом могло помешать взаимодействие HNO_3 с карбонатами кальция и магния (растворенными бикарбонатами, кристаллическими карбонатами в составе донных отложений и рифов), в результате чего pH морской воды достигло современного значения 8,12. Такой режим в океане можно назвать «буферным», что соответствует указанному выше 2-му варианту протекания реакции (1), к рассмотрению которого и переходим.

2-й вариант протекания реакции (1). Как указано выше, в данном варианте реакция (1) протекает при pH = 8,12. Этому случаю соответствует уравнение (18), полученное подстановкой $y = 0$ в выражение (6) для $C(\text{H}^+)$ и далее в уравнение (10):

$$7,781 \cdot 10^{-8} \cdot y \cdot (1 - 1,75 \cdot y)^{1,75} / ((0,2054 - 1,25 \cdot y)^{1,25} \cdot (0,7634 - 0,5 \cdot y)^{0,5}) = 2,308. \quad (18)$$

Результаты решения 2-го варианта. Равновесный мольный пробег реакции (1) по 2-му варианту процесса: $y(2) = 0,16431986$ кмоль.

Равновесные мольно-долевые содержания N и молярные концентрации C специй:

– кислород:

$$N(\text{O}_2) = (0,2054 - 1,25 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y) = 0,253 \cdot 10^{-6} \text{ (2,53} \cdot 10^{-5}\% \text{, 0,253 ppm)},$$

– азот:

$$N(N_2) = (0,7634 - 0,5 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y) = 0,9562 \text{ (95,62\%)},$$

– нитрат-ион:

$$C(NO_3^-) = y / \nu = 0,02216 \text{ М.}$$

Кислотность среды:

$$C(H^+) = (y + 0,7781 \cdot 10^{-7}) / \nu = 1,049 \cdot 10^{-8} \text{ М,}$$

$$pH = -\lg(C(H^+) \cdot \gamma(H^+)) = 8,12.$$

Молярные эксергии:

– кислород:

$$W(O_2) = -RT \cdot \ln(N(O_2)) = 37,66 \text{ кДж/моль,}$$

– азот:

$$W(N_2) = -RT \cdot \ln(N(N_2)) = 0,111 \text{ кДж/моль.}$$

Характеристики 2-го варианта равновесия реакции (1) аналогичны характеристикам 1-го варианта, но выражены более контрастно. Содержание O_2 в атмосфере падает до величины $2,53 \cdot 10^{-5}\%$, или 0,253 ppm, а содержание N_2 возрастает до 95,62%. Концентрация иона NO_3^- увеличивается до 0,02216 М, а $pH = 8,12$, т. е. сохраняется на заданном уровне, что свидетельствует о высокой точности полученного решения уравнения (18). Данному решению отвечают следующие найденные величины стандартных мольных эксергий компонентов атмосферы: $W(O_2) = 37,66$ кДж/моль, $W(N_2) = 0,111$ кДж/моль.

Из полученных результатов в качестве характеристик расчетной равновесной атмосферы в контакте с океаном принимаем характеристики 2-го варианта осуществления реакции (1). 1-й вариант отклоняем из-за найденной расчетом нереально высокой кислотности воды ($pH = 1,84$), которая в природных условиях нейтрализуется карбонатами.

Полученное достаточно высокое численное значение для мольной эксергии O_2 позволяет считать, что значительной мольной эксергией обладает и атмосферный воздух, в расчете которой не пренебрегаем и вкладом азота:

вклад O_2 :

$$w(O_2) = 0,2054 \cdot (37,66 + 2,4789 \cdot \ln 0,2054) = 6,9294 \text{ кДж/моль,}$$

вклад N_2 :

$$w(N_2) = 0,7634 \cdot (0,111 + 2,4789 \cdot \ln 0,7634) = -0,5582 \text{ кДж/моль.}$$

Молярная эксергия атмосферного воздуха

$$W(\text{air}) = 6,9294 - 0,5582 = 6,37 \text{ кДж/моль.}$$

Заключение. Выполнены расчеты равновесия реакции фиксации азота в океанической среде в присутствии кислорода при стандартных условиях – температуре 298,15 К, давлении 101,325 кПа и $pH = 8,12$, а именно:

1) равновесные мольно-долевые содержания N и молярные концентрации C специй:

– кислород:

$$N(O_2) = 0,2527 \cdot 10^{-6} \text{ (2,527} \cdot 10^{-5}\%, 0,253 \text{ ppm),}$$

– азот:

$$N(N_2) = 0,9562 \text{ (95,62\%)},$$

– нитрат-ион:

$$C(NO_3^-) = 0,02216 \text{ М;}$$

2) эксергии кислорода, азота и воздуха, кДж/моль: $W(O_2) = 37,66$, $W(N_2) = 0,111$, $W(\text{air}) = 6,37$.

Показано, что в равновесной атмосфере содержание O_2 должно быть очень малым – 0,253 ppm. Этот результат явно контрастирует с высоким и практически стационарным (по меркам человеческой жизни) содержанием кислорода в атмосфере Земли (≈ 21 мол. %) и малым содержанием нитрат-иона в океанической воде ($3 \cdot 10^{-5}$ М), что свидетельствует прежде всего о крайне неравновесном состоянии кислорода в атмосфере и объясняет наличие у кислорода значительной эксергии и в свободном состоянии, и в составе воздуха. Отсюда следует, что воздух не является «даровым» вещественным потоком.

Анализ механизма сохранения высокого содержания O_2 в атмосфере выходит за пределы данной статьи, но не вызывает сомнений большая роль процессов денитрации в океане и почве под действием органических восстановителей, образующихся за счет фотосинтеза из CO_2 под действием необратимого потока лучевой энергии Солнца и жизнедеятельности фитофлоры.

Литература

1. Szargut, J. Exergy Method. Technical and Ecological Applications / J. Szargut. – Boston: WIT PRESS: Southhampton, 2005.
2. Szargut, J. Chemical Exergies of the Elements / J. Szargut // Applied Chemistry. – 1989. – Vol. 32. – P. 269–286.
3. Szargut, J. International progress in second law analysis / J. Szargut // Energy. – 1980. – Vol. 5. – P. 709–718.
4. Szargut, J. Standard chemical exergy of some elements and their compounds based upon the concentration in the Earth's crust / J. Szargut // Bull. Polish Acad. Sci., Techn. Ser. – 1987. – Vol. 35. – P. 53–60.
5. Szargut, J. Exergy / J. Szargut, R. Petela. – Warsaw: WNT, 1965.

6. Evaluation of reference exergies for the elements / H. Kameyama [et al.] // *Appl. Energy*. – 1982. – Vol. 11. – P. 69–82.
7. Szargut, J. L'énergie utilisable des substances chimiques inorganiques / J. Szargut, K. Dziedziniwicz // *Entropie*. – 1971. – Vol. 40. – P. 14–23.
8. Szargut, J. Calculation of the standard chemical exergy of some elements and their compounds upon the sea water as a datum level substance / J. Szargut, D. R. Morris // *Bull. Pol. Acad. Sci., Techn. Ser.* – 1985. – Vol. 33. – P. 293–305.
9. Pinaev, G. F. Standard reference exergies of chemical elements in the oceanic reference medium. I. Consideration of modern hydrochemical data on the concentrations of elements in the oceanic medium and the deviation of their reactivity from the neutral one / G. F. Pinaev // *J. of Engineering Phys. and Thermophysics*. – 2006. – Vol. 79. – P. 1028–38.
10. Pinaev, G. F. Standard reference exergies of chemical elements in the oceanic reference medium. II. Estimation of the equilibrium of ecospecies in the oceanic medium / G. F. Pinaev // *J. of Engineering Phys. and Thermophysics*. – 2006. – Vol. 79. – P. 1039–49.
11. Rivero, R. Standard chemical exergy or elements updated / R. Rivero, M. Garfias // *Energy*. – 2006. – Vol. 31. – P. 3310–26.
12. Sillen, L. G. Regulation of O₂, N₂ and CO₂ in the atmosphere – thoughts of a laboratory chemist / L. G. Sillen // *Tellus*. – 1966. – Vol. 18, N 2. – P. 198–206.
13. Ahrendts, J. Reference states / J. Ahrendts // *Energy*. – 1980. – Vol. 5. – P. 667–77.
14. *Encyclopedia of Oceanic Sciences* / ed. K. K. Turekian // *Acad. Press Elsevier*. – 2001. – Vol. 1–6.
15. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1982. – Vol. 11, N 2.
16. Turner, D. R. *Marine Electrochemistry* / D. R. Turner, M. Whitfield. – New York: John Wiley & Sons Ltd, 1981.

Поступила 22.02.2013

УДК 546.62+661.183.82

Е. В. Махрова, ассистент (БГТУ); **Л. С. Ещенко**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ СО СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Установлено влияние условий получения гидратированного оксида алюминия на его химический и фазовый состав, а именно значение pH реакционной среды. Определены значения pH реакционной среды, при которых возможно образование тригидроксидов и оксигидроксидов алюминия с различными кристаллическими структурами. Отмечены особенности формирования кристаллической структуры гидратированных оксидов алюминия по механизму «ориентированного наращивания».

The influence of conditions for obtaining a hydrated aluminium oxide on its chemical and phase composition namely the pH of reaction medium is established. The pH of the reaction medium in which aluminium trihydroxides and oxyhydroxides with various crystal structures can be formed is determined. Features of formation of the crystal structure of hydrated aluminium oxides on the mechanism of „oriented building” are pointed.

Введение. Благодаря разнообразию химических и физических свойств некоторые химические соединения являются «универсальными» для самых различных областей промышленности. Ярким представителем таких соединений считается гидратированный оксид алюминия. Он используется при очистке воды, в медицине, в качестве адъюванта при изготовлении вакцин, антипирена (подавителя горения) в пластиках и других материалах. Известно применение данного соединения в катализаторах, абсорбционной технике, как наполнителя электрореологических суспензий. В последнее время гидратированные оксиды алюминия представляют интерес в качестве слоистой матрицы для получения сложных соединений с комплексом свойств путем интеркаляции. Существует несколько различных модификаций гидратированных оксидов алюминия. В литературе [1] имеются сведения о трех модификациях тригидроксида алюминия $Al(OH)_3$ – гиббсит (гидрагиллит), байерит и нордстрандит и двух модификациях оксигидроксида алюминия $AlO(OH)$ – бемит и псевдобемит. Несмотря на одинаковый химический состав, данные модификации различаются своей структурой и, как следствие, имеют отличные свойства. Формирование определенного типа структуры зависит от условий получения. В литературе [2–4] описано много способов получения гидратированных оксидов алюминия различных модификаций и показаны особенности их образования и формирования на стадиях химического осаждения, старения и сушки. Однако эти данные разрознены и в некоторых случаях противоречивы, что связано, скорее всего, с переменным составом гидратированных оксидов алюминия, образующихся при химическом осаждении. В то же время состав и структура гидратированных оксидов алюминия определяют практическое

применение данных соединений. В связи с этим целью данной работы явилось получение гидратированных оксидов алюминия заданного состава и структуры как основы для получения интеркаляционных соединений.

Гидратированные оксиды алюминия получали непрерывным способом осаждения. В качестве исходных алюминийсодержащих реагентов использовали растворы алюмината натрия с соотношением $Na_2O : Al_2O_3$, равным 1,93, и растворы солей алюминия, в качестве осадителя – растворы азотной кислоты или щелочи. Варьируемыми параметрами при осаждении являлись значение pH реакционной среды, концентрация реагентов и температура. Полученные осадки подвергали старению как при комнатной, так и при повышенной температуре, затем отфильтровывали на вакуум-филт্রে, отмывали и сушили до постоянной массы при температуре 70°C. Содержание воды определяли гравиметрическим методом, Al_2O_3 – комплексометрическим, фазовый состав – с помощью дифрактометра 08 Advance фирмы Bruker AXS (Германия).

Основная часть. Условия получения и состав осадков приведены в таблице. При взаимодействии алюминийсодержащего реагента с осадителем образуются осадки гидратированного оксида алюминия, отличающиеся фазовым составом и мольным соотношением $Al_2O_3 : H_2O$. Как показали экспериментальные данные, тип и форма осадков гидратированных оксидов алюминия зависят от условий химического осаждения. При осаждении из раствора алюмината натрия образуется осадок, который отстаивается и характеризуется высоким значением коэффициента фильтрации, при осаждении из раствора соли алюминия формируется гелеобразный осадок, который практически не отстаивается.

Условия получения гидратированных оксидов алюминия и результаты их исследования

Номер образца	Условия синтеза					Результаты исследования			
	Алюминий-содержащий реагент	Осадитель	Температура осаждения, °С	рН	Температура старения, °С	Содержание, мас. %		Фазовый состав	Молярное соотношение $Al_2O_3 : H_2O$
						Al_2O_3	H_2O		
1	Раствор $NaAlO_2$ с соотношением $Na_2O : Al_2O_3 = 1,93$	HNO_3 35 мас. %	20	8,0–8,5	100	75,4	24,6	Псевдобемит $AlO(OH)$	1 : 1,8
2			20	10,0–10,5	20	62,8	37,1	Байерит $Al(OH)_3$	1 : 3,3
3			20	12,0–12,5	20	65,4	34,5	Гиббсит $Al(OH)_3$	1 : 3,0
4			80	12,0–12,5	–	78,8	21,2	Бемит $AlO(OH)$	1 : 1,5
5	Раствор $Al(NO_3)_3$ с концентрацией 1 М	NH_4OH 25 мас. %	20	8,0–8,5	100	74,3	25,7	Псевдобемит $AlO(OH)$	1 : 1,9
6			20	10,0–10,5	20	62,4	37,8	Байерит $Al(OH)_3$	1 : 3,4
7		NaOH 1 М	20	12,0–12,5	20	65,9	34,1	Гиббсит $Al(OH)_3$	1 : 2,9
8			80	12,0–12,5	–	77,2	22,9	Бемит $AlO(OH)$	1 : 1,7

Как отмечают авторы [5], образование осадков при химическом осаждении из растворов солей поливалентных металлов осуществляется следующим образом: в начале взаимодействия происходит образование мономера, в котором катион алюминия является координационно ненасыщенным. Увеличение координационного числа алюминия происходит при взаимодействии мономеров, в результате чего образуются димеры, но даже в составе димеров оба катиона алюминия являются координационно ненасыщенными. Данное обстоятельство является движущей силой для дальнейшего объединения димеров в более сложные структуры, что приводит к образованию неорганического полимера.

Такие процессы протекают при зарождении твердой фазы как в кислой, так и в щелочной среде. Однако в зависимости от условий осаждения гидратированного оксида алюминия, образующиеся мономеры отличаются взаимным расположением катионов алюминия и ОН-групп, что приводит к образованию различных по строению полимеров. Образовавшиеся полимеры разориентированы в реакционном пространстве, и в связи с этим осадок является рентгеноаморфным. Исключением являются осадки, полученные осаждением при значении рН реакционной среды 12,0–12,5 из нагретых до 80°C растворов (образцы № 4 и 8). На рентгенограмме данных образцов (рис. 1, кривая 4) присутствуют дифракционные максимумы, указывающие на наличие кристаллической фазы, которая соответствует оксигидроксиду алюминия

со структурой бемита. Образование кристаллической фазы на стадии осаждения обусловлено тем, что при повышении температуры процессы гидролитической кристаллизации, рекристаллизации протекают более интенсивно.

Формирование фазового состава других осадков происходит на стадии старения. В соответствии с экспериментальными данными главным параметром, влияющим на фазовый состав продуктов, является значение рН осаждения. Согласно рентгенографическим исследованиям, фазовый состав образцов, которые получены осаждением при значении рН реакционной среды 10,0–10,5, соответствует гидратированному оксиду алюминия со структурой байерита (рис. 1, кривая 2). Образцы № 3 и 7 идентифицированы как гидратированные оксиды алюминия со структурой гиббсита (рис. 1, кривая 3). Следует отметить, что гидратированные оксиды алюминия со структурой байерита и гиббсита кристаллизуются в результате старения при температуре 20°C. При значении рН 8,0–8,5 и старении при температуре 100°C образуется осадок, фазовый состав которого отвечает оксигидроксиду алюминия. Рентгенограмма для образцов № 1 и 5 (рис. 1, кривая 1) не имеет ярко выраженных рефлексов, они являются нечеткими и размытыми, что указывает на слабую окристаллизованность полученных соединений. По результатам рентгенографических исследований установлено, что дифракционные максимумы на данной рентгенограмме характерны для соединения $AlO(OH)$ со структурой псевдобемита.

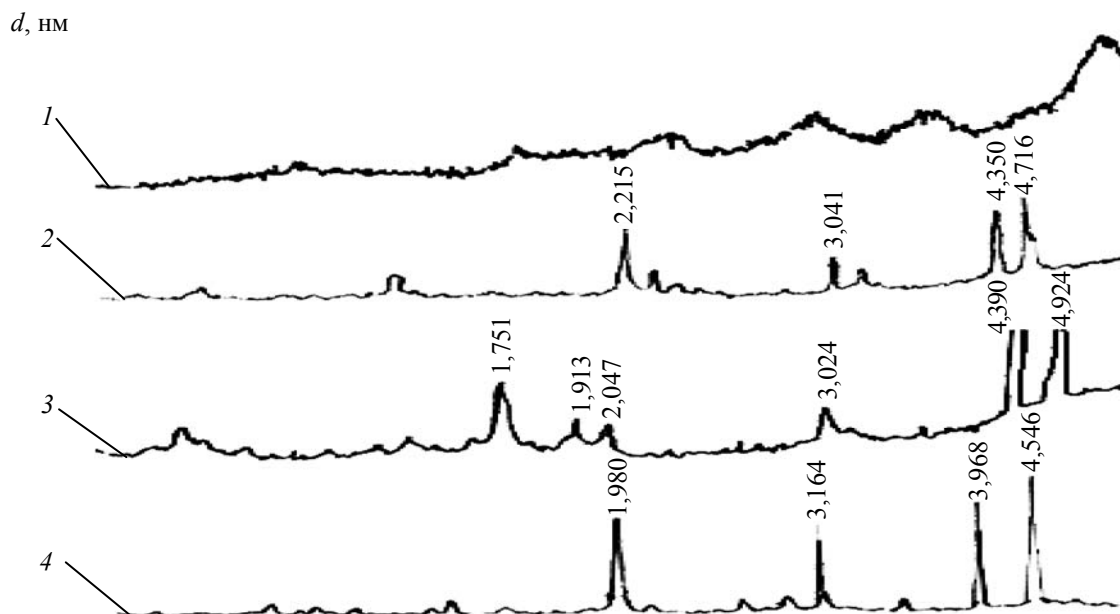


Рис. 1. Рентгенограммы образцов гидратированного оксида алюминия:
1 – образцы № 1 и 5; 2 – образцы № 2 и 6; 3 – образцы № 3 и 7; 4 – образцы № 4 и 8

Как отмечают авторы [6], процесс кристаллизации гидратированного оксида алюминия происходит на стадии старения по механизму «ориентированного наращивания». Согласно данному механизму, полимеры гидратированного оксида алюминия под действием водородных сил объединяются в первичные частицы. Сближение полимеров способствует вытеснению воды из пространства между ними, что приводит к их упорядочению. Полимеры при этом частично дегидратируются и распадаются. Кристаллизация становится возможной после достижения некоторой степени обезвоживания, и она происходит в пределах объема отдельных первичных частиц за счет продуктов распада полимерной структуры, а не путем растворения одних частиц и переноса кристаллообразующего вещества через маточный раствор к другим. После достижения в осадках «критической» степени упорядочения становится возможным образование и рост кристаллов. Это происходит за счет того, что на краях первичных частиц присутствуют Al-OH-группы, которые способны присоединять другие первичные частицы к определенной грани растущего кристалла. Согласно [7], при кристаллизации оксигидроксидов алюминия между полимерами присутствуют инертные анионы кислорода, из-за чего снижается способность к вытеснению молекул воды из пространства между сближающимися полимерами. Поэтому оксигидроксиды алюминия содержат в межслоевом пространстве значительно большее количество молекул воды по сравнению с тригидроксидами. Как показано в [8],

псевдобемит и бемит состоят из одинаковых пакетов, но отличаются величиной межслоевого расстояния и, как следствие, количеством межслоевой воды. Поэтому рентгенограмма псевдобемита (рис. 1, кривая 1) по сравнению с рентгенограммой бемита (рис. 1, кривая 4) имеет ряд особенностей: уширение линий, перераспределение интенсивности пиков, смещение первого максимума в сторону меньших углов. Молекулы межслоевой воды образуют водородную связь с кислородом OH-групп, координированных катионом, и поэтому отщепление данных молекул воды может происходить вплоть до начала удаления структурных OH-групп. Это подтверждается результатами термических исследований (рис. 2). Ход кривых потери массы для образцов со структурой оксигидроксида отличен от хода кривых потери массы образцами, химический и фазовый состав которых отвечает тригидроксидам алюминия. Так, для образцов № 5 и 8 потеря массы в интервале температур 70–300°C составляет 10,1 и 7,9 мас. % соответственно. Большая потеря массы образцами оксигидроксидов алюминия до 300°C, вероятно, обусловлена присутствием молекул адсорбированной и межслоевой воды, о чем упоминалось выше. При повышении температуры термообработки выше 300°C наблюдается резкий скачок потери массы для всех образцов. Это связано с отщеплением структурных OH-групп. Потеря массы образцами № 5 и 8 в температурном интервале 300–800°C составляет 15,6 и 15,1 мас. %, что соответствует теоретическому содержанию воды в составе оксигидроксида (15,0 мас. %).

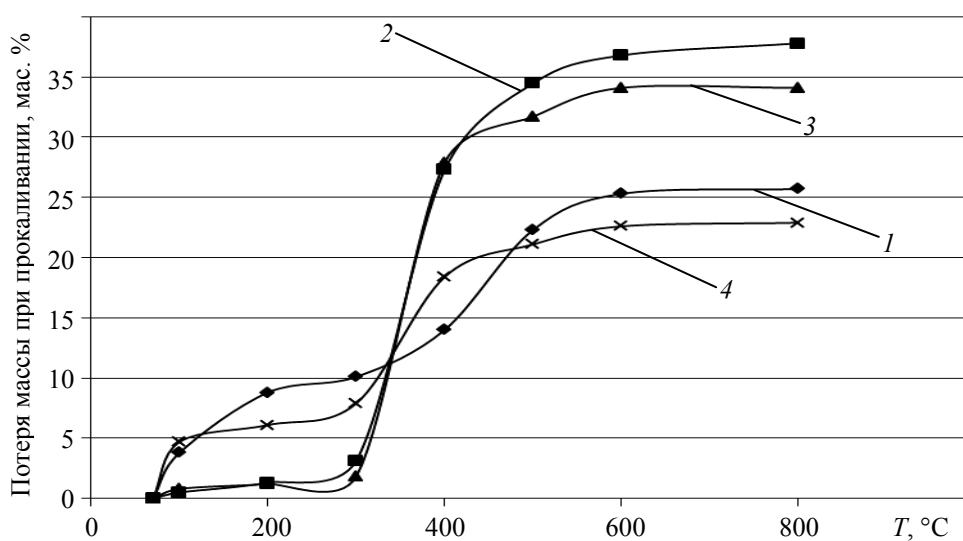


Рис. 2. Кривые потери массы гидратированными оксидами алюминия:

1–4 – кривые потери массы образцами № 5–8 соответственно

Молекулы адсорбированной воды, скорее всего, удаляются при температуре до 100°C. Потеря массы образцами № 4 и 8 до 100°C составляет 3,8 и 4,7 мас. % соответственно. Таким образом, в образцах оксигидроксидов № 4 и 8 содержится соответственно 6,3 и 3,2 мас. % межслоевой воды. Образцы № 6 и 7 при температуре до 300°C теряют 3,0 и 1,9 мас. % соответственно. Общая потеря массы образцами № 6 и 7 составляет 37,8 и 34,1 мас. % соответственно, что указывает на незначительное содержание «неструктурной» воды.

Заключение. Показано, что основным параметром, влияющим на фазовый и химический состав гидратированных оксидов алюминия, является значение pH реакционной среды и условия старения. Установлены значения pH реакционной среды, при которых возможно образование тригидроксидов и оксигидроксидов алюминия с различными кристаллическими структурами. Отмечены особенности формирования кристаллической структуры гидратированных оксидов алюминия по механизму «ориентированного наращивания».

Литература

1. Чалый, В. П. Гидроокиси металлов / В. П. Чалый. – Киев: Навук. думка, 1972. – 153 с.
2. Исупов, В. П. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия / В. П. Исупов //

Журнал структурной химии. – 1999. – № 5. – С. 832–848.

3. Павлова-Веревкина, О. Б. Синтез высокодисперсного золя бемита гидролизом метилцеллозольвата алюминия / О. Б. Павлова-Веревкина, Е. Д. Политова, В. В. Назаров // Коллоидный журнал. – 2000. – № 4. – С. 515–518.

4. Конаков, Е. В. Структура золь моногидроксида алюминия в форме псевдобемита / Е. В. Конаков, Л. Б. Прохорова, О. М. Меркушев // Коллоидный журнал. – 1987. – № 4. – С. 769–772.

5. Чукин, Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакции / Г. Д. Чукин. – М.: Принта, 2012. – 288 с.

6. Дзисько, В. А. Формирование гидроокиси алюминия при старении / В. А. Дзисько, А. С. Иванова, Г. П. Вишнякова // Кинетика и катализ. – 1976. – № 2. – С. 483–490.

7. Буянов, Р. А. Разработка теории кристаллизации малорастворимых гидроокисей металлов и научных основ приготовления катализаторов из веществ этого класса / Р. А. Буянов, О. П. Криворучко // Кинетика и катализ. – 1976. – № 3. – С. 765–775.

8. Бедик, Н. А. Структурно-реологические свойства электро-чувствительных суспензий на основе высокодисперсных гидратированных оксидов алюминия и хрома: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Н. А. Бедик. – Минск, 2012. – 26 с.

Поступила 27.02.2013

УДК 546.185:[544.77.022.822+544.77.022.823]

А. И. Сумич, ассистент (БГТУ); **Л. С. Ещенко**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

СОСТАВ ФОСФАТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЖИДКОГО СТЕКЛА С РАСТВОРАМИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Исследован химический и фазовый состав продуктов, образующихся при взаимодействии жидкого стекла с 20–80%-ной H_3PO_4 . Показано, что продукты синтеза состоят из гидратированной кремнийсодержащей и фосфорсодержащей фаз. Кремнийсодержащая фаза представляет смесь рентгеноаморфного кремнегеля и силикатов натрия нестехиометрического состава, фосфорсодержащая фаза – гидрофосфат натрия состава $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. Установлено, что данная кристаллическая фаза образуется независимо от способа смешения и концентрации кислоты. Высказано предположение, что причиной образования кислой соли ортофосфорной кислоты даже при большом избытке жидкого стекла является замещение протонов H^+ силанольных $\equiv Si-OH$ -групп кремниевых кислот на катионы Na^+ и образование силикатов натрия, которые играют роль соединительного мостика между соседними глобулами образующегося гидрогеля.

The chemical and phase composition of products formed by interaction of liquid glass with 20–80% H_3PO_4 is investigated. It is shown that the products of the synthesis include hydrated silicon and phosphorus containing phases. The silicon containing phase is a mixture of amorphous silica gel and nonstoichiometric sodium silicates. The phosphorus containing phase is sodium hydrophosphate $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. It is established that the crystalline phase is formed irrespective of a mixing method and acid concentration. It is suggested that the cause of formation of acid salt of phosphoric acid even at a large excess of water glass is replacement of protons H^+ of silanol $\equiv Si-OH$ -groups of silicic acid by cations of Na^+ and formation of sodium silicates which act as a connecting bridge between adjacent globules of the formed hydrogel.

Введение. В настоящее время во всем мире особую актуальность в области получения моющих средств приобретают методы, основанные на смешении химически активных по отношению друг к другу реагентов – нейтрализующих веществ с жидкими протонсодержащими реагентами [1–3]. Данные методы менее энергозатратны в отличие от способа, предусматривающего сушку суспензии моющего средства в кипящем слое, и позволяют на стадии смешения синтезировать необходимые компоненты моющих средств, в частности поверхностно-активные, комплексообразующие вещества. Это исключает необходимость ввода данных компонентов в состав моющих средств в виде индивидуальных соединений и позволяет снизить себестоимость продукта. В качестве нейтрализующих веществ применяют карбонаты и силикаты щелочных металлов, а протонсодержащих реагентов – органические и неорганические кислоты. Среди большого разнообразия данных реагентов особый интерес представляют жидкое стекло и ортофосфорная кислота, поскольку продукты их взаимодействия в сочетании с поверхностно-активными веществами, как отмечено в ряде работ [4–6], обладают высокой моющей способностью. Ввиду ограниченности данных по исследованию физико-химических превращений, протекающих при смешении данных реагентов, целью работы явилось исследование состава продуктов, в частности фосфатов натрия, образующихся

при взаимодействии жидкого стекла с раствором H_3PO_4 .

Основная часть. В качестве исходных реагентов использовали термическую ортофосфорную кислоту и техническое жидкое стекло с молярным соотношением $SiO_2 : Na_2O$, равным 3 (массовое содержание SiO_2 – 31,1%, Na_2O – 10,6%, $pH = 10$). Продукты синтеза получали несколькими путями:

1) к жидкому стеклу при постоянном перемешивании приливали раствор ортофосфорной кислоты – прямое смешение;

2) к раствору ортофосфорной кислоты добавляли жидкое стекло – обратное смешение;

3) одновременно подавали реагенты в реакционный сосуд, контролируя при этом их расход.

Изменение pH среды фиксировали с помощью pH -метра HANNA HI 221. Варьируемыми параметрами явились концентрация ортофосфорной кислоты и молярное соотношение между реагентами в пересчете на $Na_2O : P_2O_5$. Синтез осуществляли при комнатной температуре.

Состав продуктов отверждения рассчитывали на основании материального баланса процесса получения, фазовый состав идентифицировали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия).

При смешении жидкого стекла с раствором ортофосфорной кислоты протекают фазовые и коллоидно-химические превращения, связанные с образованием пересыщенного раствора

фосфатов натрия и их кристаллизацией, полимеризацией кремниевых кислот, которая обуславливает появление золя и переход его в гель. Установлено, что в случае прямого смешения реагентов физико-химические превращения протекают при неизменном значении pH, равном 10,8–10,9. Это, вероятно, связано со способностью золя поликремниевых кислот образовывать буферные системы [7]. Отверждение и образование порошкообразных продуктов происходит при молярных соотношениях реагентов в пересчете на $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$, составляющих (5–7) : 1, и содержании H_3PO_4 в растворе 20–80 мас. %.

При обратном смешении реагентов значение pH постепенно повышается до 3,0–3,5, после чего наблюдается скачок (рис. 1), который, возможно, связан с образованием однозамещенного фосфата натрия. При этом система коагулирует в гель. Порошкообразный продукт образуется в результате достижения молярного соотношения реагентов в пересчете на $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$, равного (1,0–2,5) : 1,0.

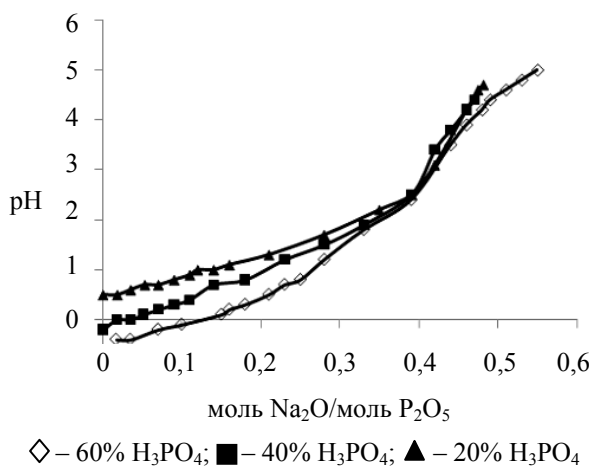


Рис. 1. Зависимость значений pH среды от молярного соотношения $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ при обратном смешении

В случае одновременной подачи реагентов форма конечного продукта зависит от соотношения исходных реагентов, которое задается путем регулирования их расхода. Установлено, что образование золя, геля и отверждение системы происходит при молярных соотношениях $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$, соответствующих как прямому, так и обратному смешению.

Продукты синтеза представляют собой влажный порошок брутто-формулы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot z\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $x = 2,5\text{--}7,25$, $y = 7,5\text{--}21,7$, $n = 45,0\text{--}188,9$ при прямом и $x = 1,33\text{--}2,5$, $y = 4,0\text{--}7,5$, $n = 30,0\text{--}218,3$ при обратном смешении. В состав этих продуктов входят гидратированные кремнийсодержащая и фосфорсодержащая фазы, соотношение между которыми зависит от условий получения. Гид-

ратированной кремнийсодержащей фазой является рентгеноаморфный кремнегель, представляющий собой пористую матрицу с диаметром пор 15–75 мкм (рис. 2). Возможно также наличие некоторого количества силикатов натрия нестехиометрического состава, образующихся в результате неполного гидролиза жидкого стекла.

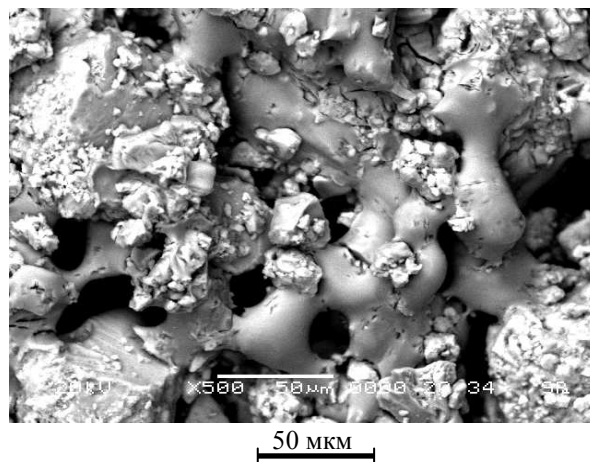


Рис. 2. Микрофотография порошкообразного продукта, полученного при взаимодействии H_3PO_4 с жидким стеклом

Установлено, что независимо от способа смешения и соотношения исходных реагентов образуется кислая соль ортофосфорной кислоты состава $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3). Рентгенограммы продуктов отверждения, полученных как при молярном соотношении $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 3$, так и при $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 6$, идентичны. Как следует из электронно-микроскопических исследований (рис. 2), кристаллическая фаза додекагидрата гидрофосфата натрия формируется на пористой матрице кремнегеля в виде агрегатов частиц неправильной формы размером 20–50 мкм.

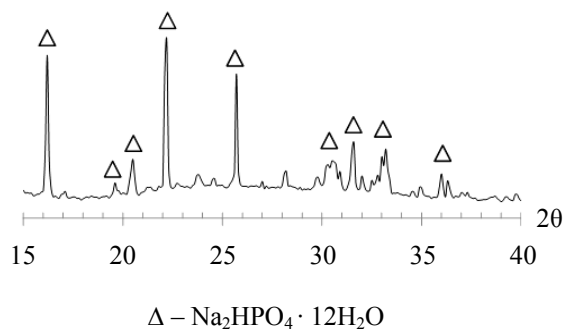
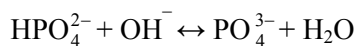


Рис. 3. Рентгенограмма продуктов отверждения, полученных при смешении жидкого стекла с H_3PO_4

Особый интерес вызывает образование кислой соли ортофосфорной кислоты (гидрофосфата натрия) независимо от способа смешения и соотношений исходных реагентов.

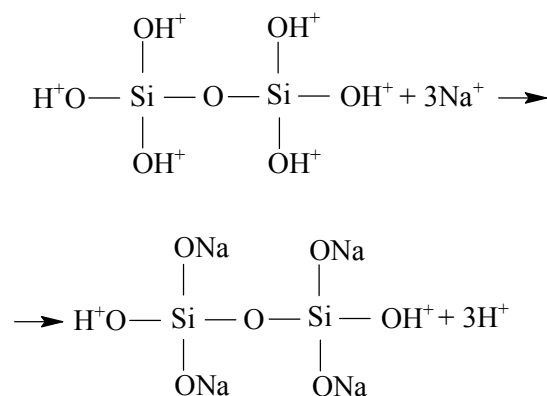
Известно [8], что в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ возможно существование ряда фосфатов натрия следующего состава: Na_3PO_4 , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2HPO_4 , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 0,25\text{NaOH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{NaH}_2\text{PO}_4$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2$. Как следует из фазовой диаграммы [8], кристаллизация соли с разной степенью замещенности протонов H^+ на Na^+ зависит от молярного соотношения $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$, а число молей кристаллогидратной воды – от общего содержания воды в системе. Анализируя фазовые равновесия в данной системе, можно сделать вывод, что образование средней соли ортофосфорной кислоты возможно при молярных соотношениях $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 \geq 2,5$, т. е. при большом избытке щелочи, когда равновесие



смещено вправо. В связи с этим производство ортофосфата натрия осуществляют в две стадии: вначале ортофосфорную кислоту нейтрализуют карбонатом натрия до гидрофосфата натрия, после чего – раствором NaOH . При этом избыток щелочи составляет 10–12% [9].

В то же время, как показали результаты исследований продуктов отверждения, даже при соотношениях реагентов в пересчете на $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$, равных 6–7, в системе жидкое стекло – $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется двухзамещенная натриевая соль ортофосфорной кислоты. Объяснить данный факт можно исходя из вторичных коллоидно-химических превращений, протекающих при взаимодействии электролита (раствора фосфатов натрия) и полимеров, в частности димеров кремниевой кислоты. Согласно [10], жидкое стекло состоит из частичек золя поликремниевых кислот (трехмерные структуры), цепочек силиката натрия (одномерные структуры) и раствора щелочи NaOH . При добавлении раствора ортофосфорной кислоты к жидкому стеклу происходит нейтрализация NaOH с образованием соли соответствующей кислоты

и образование олигомеров, в том числе и димеров кремниевой кислоты. Наряду с диссоциацией соли натрия отмечается неполная диссоциация кремниевой кислоты. В результате протекания ионного обмена протоны силанольных групп $-\text{Si}=\text{O}-\text{H}$ частично замещаются на катионы Na^+ по следующей схеме:



При этом образуется димер силиката натрия, который играет роль соединительного мостика между соседними глобулами формирующегося геля. Можно полагать, что чем больше соотношение жидкого стекла к ортофосфорной кислоте в системе, тем выше содержание образующихся силикатов натрия. Вследствие этого стехиометрическое соотношение между Na_2O и P_2O_5 , необходимое для образования ортофосфата натрия, не достигается и в системе кристаллизуется гидрофосфат натрия. О протекании подобных явлений отмечено также в [11], однако авторы рассматривают уменьшение концентрации Na^+ в жидкой фазе с точки зрения сорбции их активным гидрогелем.

Образование кристаллогидрата гидрофосфата натрия с числом молей кристаллогидратной воды, равным 12, связано с высоким содержанием в системе воды. Как показали расчеты, представленные в таблице, продукты отверждения, полученные при смешении жидкого стекла с 50–80%-ным раствором H_3PO_4 , содержат 55–60 мас. % воды, а при использовании более разбавленных растворов кислот (менее 50 мас. % H_3PO_4) – около 65–70 мас. %.

Содержание воды в продуктах взаимодействия жидкого стекла с H_3PO_4

Состав исходных реагентов, мас. %					Общее содержание воды* в продуктах отверждения, полученных при молярном соотношении $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 3$, мас. %
ортофосфорная кислота		жидкое стекло			
содержание H_3PO_4 в растворе	общее содержание H_2O в растворе (в том числе химически связанной)	содержание			
		Na_2O	SiO_2	H_2O	
80	42,1 (22,1)	10,6	31,1	58,3	56,3
50	63,8 (13,8)				59,3
20	85,6 (5,6)				68,0

* Рассчитано на основе материального баланса смешения исходных реагентов.

Содержание кремнийсодержащей фазы и додекагидрата гидрофосфата натрия в порошкообразных продуктах зависит от способа смешения. Так, при прямом смешении массовая доля кремнийсодержащей фазы в пересчете на SiO_2 составляет 25–30 мас. %, а $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 10–35 мас. %, в то время как при обратной подаче реагентов – 15–25 мас. % SiO_2 и 20–55 мас. % $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Состав продуктов взаимодействия жидкого стекла и ортофосфорной кислоты, полученных при одновременном смешении, зависит от молярного соотношения $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$, задаваемого расходом реагентов. Это позволяет регулировать соотношение между кремнийсодержащей фазой и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в широких пределах.

Заключение.

1. Исследованы физико-химические и коллоидные превращения, протекающие при взаимодействии жидкого стекла с 20–80%-ной H_3PO_4 . Установлены области молярных соотношений $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$, при которых происходит полное отверждение системы.

2. Показано, что продукты отверждения представляют собой рассыпчатый порошок, состоящий из пористой матрицы кремнегеля с диаметром пор 15–75 мкм, на поверхности которой расположены агрегаты частиц неправильной формы размером 20–50 мкм кристаллогидрата гидрофосфата натрия состава $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

3. Установлено, что образование двухзамещенной соли ортофосфорной кислоты независимо от способа смешения реагентов происходит в результате того, что молярное соотношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ в жидкой фазе, соответствующее образованию средней соли, не достигается. Это обусловлено замещением протонов H^+ силанольных $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -групп кремниевых кислот на катионы Na^+ и образованием силикатов натрия, которые играют роль соединительного мостика между соседними глобулами образующегося гидрогеля.

Литература

1. Verfahren zur Herstellung von Wash- oder Reinigungsmitteln: DE 102005005499 Deutschland, C 11 D 11/00 / A. Rene-Andres, S. Claudio, P. Fulvio, R. Wilfried, A. Frosinone, B. Luca,

D. Stefano, P. Vittorio, P. Ferentino; Henkel KGaA; заявл. 04.02.2005; опубл. 17.08.2006.

2. Detergent builder composition: US 20020155982 USA, C 11 D 3/02 / H. Bauer, J. Holz, G. Schimmel; Clariant GmbH; заявл. 14.11.2000; опубл. 24.10.2002.

3. Particulate laundry detergent compositions containing nonionic surfactant granules: US 6262010 C 11 D 17/00 / W. Emery, T. Instone, R. Kohlus, J. Langeveld, S. Liem; Unilever Home & Personal Care USA; заявл. 20.11.1999, опубл. 17.07.2001.

4. Моющее и чистящее средство: пат. 11807 Респ. Беларусь, МПК(2006) C 11D 7/02 / Л. С. Ещенко, Г. М. Жук, А. И. Сумич; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 20070987; заявл. 02.08.2007; опубл. 28.01.2009.

5. Сулейманова, С. В. Исследование моющих гелеобразующих систем / С. В. Сулейманова // Новые исследования в материаловедении и экологии: сб. науч. ст. / Петербург. гос. ун-т путей сообщ. – 2006. – Вып. 6. – С. 76.

6. Современные моющие средства на основе кремнегелей и утилизация отработанных моющих растворов / Е. И. Макарова [и др.] // Современные проблемы экологии: докл. Всерос. науч.-техн. конф., Тула, 18 апр. 2006 г.: в 2 кн. – Тула, 2006. – Кн. 2. – С. 26–28.

7. Айлер, Р. К. Химия кремнезема. В 2 ч. Ч. 1. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия / Р. К. Айлер; пер. с англ. Л. Т. Журавлева; под ред. В. П. Прянишникова. – М.: Мир, 1982. – 416 с.

8. Wendrow, B. The alkali orthophosphates. Phase equilibria in aqueous solutions / B. Wendrow, K. A. Kobe // Chemical Reviews. – 1954. – N 6. – P. 891–924.

9. Никандров, М. И. Разработка технологии концентрированных динарий- и тринатрий-фосфатов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / М. И. Никандров; РХТУ им. Д. И. Менделеева. – М., 2005. – 16 с.

10. Чукин, Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема / Г. Д. Чукин. – М.: Типография Паладин: ООО «Принта», 2005. – 172 с.

11. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / под ред. Б. Н. Ласкорина. – М.: Атомиздат, 1977. – 302 с.

Поступила 27.02.2013

УДК 666.227.3

Л. Ф. Папко, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**И. А. Левицкий**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);**М. В. Дяденко**, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ)**ВЫСОКОИНДЕКСНЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ОФТАЛЬМОЛОГИЧЕСКОЙ ОПТИКИ**

Представлены результаты разработки высокоиндексных стекол для изделий офтальмологической оптики на основе систем $\text{Li}_2\text{O} - \text{RO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. Показано, что образование комплексов $[\text{TiO}_{4/2}\text{O}]^{2-}\text{K}_2^+$ в стеклах системы $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ препятствует формированию хромофорных центров $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Ti}^{4+}$ и позволяет получить бесцветные стекла при содержании TiO_2 до 30%. Разработаны составы стекол с показателем преломления 1,65 и 1,70 при значениях плотности не более $2,91 \text{ г/см}^3$, что позволяет рекомендовать их для изготовления облегченных очковых линз с высокой оптической силой.

Results of development of high-index glasses for the products of ophthalmologic optics on the basis of the systems $\text{Li}_2\text{O} - \text{RO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ and $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ are presented. It is shown that formation of complexes $[\text{TiO}_{4/2}\text{O}]^{2-}\text{K}_2^+$ in glasses of the system $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ interferes with formation of the chromophore centers $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Ti}^{4+}$ and allows to receive colourless glasses at amount of TiO_2 to 30%. Compositions of glass with refractive index 1.65 and 1.70 at density no more than 2.91 g/cm^3 are developed. It allows to recommend them for production of the facilitated lenses with a high optical force.

Введение. В настоящее время на мировом рынке офтальмологической оптики представлены разнообразные типы очковых линз. Подбор подходящих линз для корректирующих очков людям, страдающим средней и высокой степенью близорукости или дальнозоркости (более 3–8 дптр), является сложной задачей. Толщина стандартных очковых линз увеличивается пропорционально росту их оптической силы, поэтому такие очки тяжелы, требуют массивной оправы, что создает дискомфорт для потребителя. Альтернативным вариантом является использование высокоиндексных стекол для очковых линз, которые позволяют увеличивать оптическую силу линзы, практически не изменяя ее толщину. Показатель преломления высокоиндексных стекол варьируется в интервале от 1,60 до 1,80. Изделия из таких стекол предлагает ряд зарубежных фирм [1].

Для повышения конкурентоспособности изделий очковой оптики отечественного производителя (ОАО «Завод «Оптик») требуется разработка оригинальных составов высокоиндексных оптических стекол. Помимо показателя преломления, который должен составлять не менее 1,60, высокоиндексные стекла должны иметь минимально возможное значение плотности, чтобы снизить вес очковой линзы. Важное значение имеют также технологические свойства стекол, в частности, необходимо исключить кристаллизацию в процессе формования изделий. Следует также учитывать, что при разработке оптических стекол с высоким показателем преломления широко используются дорогостоящие оксиды редкоземельных элементов.

Сложность разработки высокоиндексных стекол для очковой оптики заключается в том,

что компоненты, эффективно повышающие показатель преломления стекол, также увеличивают и их плотность. К таким компонентам относятся BaO , PbO , La_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 и ZrO_2 .

В соответствии с ГОСТ 3514-94 известны марки оптических стекол с показателем преломления n_e , составляющим 1,60–1,70. Это стекла марок ТК – тяжелые кроны, Ф – флинты, БФ – баритовые флинты, СТК – сверхтяжелые кроны.

Анализ свойств баритовых флинтов показывает, что они имеют плотность не менее $3,47 \text{ г/см}^3$, при этом с ростом показателя преломления плотность увеличивается.

Повышенное содержание оксида бария в составе тяжелых кронов обуславливает достаточно высокие показатели плотности при значениях показателя преломления, находящегося в пределах 1,555–1,665.

Для изготовления более тонких очковых линз используют флинтные стекла, имеющие более высокий показатель преломления, составляющий до 1,70 при плотности до $5,2 \text{ г/см}^3$.

Значения показателя преломления сверхтяжелых кронов (СТК) составляют не менее 1,65, однако плотность их не ниже $4,0 \text{ г/см}^3$ за счет введения таких компонентов, как ThO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 и CdO .

Основная часть. В работе [2] нами представлены результаты исследования стекол системы $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, где $\text{R}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$, Na_2O , $\text{RO} - \text{MgO}$, CaO , ZnO , SrO , BaO , при содержании 35–55%* SiO_2 , 30–45% RO . Установлено, что при соотношении оксидов магния, кальция, бария и цинка в составе опытных стекол,

* Здесь и далее по тексту приведено молярное содержание (мол. %).

составляющем 2 : 8 : 1 : 4, обеспечивается показатель преломления не менее 1,60 при плотности 2,79–3,10 г/см³. Эффективным является введение оксида титана в количестве до 4%, что позволяет повысить показатель преломления опытных стекол до значений 1,60 и выше. При использовании TiO₂ получены технологические стекла с показателем преломления не менее 1,605 при плотности, составляющей 2,8 г/см³. Следует отметить, что при повышении содержания TiO₂ свыше 5% в стеклах системы Na₂O – RO – B₂O₃ – SiO₂ появляется светло-желтый оттенок.

Введение ZrO₂ позволяет значительно повысить показатель преломления, однако с ростом его содержания также существенно увеличивается плотность. Это ограничивает возможность использования данного компонента. Рекомендуемая концентрация оксида циркония в составе опытных стекол составляет 2–4%.

Снижение плотности опытных стекол при показателе преломления 1,608–1,650 может быть достигнуто за счет введения в состав стекол системы R₂O – RO – B₂O₃ – SiO₂ оксида лития. Замена Na₂O на Li₂O обуславливает существенное уменьшение температуры варки до 1350°C, однако с ростом содержания оксида лития до 15% увеличивается кристаллизационная способность стекла, что проявляется в повышении значений верхней температуры кристаллизации [3]. В результате проведенных исследований разработан технологичный состав стекла с показателем преломления 1,608 и плотностью 2,64 г/см³, что сопоставимо с аналогичными показателями ведущих зарубежных фирм.

Это ставит задачу, направленную на получение стекол с показателем преломления не менее 1,65 при минимально возможных значениях плотности.

Разработка стекол с показателем преломления 1,65 и выше проводилась на основе системы Li₂O – RO – B₂O₃ – SiO₂ с добавками оксидов титана и циркония. Содержание оксида кремния составляет 35–45%, компонентов группы RO – от 30 до 35%, при этом использовался эффект положительного влияния совместного введения оксидов CaO, ZnO, BaO и MgO на технологические и физико-химические свойства.

Температура синтеза литийсодержащих стекол составляет (1350 ± 10)°C. Низкая температура варки стекол связана со способностью Li₂O понижать вязкость расплава.

Кристаллизационная способность опытных стекол возрастает с увеличением содержания Li₂O. При содержании Li₂O 10–15% это проявляется в расширении температурного интервала кристаллизации, росте значений верхней температуры кристаллизации до 1100–1150°C.

Кроме этого, в интервале температур 750–950°C отмечается глушение образцов, что может быть обусловлено развитием ликвационных процессов. Устойчивость стеклообразного состояния закономерно снижается при уменьшении содержания оксида кремния. Образцы стекол с более высоким содержанием SiO₂ и B₂O₃ характеризуются низкой кристаллизационной способностью, которая проявляется при градиентной термообработке образованием кристаллической пленки в интервале температур 700–950°C.

С ростом содержания Li₂O и B₂O₃ показатель преломления стекол закономерно повышается до значений 1,65–1,66 при плотности 2,8–3,0 г/см³. Следовательно, стекла системы Li₂O – RO – B₂O₃ – SiO₂ характеризуются достаточно низкой плотностью при показателе преломления порядка 1,65.

Технологические особенности синтеза литийсодержащих стекол состоят в следующем. При варке в газопламенной печи периодического действия в фарфоровых тиглях литийсодержащие стекла имеют выраженный желтый оттенок. Это обусловлено введением в состав стекол оксида титана в количестве до 8%. Варка этих же стекол в электрической печи в платиновом тигле устраняет окраску либо снижает ее степень до легкого желтого оттенка.

Следует отметить, что в ряде случаев очковые линзы из высокоиндексных стекол, предлагаемых зарубежными производителями, имеют цветной оттенок.

Появление окраски желтых оттенков в титансодержащих стеклах в соответствии с [4] связано с образованием железотитанатных комплексов Fe²⁺ – O – Ti⁴⁺ и Fe³⁺ – O – Ti⁴⁺, при этом наиболее интенсивное поглощение обусловлено хромофорным комплексом с ионом Fe²⁺. Такие комплексы образуются при наличии примесей оксида железа, которые вводятся в стекло с сырьевыми материалами, а также в процессе синтеза диффундируют из материала стекловаренного сосуда. Последнее обстоятельство исключается при варке в платиновых тиглях. На образование хромофорных комплексов влияют также окислительно-восстановительные условия синтеза, что связано с изменением соотношения Fe²⁺ : Fe³⁺. Окислительная газовая среда в печи, повышение окислительного потенциала шихты и стекломассы обеспечивают переход Fe²⁺ → Fe³⁺ и устранение либо ослабление нежелательной окраски.

Таким образом, на основе системы Li₂O – RO – B₂O₃ – SiO₂ с добавками TiO₂ получены стекла с показателем преломления 1,6523 и плотностью 2,92 г/см³. Однако повышение показателя преломления до значений 1,70 на

основе литийсодержащих стекол не достигнуто. Это связано с тем, что увеличение значений показателя преломления стекол системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{RO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ до 1,67–1,70 обеспечивается за счет повышения содержания Li_2O до 15%, TiO_2 до 10–12%. При этом возрастает склонность стекол к фазовому разделению – повышается верхняя температура кристаллизации, что может быть причиной кристаллизации стекла в процессе промышленной выработки. Кроме этого, рост содержания оксида титана в литийсодержащих стеклах приводит к появлению устойчивой окраски желто-коричневых тонов даже при варке стекол в электрической печи в платиновом тигле.

В связи с этим на последующем этапе работы проводился синтез стекол с показателем преломления 1,65–1,70 на основе системы $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ при содержании компонентов, %: $\text{TiO}_2 - 20-30$, $\text{K}_2\text{O} - 15-35$, $\text{SiO}_2 - 35-65$. Составы опытных стекол приведены на рис. 1.

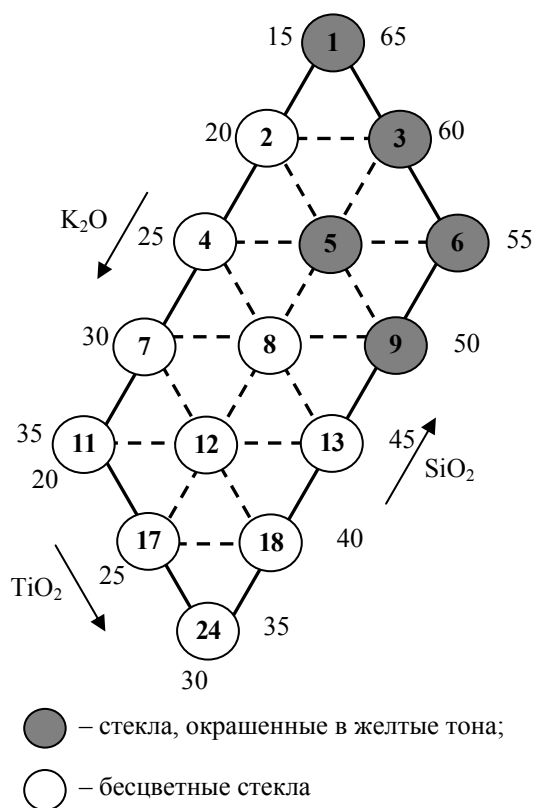


Рис. 1. Область составов стекол системы $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$

Синтез стекол выполнялся в электрической печи периодического действия в платиновых тиглях при максимальной температуре $(1400 \pm 10)^\circ\text{C}$. Особенностью синтеза данных стекол является создание окислительных условий варки за счет использования в качестве сырьевого материала нитрата калия.

Как отмечалось выше, окраска титансодержащих стекол обусловлена главным образом образованием хромофорных комплексов $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Ti}^{4+}$. При высоком окислительном потенциале шихты обеспечивается, во-первых, переход $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (комплексы $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Ti}^{4+}$ характеризуются низкой интенсивностью поглощения), во-вторых, Ti^{4+} не переходит в окрашивающую форму Ti^{3+} . В результате даже при содержании оксида титана, составляющем 20–30%, большинство образцов стекол системы $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ бесцветны. В желто-коричневые тона окрашены стекла с более низким содержанием K_2O , при этом соотношение $\text{K}_2\text{O} : \text{TiO}_2$ составляет менее 0,8.

Как показано в работе [4], возможность образования красящих комплексов зависит от основы стекла, в частности, от содержания оксидов группы R_2O и от вида данных оксидов. Так, при соотношении $\text{Na}_2\text{O} : \text{TiO}_2$ больше единицы образуются комплексы $[\text{TiO}_{4/2}\text{O}]^{2-}\text{Na}^+$, при этом разрушаются красящие комплексы $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Ti}^{4+}$. Это обуславливает уменьшение интенсивности окраски либо ее устранение.

С этих позиций можно объяснить устранение нежелательной окраски в стеклах с более высоким соотношением $\text{K}_2\text{O} : \text{TiO}_2$. Следует отметить принципиальную разницу во влиянии оксида титана на окраску стекол в литий- и калийсодержащих стеклах. Образование калийтитанатных комплексов $[\text{TiO}_{4/2}\text{O}]^{2-}\text{K}^+$ не вызывает сомнения, в то время как возможность образования таких комплексов с ионом лития не представляется возможным вследствие большой силы поля катиона лития.

Образование комплексов $[\text{TiO}_{4/2}\text{O}]^{2-}\text{K}_2^+$ оказывает влияние не только на окраску стекол. Благодаря образованию таких комплексов поддается склонность к фазовому разделению (ликвации, кристаллизации), характерному для титаносиликатных стекол.

По результатам градиентной термообработки в интервале температур $600-1100^\circ\text{C}$ установлено, что кристаллизационная способность стекол, содержащих 20–25% TiO_2 и 15–25% K_2O , проявляется в образовании кристаллической корки, при этом верхняя температура кристаллизации составляет 1080°C .

Результаты исследования плотности и показателя преломления опытных стекол приведены на рис. 2.

Повышение содержания оксида калия от 15 до 35%, вводимого взамен SiO_2 , обуславливает монотонное повышение показателя преломления на 0,020–0,025. Закономерно наибольший вклад в величину показателя преломления вносит TiO_2 , при этом значения данной величины в пределах 1,65–1,70 достигаются при содержании оксида титана 30–35%.

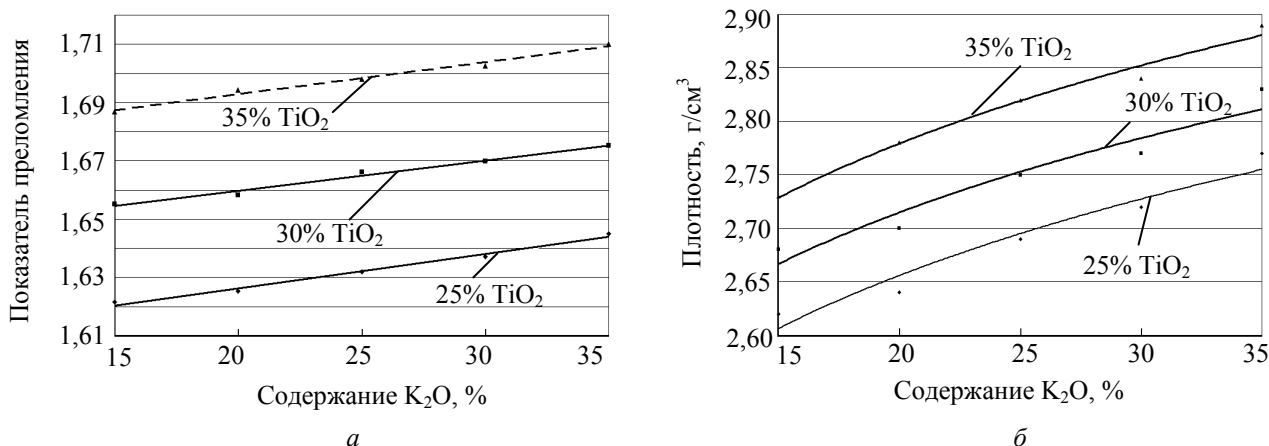


Рис. 2. Влияние K_2O и TiO_2 на показатель преломления (а) и плотность (б) опытных стекол

Опытные стекла характеризуются достаточно низкими показателями плотности, не превышающими $2,95 \text{ г/см}^3$ (рис. 2, б). По совокупности технологических и оптических свойств выделены стекла, включающие, %: SiO_2 – 45, TiO_2 – 20–30, K_2O – 25–35, показатель преломления которых составляет 1,6425–1,7002, плотность 2,69–2,89 г/см^3 , коэффициент дисперсии 31–35.

На рис. 3 представлены спектры пропускания стекол с различным содержанием TiO_2 , вводимого взамен K_2O при постоянном содержании SiO_2 , составляющем 45%.

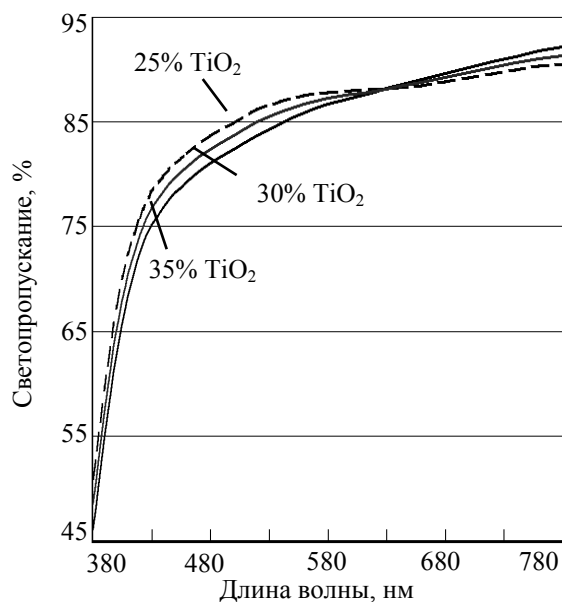


Рис. 3. Спектры пропускания стекол системы $K_2O - TiO_2 - SiO_2$

Край поглощения опытных стекол сдвигается в длинноволновую область с ростом содержания оксида титана. Для Ti^{4+} характерно поглощение высокой интенсивности в области 370 нм, что обуславливает резкое

снижение пропускания титансодержащих стекол в ультрафиолетовой части спектра. Это является положительным фактором, поскольку стекла для очковой оптики должны обеспечивать защиту глаз от ультрафиолетового излучения.

Заключение. Таким образом, разработаны составы стекол с показателем преломления 1,65 и 1,70 и плотностью 2,73 и 2,91 г/см^3 на основе систем $Li_2O - RO - B_2O_3 - SiO_2$ и $K_2O - TiO_2 - SiO_2$. По сочетанию оптических и технологических свойств стекла могут быть рекомендованы для изготовления облегченных очковых линз с высокой оптической силой. Их синтез следует проводить в электрической печи при высоком окислительном потенциале шихты и стекломассы в связи с возможностью появления окраски желто-коричневых тонов, обусловленной образованием хромофорных комплексов $Fe^{2+} - O - Ti^{4+}$.

Литература

- Хацевич, Т. Н. Медицинские оптические приборы: в 2 ч. Ч. 2. Очковая оптика / Т. Н. Хацевич. – Новосибирск: СГГА, 2002. – 241 с.
- Левицкий, И. А. Стекла для офтальмологической оптики / И. А. Левицкий, Л. Ф. Папко, М. В. Дяденко // Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–23 нояб. 2012 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2012. – Ч. 1. – С. 52–56.
- Левицкий, И. А. Высокоиндексные стекла для очковой оптики / И. А. Левицкий, Л. Ф. Папко, М. В. Дяденко // IV Междунар. конф. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, Москва, 24–25 окт. 2012 г. / Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева. – М., 2012. – Т. 1. – С. 220–221.
- Ходаковская, Р. Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов / Р. Я. Ходаковская. – М.: Химия, 1978. – 288 с.

Поступила 22.02.2013

УДК 666.151

И. М. Терещенко, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
А. П. Кравчук, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ);
В. В. Шут, студент (БГТУ)

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЛИСТОВЫХ СТЕКОЛ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ Al_2O_3

В настоящей работе представлены результаты исследований по разработке составов листовых стекол с пониженным содержанием Al_2O_3 . Изученные основные показатели кристаллизационных, физико-химических свойств, данные, полученные при расчете температурной зависимости по методу М. В. Охотина и технологических индексов, предложенных фирмой Emhart, позволили аргументировано осуществить выбор составов опытных стекол для получения флоат-стекла.

In this work we present results of research on the development of new formulations of sheets of glass with low Al_2O_3 . Study of the main indicators of the crystallization and properties, the data obtained in the calculation of the temperature dependence of the method M. Okhotin and technological indices proposed by "Emhart" provided arguments for selection of experimental glasses for float sheet glass.

Введение. В настоящее время термически полированное листовое стекло производится в Республике Беларусь на единственном предприятии – ОАО «Гомельстекло». На современной линии, введенной в эксплуатацию в мае 2010 г., достигнуты плановые показатели работы при производительности около 25 млн. $m^2/год$, освоены выпуск листового стекла номиналом 2–12 мм при марочности продукции – не менее 70% марки М1.

В Республике Беларусь ежегодно потребляется 14–15 млн. $m^2/год$ листового стекла и объемом экспорта листового стекла составляет примерно 10–11 млн. $m^2/год$, причем основными потребителями являются страны ближнего зарубежья (Россия, Украина, Прибалтика), испытывающие дефицит качественного листового стекла.

В 2013 г. на ОАО «Гомельстекло» планируется ввести в действие вторую флоат-линию, аналогичную по конструкции первой, мощностью около 780 т/сут по стекломассе. Данная продукция предназначена только для внешнего рынка, где сложилась благоприятная для ОАО «Гомельстекло» конъюнктура.

В связи с увеличением производственной мощности предприятия в 2 раза таким же образом в сравнении с нынешней ситуацией возрастет его потребность в сырье. В целом проблема обеспечения ОАО «Гомельстекло» основными сырьевыми материалами решена, за исключением полевого шпата, поставляемого Вишневогорским горно-обогатительным комбинатом (ГОК, РФ). Данный компонент шихты, хотя и относится к малотоннажным, является дефицитным сырьевым материалом, и поставки его на ОАО «Гомельстекло» по данным администрации ГОКа в ближайшие 2–3 года не могут быть существенно увеличены. Полевошпатовое сырье других поставщиков либо не удовлетворяет

техническим требованиям, либо проигрывает экономически.

Отсюда вытекает необходимость существенного снижения содержания Al_2O_3 в составе листового стекла, источником которого и является полевой шпат. При этом следует считаться со следующими последствиями: повышением склонности к кристаллизации, изменением физико-химических свойств стекла, а также характеристических температур, определяющих режим его варки и формования. Для нейтрализации последствий снижения содержания Al_2O_3 в листовом стекле требуется изменение концентрации других основных оксидов (SiO_2 , Na_2O , CaO), в первую очередь оксида магния, который положительно влияет на устойчивость к кристаллизации, повышает поверхностное натяжение и химическую устойчивость стекла [1].

Результаты исследований и их обсуждение. С учетом вышесказанного было спроектировано 15 составов опытных стекол, в которых снижение содержания Al_2O_3 компенсировалось путем увеличения MgO от 2,7 до 5,3 мас. % при одновременном варьировании концентрации оксидов SiO_2 , CaO , Na_2O .

Свойства синтезированных опытных стекол сопоставлялись с характеристиками стекла промышленного состава ОАО «Гомельстекло» (состав № 1), полученного в тех же условиях.

Проведенная сравнительная визуальная оценка образцов показала, что все стекла удовлетворительно провариваются при максимальной температуре 1520°C, непровар и свиль отсутствуют, в стеклах имеется незначительное количество газообразных включений в виде пузырей диаметром около 0,3–1,5 мм.

При определении свойств опытных стекол особое внимание уделялось кристаллизационной способности. Это обусловлено тем, что кристаллизация – явление крайне нежелательное

при производстве листового стекла. С опасностью кристаллизации следует считаться при студке сваренной стекломассы в выработочном бассейне и головных секциях флоат-ванны. Кристаллизация стекла приводит к массовому браку и не допускается стандартами, регламентирующими качество листового стекла.

Кристаллизационные свойства изучались методом градиентной кристаллизации в интервале температур 645–1100°C (выдержка 1 ч). При этом определялись температуры верхнего и нижнего предела кристаллизации, а также ширина безопасного интервала формования, соответствующая разности температуры начала формования ($T_{\lg\eta=2,5}$) и температуры верхнего предела кристаллизации ($T_{\text{ВПК}}$).

Проведенная оценка кристаллизационной способности (табл. 1) показывает, что наибольшим безопасным интервалом формования обладает состав № 5, за ним по мере уменьшения этого показателя следуют соответственно составы № 15, 2, 14, 1. При переходе к стеклам других составов происходит увеличение $T_{\text{ВПК}}$ вплоть до 1100°C и уменьшение безопасного интервала формования. Установлено, что замещение в со-

ставах стекол Al_2O_3 на MgO до содержания 0,6 мас. % Al_2O_3 не вызывает резкого ухудшения их кристаллизационной способности.

Таким образом, согласно оценке варочных и выработочных характеристик и результатам определения кристаллизационной способности, стекла составов № 2, 5, 14 и 15 являются наиболее пригодными для получения листового флоат-стекла, что обусловило их выбор для проведения дальнейших исследований.

Для определения температурной зависимости вязкости опытных стекол в интервале от 10^2 – 10^{13} Па·с использовали метод М. В. Охотина, а температуру, соответствующую вязкости 10 и 10^{14} Па·с, определяли с помощью уравнения Фулчера – Таммана [2]. Графическая зависимость вязкости опытных стекол от температуры приведена на рис. 1.

Анализ графических зависимостей $\lg\eta = f(T)$ опытных стекол (рис. 1) показывает, что их характер практически идентичен. Наибольшие отклонения наблюдаются лишь в низкотемпературной (500–600°C, рис. 1, а) и высокотемпературной (900–1480°C, рис. 1, в) области зависимости вязкости.

Таблица 1

Оценка кристаллизационной способности опытных стекол

Номер состава	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$T_{\text{ВПК}}, ^\circ\text{C}$	1015	965	–	1080	957	1055	1100	1100	1100	1100	1100	1057	1042	987	949	1073
$T_{\text{НПК}}, ^\circ\text{C}$	906	824	–	844	835	810	868	833	840	850	876	876	884	866	840	905
$\lg\eta = 2,5$	1110	1107	1103	1100	1111	1109	1107	1105	1108	1104	1102	1100	1105	1099	1093	1088
Безопасный интервал формования, $^\circ\text{C}$	95	142	–	20	154	54	7	5	8	4	2	43	63	112	144	15

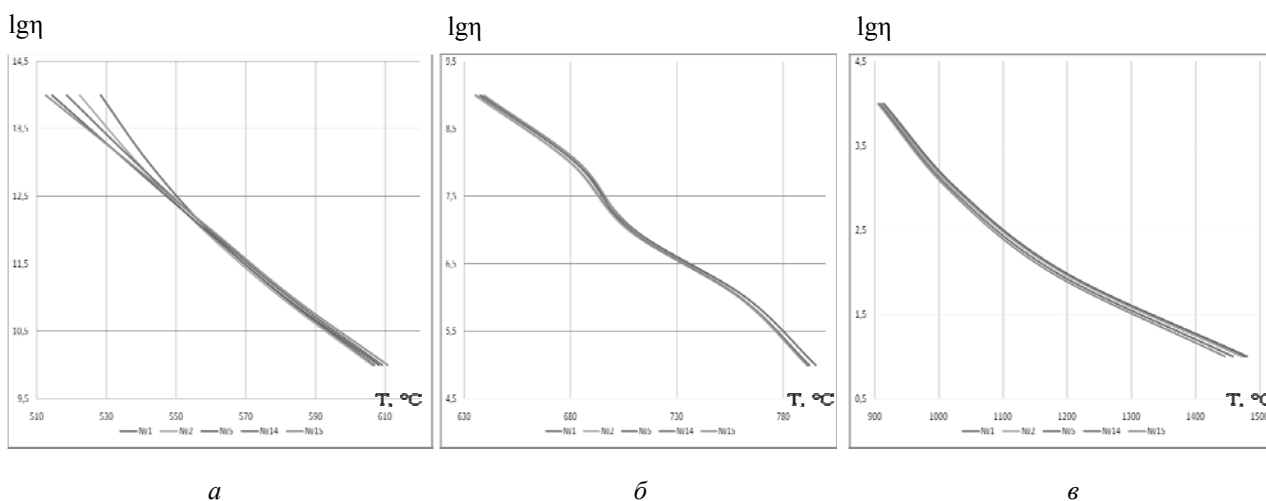


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости опытных стекол в области:
 а – низкотемпературной ($\lg\eta = 10$ – 14); б – среднетемпературной ($\lg\eta = 5$ – 9);
 в – высокотемпературной ($\lg\eta = 1$ – 4)

Таблица 2

Оценка кристаллизационной способности опытных стекол

Номер состава	Температура варки, °С	Температура формования, °С	Температура Литтлтона, °С	Верхняя температура отжига, °С	Температура стеклования, °С	Нижняя температура отжига, °С
1	1476	1110	729	559	554	535
2	1471	1107	728	558	552	531
5	1480	1111	731	559	552	525
14	1458	1099	729	560	553	528
15	1445	1093	730	560	553	525

На основании кривых вязкости определены значения характеристических температур, важных для технологического процесса производства листового стекла:

- условная температура варки, соответствующая $lg\eta = 10$;
- температура начала формования, отвечающая $lg\eta = 2,5$;
- температура Литтлтона, соответствующая $lg\eta = 6,6$;
- верхняя и нижняя температуры отжига;
- температура стеклования, отвечающая $lg\eta = 12,3$.

Согласно представленным в табл. 2 данным, снижение суммарного содержания SiO_2 и Al_2O_3 путем замещения их на оксиды CaO и MgO вызывает уменьшение температуры варки на $30^\circ C$, что позволит обеспечить экономию топлива при варке, температуры формования – на $17^\circ C$ и нижней температуры отжига – на $10^\circ C$. Остальные характеристические температуры изменяются мало.

Для оценки выработочных характеристик стекол критериями их технологической эффективности часто служат так называемые «технологические индексы», предложенные фирмой Emhart:

- 1) относительная скорость формования (RMS , %). При значениях $RMS > 100\%$ рассматриваемое стекло считается пригодным для формования;
- 2) индекс обрабатываемости WR , °С, определяет температурный интервал формообразования;
- 3) относительная длина стекла WRI , °С, определяет температурный интервал фиксации

формы. Для большинства промышленных составов стекол $WRI > 170^\circ C$;

4) индекс кристаллизации стекла DI , °С. При значениях $DI > 0$ можно не считаться с вероятностью кристаллизации стекла в процессе выработки. При $DI < 0$ следует считаться с возможностью кристаллизации стекла в процессе формования.

По результатам расчета (табл. 3) видно, что все пять составов пригодны для высокопроизводительного формования ($RMS > 108\%$), имеют достаточно широкий интервал рабочего состояния (WR изменяется от 364 до $381^\circ C$) и малую склонность к кристаллизации в процессе выработки ($DI > 0$ изменяется от $4,6$ до $9,4^\circ C$).

Из приведенных данных следует, что:

- изменение химического состава листового стекла (снижение содержания Al_2O_3 за счет других оксидов) незначительно уменьшает относительную скорость формования изделий. Наибольшую скорость формования имеет состав стекла № 1, в котором содержание Al_2O_3 и SiO_2 максимально;
- все изучаемые составы имеют достаточно широкий интервал формообразования. Следует отметить, что замещение Al_2O_3 в составе стекла на MgO несколько снижает значения данного параметра;
- температурный интервал фиксации формы (WRI) при замене Al_2O_3 в составе стекла на MgO несколько увеличивается, что обуславливает снижение скорости твердения стекломассы;
- индекс кристаллизации также увеличивается, что указывает на повышение кристаллизационной устойчивости при замещении Al_2O_3 на MgO .

Таблица 3

Технологические индексы опытных стекол

Номер состава	Технологические индексы			
	RMS , %	WR , °С	WRI , °С	DI , °С
1	110	381	175	4,6
2	109	379	176	5,8
5	108	380	179	9,4
14	109	370	176	5,7
15	109	364	176	6,4

Таблица 4

Свойства опытных стекол

Свойства		Номер состава стекла				
		2	5	14	15	1
ТКЛР ($\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$)	экспериментальный	84,7	83,8	87,6	87,8	90,3
	расчетный	91,3	90,6	91,8	92,7	
Плотность стекол, kg/m^3	экспериментальная	2479	2468	2479	2487	2496
	расчетная	2493	2492	2500	2504	
Микротвердость, МПа		5864	5761	5701	5688	5850
Количество 0,01 н. HCl, израсходованной на титрование, мл		0,8	0,9	1,3	0,9	0,8
Гидролитический класс		III	III	III	III	III

Проведены исследования физико-химических свойств выбранных стекол: ТКЛР, плотности, микротвердости, химической устойчивости, согласно которым значения свойств опытных стекол изменяются в небольших пределах и являются характерными для листовых стекол (табл. 4). Следует отметить, что стекла № 2, 5, 14 и 15 соответствуют III гидролитическому классу, однако снижение в составе содержания Al_2O_3 приводит к некоторому уменьшению их гидролитической устойчивости.

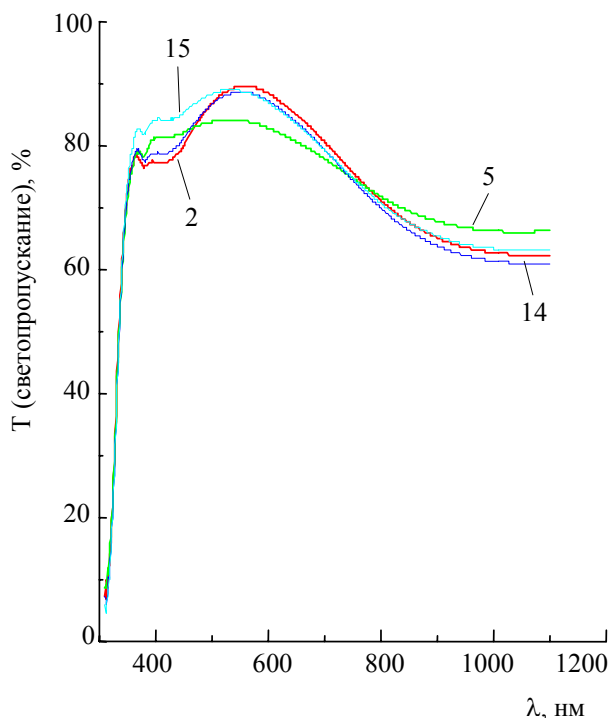


Рис. 2. Светопропускание опытных стекол

Одним из важнейших показателей листовых стекол является коэффициент светопропускания. Результаты его определения представлены на рис. 2.

Анализ графических зависимостей показал, что опытные стекла имеют характерные для

листовых стекол полосы поглощения в видимой (380–420 нм) и ИК-областях спектра (1000–1100 нм), обусловленные присутствием в составах стекол ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , которые обеспечивают окраску листовых стекол.

Наблюдаемые отличия для стекол в ходе зависимости светопропускания в видимой и ИК-области связаны с различным количественным соотношением ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Для стекол составов № 5 и 15 форма кривой светопропускания более пологая в сравнении с таковыми для стекол № 2 и 14.

Данное обстоятельство обусловлено повышением количества ионов Fe^{3+} , которые поглощают в видимой части области спектра, и снижением числа ионов Fe^{2+} , максимум поглощения которых приходится на ИК-область спектра.

Коэффициент пропускания видимого света достигает наибольших значений для стекол № 15 и 2.

Заключение. Таким образом, в результате проведенных исследований кристаллизационной способности, технологических параметров и физико-химических свойств выявлена возможность снижения содержания в составах листовых стекол Al_2O_3 на 25–35% при условии компенсации возникающих негативных последствий путем оптимизации соотношений оксидов (MgO , SiO_2 , Na_2O , CaO). Составы № 2 и 15 по комплексу характеристик в наибольшей степени отвечают требованиям, предъявляемым к флоат-стеклу, что позволяет рекомендовать их для апробации в условиях ОАО «Гомельстекло».

Литература

1. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 350 с.
2. Матвеев, М. А. Расчеты по химии и технологии стекла / М. А. Матвеев, Г. М. Матвеев, Б. Н. Френкель // Справочное пособие. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – 240 с.

Поступила 01.03.2013

УДК 666.646

Ю. Г. Павлюкевич, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
С. К. Мачучко, аспирант (БГТУ)

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ДЕКАРБОНИЗАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС ПРИ ОДНОКРАТНОМ ОБЖИГЕ ОБЛИЦОВОЧНОЙ ПЛИТКИ

Статья посвящена исследованиям в области получения керамической плитки для внутренней облицовки стен по технологии однократного обжига. При однократном обжиге формирование керамического черепка идет параллельно с процессами наплавления глазури, что вызывает образование дефектов на покрытии. Установлено, что применение минерализаторов способствует смещению температуры разложения доломита в низкотемпературную область, создавая благоприятные условия для формирования глазурного покрытия.

The article is devoted to researches in the field production of ceramic tiles for interior wall covering for single firing technology. The formation of ceramic crock is parallel with the fusing of the glaze by single firing, which causes the appearance of defects on the surface. Found that the use mineralizers shifts the decomposition of dolomite at low temperatures, creating favorable conditions for the formation of glaze coating.

Введение. В Республике Беларусь широко развито производство керамических облицовочных плиток, которые являются одним из основных видов отделочных материалов благодаря их эксплуатационным и эстетическим свойствам. Производство облицовочных плиток является энергоемким и базируется на использовании как местных сырьевых материалов, так и импортируемых. В связи с постоянным повышением цен на топливно-энергетические ресурсы перед предприятиями отрасли строительных материалов стоят задачи внедрения новых энергосберегающих технологий. При этом производимая продукция должна оставаться рентабельной и конкурентоспособной.

Традиционная технология производства облицовочной плитки включает следующие основные стадии: получение шликера, приготовление пресс-порошка, прессование изделий, сушка, утильный обжиг, глазурование и декорирование, политой обжиг. В процессе первого утильного обжига протекают различные физико-химические процессы (удаление воды, декарбонизация керамической массы, полиморфные превращения, образование новых кристаллических фаз), в результате которых высушенный полуфабрикат приобретает необходимые для дальнейшего этапа производства физико-механические и технологические свойства (водопоглощение, механическая прочность). При политом обжиге в основном происходит формирование глазурного покрытия.

На сегодняшний день ведущие производители керамической плитки для внутренней облицовки стен (Испания, Италия, Германия) применяют технологию однократного обжига (монопороза), которая позволяет отказаться от использования второго обжига, при этом готовая продукция сохраняет весь комплекс требуемых свойств (механическая прочность, водопоглощение, термостойкость).

Имеющиеся исследования в зарубежной практике не могут быть полностью использованы при организации производства облицовочных плиток по технологии однократного обжига на предприятиях Республики Беларусь, поскольку их выпуск базируется на местном минеральном сырье, характеризующемся особенностями химико-минералогического состава и условиями геологического образования [1–3].

В силу того, что при однократном обжиге формирование керамического черепка идет параллельно с процессами наплавления глазури, при неправильном подборе технологических параметров обжига, составов керамических масс и глазурей происходит образование большого количества дефектов, что приводит к снижению сортности продукции.

Изучение технологических параметров, влияющих на формирование глазурного покрытия и качество облицовочных плиток, получаемых по технологии однократного обжига, представляет научный и практический интерес.

Основная часть. С целью получения керамических плиток была исследована система, содержащая, %*: глина «Гайдуковка» – 42,5–52,5; глина Курдюм-3 – 5–15; доломит – 5–15; каолин KZ-1 – 10; песок кварцевый – 10; гранитные отсеивы – 17,5. Пресс-порошок готовили путем термического обезвоживания шликера после совместного помола компонентов в шаровой мельнице марки SPEEDY-1 (Италия). Прессование плиток осуществляли при максимальном удельном давлении (25 ± 2) МПа. Обжиг образцов проводили при температуре (1100 ± 5)°С, после чего определяли их физико-химические свойства.

* Здесь и далее, если не оговорено особо, приведено массовое содержание.

В результате исследований были выбраны оптимальные керамические массы, которые лежат в области составов с содержанием доломита от 10,0 до 12,5% при следующем соотношении компонентов, %: глина «Гайдуковка» – 42,5–47,5; глина Курдюм-3 – 7,5–10,0; каолин KZ-1 – 10; песок кварцевый – 10; гранитоидные отсеvy – 17,5. Высокое содержание карбонатов обеспечивает, наряду с отощителями, низкую усадку и стабильность геометрических размеров. Однако в процессе однократного обжига они являются главным источником образования дефектов на глазурном покрытии, в основном «наколов».

Образцы, полученные из масс оптимальных составов, удовлетворяют требованиям нормативно-технической документации [4] и имеют следующий комплекс свойств: общая усадка – до 1%, водопоглощение – 13,5–15,5%, плотность – 1945–1960 кг/м³, пористость – 26,7–29,5%, термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) – $7,43\text{--}7,47 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, предел прочности при изгибе – 17,5–20,7 МПа.

С целью интенсификации процесса декарбонизации масс и смещения его в область более низких температур были исследованы керамические массы, в состав которых в качестве минерализатора вводили флюорит CaF_2 в количестве 1–2%. Выбор минерализатора основывался на широком использовании фторсодержащих соединений в различных отраслях промышленности для ускорения протекания физико-химических процессов.

Поведение керамических масс при нагревании, содержащих CaF_2 , изучено с помощью метода дифференциальной сканирующей колори-

метрии (ДСК). Традиционно наличие первого эндотермического эффекта отмечается в области температур 60–120°C с максимумом при 90°C, что связано с удалением физически связанной воды глинистыми минералами (рис. 1). Второй эндотермический эффект наблюдается в интервале температур 450–550°C с максимумом при 500°C. Данный эффект обусловлен потерей гидроксильных групп кристаллической решеткой каолинита и разложением его на метакаолинит и воду. Экзоэффект при 320°C соответствует температуре разложения органических примесей.

В интервале температур 680–800°C происходит интенсивное разложение карбонатов. В составе с содержанием флюорита в количестве 2% температура разложения карбонатов составляет 760°C, что на 20°C ниже, чем у состава без добавки минерализатора.

Механизм действия флюорита, как можно предположить, состоит в образовании на начальной стадии промежуточных соединений, имеющих сравнительно низкие температуры плавления, которые в последующем вовлекают в реакции силикатообразования доломит, ускоряя процессы разложения карбонатов.

Об интенсификации процессов декарбонизации свидетельствуют рассчитанные значения энергии активации, составляющие для керамической массы без добавки минерализатора 125,3 кДж/моль, для масс с содержанием 1% CaF_2 – 98,4 кДж/моль, с 2% CaF_2 – 65,2 кДж/моль. Уменьшение энергии активации в 2 раза способствует увеличению скорости декарбонизации в интервале температур 660–750°C.

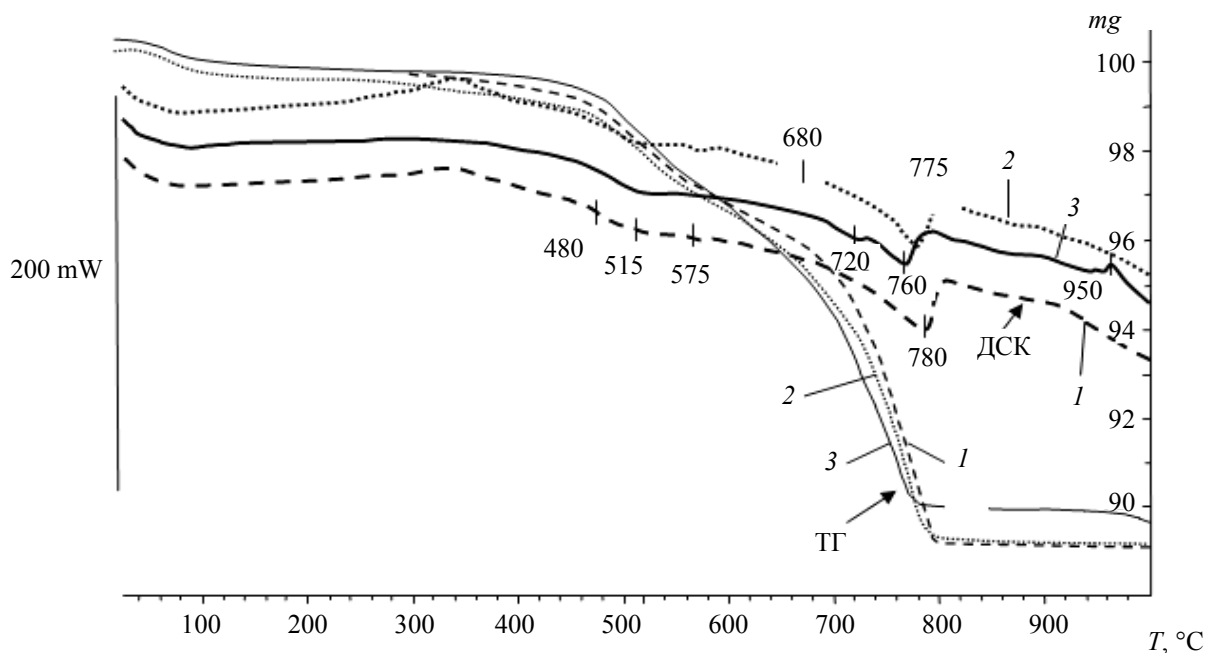


Рис. 1. Кривые ДСК и ТГ исследуемых составов:
1 – без добавки; 2 – 1 мас. % CaF_2 ; 3 – 2 мас. % CaF_2

Следует отметить, что на кривой ДСК состава с добавкой 2% флюорита можно четко определить два эндотермических эффекта. Первый при температуре 720°C отвечает диссоциации магнетита $MgCO_3$, а второй при 760°C – кальцита $CaCO_3$. Дифференциация эндотермических эффектов указывает на активное участие в реакциях силикатообразования $MgCO_3$. Образующимися кристаллическими фазами являются силикаты магния, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа образцов, обожженных при температуре 700°C (рис. 2, б).

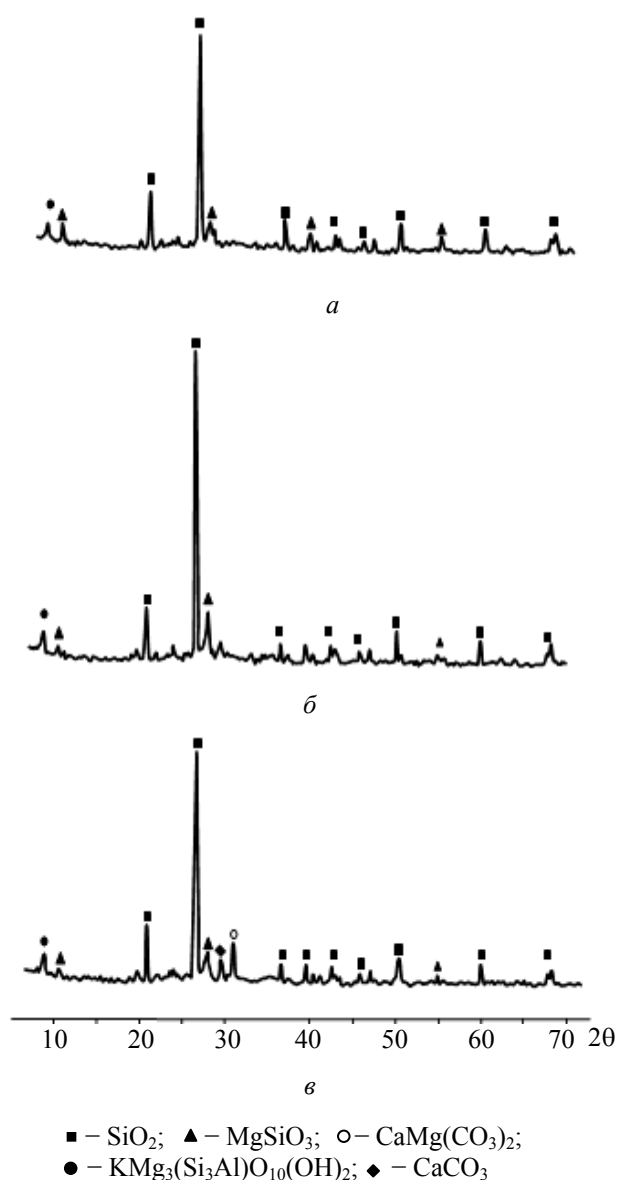


Рис. 2. Рентгенограммы образцов:
а – 800°C; б – 700°C; в – 600°C

С увеличением температуры термообработки интенсивность пиков силикатов магния увеличивается, а доломита уменьшается, и при температуре 800°C пики, соответствующие доломиту, отсутствуют (рис. 2, а).

Типичный для глинистых систем экзотермический эффект наблюдается в интервале температур 880–980°C с максимумом при 920°C, который обусловлен перестройкой решетки метакаолинита, переходом аморфизированной структуры в скрытокристаллическую.

При использовании флюорита в количестве 2% основной объем газообразных продуктов выделяется до 750°C (рис. 3). В массе без минерализатора этот процесс происходит преимущественно при температурах выше 750°C, что нежелательно, так как вызывает образование «наколов» на глазурном покрытии.

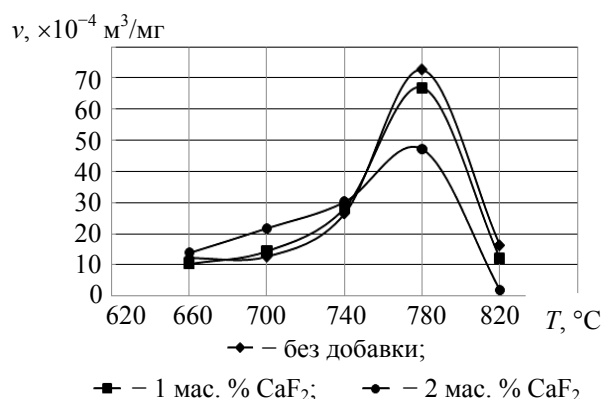


Рис. 3. Объем выделившихся газов при различной температуре

Глазурь, применяемая при декорировании, должна отвечать определенным требованиям. Спекание глазури должно происходить при температурах, обеспечивающих более полное протекание процессов дегазации керамических масс, она должна быстро растекаться и образовывать ровную поверхность для получения равномерного покрытия в узком интервале температур 1050–1100°C.

В данной работе использовались глазури, синтезированные в системе $R_2O - RO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ (где $R_2O - Na_2O, K_2O$; $RO - CaO, ZnO, MgO, BaO$), при следующем содержании компонентов, мол. %: $SiO_2 - 54,5-64,5$; $B_2O_3 - 5-15$; $CaO - 7,5-17,5$; $Na_2O, K_2O, BaO, ZnO, MgO, Al_2O_3 -$ остальное.

Исследование характеристических точек плавления глазурных покрытий проводилось с помощью нагревательного микроскопа МНО-2 на спрессованных из порошка глазури цилиндрах (рис. 4) и показало, что для формирования бездефектного покрытия температурный интервал между точкой размягчения и формированием полусферы должен составлять 70–90°C, причем температура размягчения глазури должна быть смещена в высокотемпературную область 1070–1080°C. Это способствует более полному протеканию процессов разложения карбонатов, происходящих в керамической массе, и позволяет получить изделия с качественным глазурным покрытием.

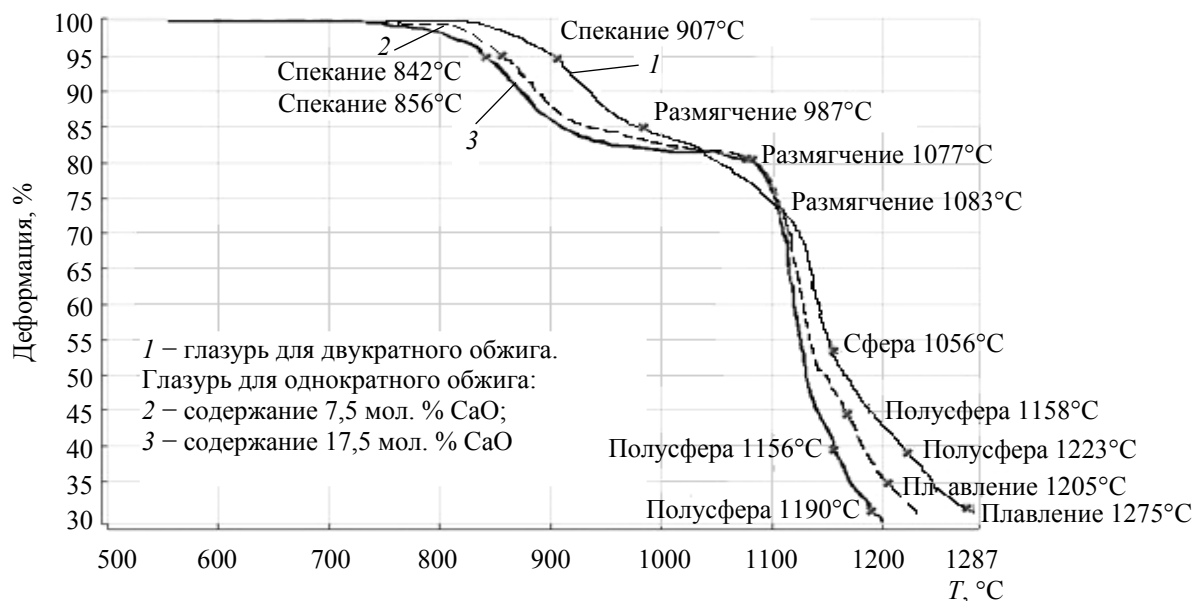


Рис. 4. Кривые плавкости глазурей

В результате работы определено, что высокое содержание в составах глазурных стекол оксида кальция в количестве 10–15 мол. % смещает температуру формирования покрытий в высокотемпературную область 1060–1100°C и обеспечивает согласованное протекание процессов формирования глазурного покрытия и керамического черепка. При этом характер изменения вязкости глазури при охлаждении керамических плиток в процессе однократного обжига способствует быстрому твердению глазурного слоя, создавая благоприятные условия для образования качественного бездефектного покрытия [5].

Заключение. По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Основными дефектами при однократном обжиге облицовочных плиток являются «наколы», вызванные несогласованностью протекания процессов декарбонизации керамической массы и формирования глазурного покрытия. Присутствие в керамических массах флюорита позволяет интенсифицировать процесс разложения доломита и сместить его в область температур 670–700°C. Поскольку в условиях скоростного однократного обжига процессы формирования керамического черепка протекают с большой скоростью за короткий промежуток времени, то снижение температуры декарбонизации на 20°C позволит создать благоприятные условия для образования бездефектного глазурного покрытия.

Литература

1. Керамическая масса для производства плитки методом однократного обжига: пат. 2380339 RU, МПК С 04 В 33/132 / А. А. Галенко, Л. Д. Попова; заявитель ГОУ ВПО «Южно-Российский государственный технический университет» (Новочеркасский политехнический институт). – № 2008144009/03; заявл. 05.11.2008; опубл. 27.01.2010 // Открытия. Изобрет. – 2010. – № 3.
2. Керамическая масса: пат. 2306295 RU, МПК С 04 В 33/13 / Ю. А. Щепочкина. – № 2006113342/03; заявл. 19.04.2006; опубл. 20.09.2007.
3. Галиненко, А. А. Зависимость формирования фазового состава и структуры керамического черепка от состава масс / А. А. Галиненко // Строительные материалы. – 2010. – № 8. – С. 44–45.
4. Плитки керамические глазурованные для внутренней облицовки стен. Технические условия: СТБ 1354-2002. – Введ. 22.08.2002. – Минск: Минстройархитектуры, 2002. – 9 с.
5. Павлюкевич, Ю. Г. О формировании глазурного покрытия при однократном обжиге плиток для внутренней облицовки стен / Ю. Г. Павлюкевич, С. К. Мачучко // Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы развития: материалы Междунар. науч. конф., Минск, 27–28 мая 2009 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2009. – С. 62–64.

Поступила 27.02.2013

УДК 666.3-183.2:691.434

И. В. Пищ, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
Ю. А. Климош, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
Е. В. Габалов, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ РАЗЖИЖАЮЩИХ ДОБАВОК НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ШЛИКЕРОВ

В статье приведены результаты исследования влияния разжижающих добавок триполифосфата натрия, фосфоната натрия и полиакрилата натрия на реологические свойства керамического шликера, применяемого в производстве плиток для полов. Показана перспективность использования комплексного разжижителя, в состав которого входит фосфонат натрия и силикат натрия. Определено оптимальное соотношение компонентов разжижающей добавки, обеспечивающее требуемые реологические свойства керамических шликеров.

In the article present the studies of water-reducing admixture sodium tripolyphosphate, sodium phosphonate and sodium polyacrylate effects upon rheological properties of the ceramic slip used for fabrication of flooring tiles. Availability use of complex dilutant contains sodium phosphonate and sodium silicates were shown. The optimal ratio of the water-reducing admixture components provided specified rheological properties of the ceramic slip was determined.

Введение. Динамика современного производства строительных материалов определяется сложными технико-экономическими условиями работы предприятий. Так, ОАО «Керамин» более 70% всей продукции реализует на рынках ближнего и дальнего зарубежья, а большую часть сырьевых и энергетических ресурсов импортирует из стран ближнего зарубежья. Необходимость увеличения объемов производства, сохранения и расширения рынков сбыта продукции в условиях экономического кризиса, тенденции роста стоимости всех видов ресурсов (сырьевых, энергетических, трудовых) требуют постоянного поиска путей снижения издержек производства.

Керамические шликеры, применяемые в производстве плиток для полов, получают путем приготовления концентрированных суспензий методом раздельного или совместного мокрого помола исходных сырьевых материалов. При этом водные суспензии должны быть достаточно подвижными при наименьшей влажности и стабильными на протяжении определенного времени, что позволит повысить производительность и сократить энергозатраты при приготовлении шликера и получении пресс-порошка [1].

Например, при снижении влажности шликеров, используемых в производстве керамических плиток, на 1% расход газа на получение 1 т пресс-порошка уменьшается на 2 м³. При годовом объеме приготовления шликера на ОАО «Керамин» около 240 тыс. т экономическая эффективность в результате снижения топливно-энергетических затрат составит около 1 млрд. 440 млн. руб. Поскольку шликерная подготовка масс применяется на большинстве керамических предприятий, исследования,

направленные на снижение влажности керамических суспензий, являются актуальными с практической точки зрения. Подвижность шликеров, возможность транспортировки по трубопроводам, их влаготдача при приготовлении пресс-порошков зависит от реологических свойств суспензии.

Целью данной работы явилось исследование влияния различных понизителей вязкости (дефлокулянтов) на реологические свойства шликеров, используемых в производстве керамических плиток для полов, а также снижение влажности керамических суспензий при сохранении их подвижности.

Основная часть. В качестве объекта исследования нами была выбрана система, аналогичная керамическому шликеру, применяемому на ОАО «Березастройматериалы» в производстве керамических плиток для полов. Для приготовления шликера использовали огнеупорные глины Веселовского и Новорайского месторождений, каолины просяновский и глуховецкий, песок кварцевый гомельский и полевой шпат вишневогорский. Шликер готовили методом мокрого помола всех компонентов в лабораторной шаровой мельнице Speedy. Определение влажности шликера производилось с помощью электронного анализатора влажности МА-90 по методике [2]. Тонина помола шликера определялась по величине остатка на сите № 0063 на основании методики [3] и находилась в пределах 1,5–2,0%. Вязкость шликера в градусах Энглера (°Е) и коэффициент загустеваемости (K_3) оценивали по скорости истечения из воронки вискозиметра Энглера после 30 с и 30 мин выдержки по методике [4].

Согласно литературным данным [1], в качестве понизителей вязкости керамических шликеров

используются различные неорганические и органические, в том числе полимерные, соединения, а также смеси на их основе. В данной работе для разжижения исследуемого шликера вводили добавки триполифосфата натрия (ТПФН), фосфоната натрия и полиакрилата натрия, так как они имеют ряд преимуществ перед другими дефлокулянтами [5, 6].

Триполифосфат натрия является наиболее распространенным дефлокулянт из класса полифосфатов, обладает заметной разжижающей способностью. Полифосфатные анионы хорошо адсорбируются частицами глины, значительно увеличивая их отрицательный заряд. В результате понижается вязкость керамической суспензии. Недостатками ТПФН являются довольно высокая стоимость, а также протекание процесса гидролиза при повышенной температуре в щелочной среде с образованием ортофосфатов натрия. Это приводит к увеличению вязкости суспензий с течением времени.

В качестве возможного аналога полифосфатов нами рассматривалось использование натриевых солей фосфоновых кислот. Фосфоновые кислоты – соединения общей формулы $RP(O)(OH)_2$, где R – органический радикал, связанный с атомом Р связью С–Р [5]. С основными фосфоновыми кислотами образуют кислые и средние соли – фосфонаты. Органофосфонаты взаимодействуют с катионами многовалентных металлов, образуя комплексы, сохраняющие устойчивость при повышенной температуре водных растворов, хорошо адсорбируются на поверхности минеральных частиц, повышая их заряд.

Полиакрилаты натрия (ПАН) относятся наряду с фосфонатами к органическим дефлокулянтам. Полиакриловая кислота – полимер, соединение общей формулы $[CH_2CR(COOH)]_n$ [6]. Полиакрилаты натрия со степенью полимеризации от 10 до 200 и молекулярной массой от 1000 до 20 000 являются хорошими дефлокулянтами: анион полимера легко адсорбируется глинистыми частицами, обеспечивая исключительное диспергирующее действие и стабильность в течение длительного времени. Дефлокулирующее действие полиакрилатов зависит от длины и природы радикала R.

На первом этапе исследовались реологические свойства шликера влажностью 35% в зависимости от содержания перечисленных выше добавок. Дефлокулянты вводили в состав шликера в количестве 0,1–0,8 (0,9)% по массе в пересчете на сухое вещество.

Из рис. 1 видно, что при увеличении количества вводимого ТПФН от 0,1 до 0,7%, фосфоната натрия от 0,1 до 0,6% и ПАН от 0,1 до 0,7% происходит снижение вязкости шликера.

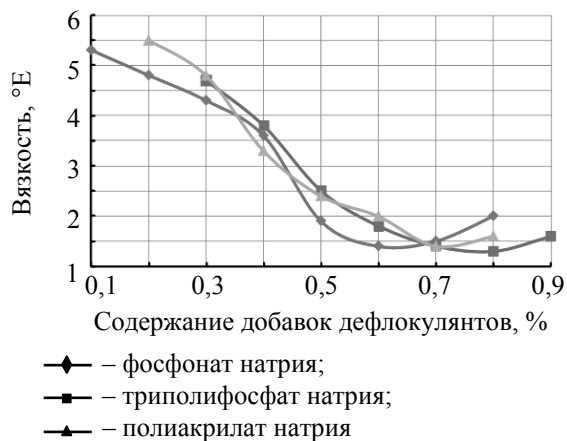


Рис. 1. Зависимость вязкости шликера влажностью 35% от вида и количества введенного дефлокулянта

Минимальные значения вязкости шликера 1,4–1,6°E в виде горизонтальных площадок наблюдаются при содержании добавок в пределах 0,7–0,9% ТПФН, 0,6–0,7% фосфоната натрия и 0,7–0,8% ПАН. При дальнейшем увеличении содержания добавок характерна тенденция повышения вязкости. Повышенная эффективность добавки фосфоната натрия по сравнению с добавками ТПФН и ПАН объясняется тем, что фосфонат натрия наряду со связыванием в комплексы катионов многовалентных металлов обеспечивает стерический эффект за счет адсорбции анионной части, содержащей органический радикал, на минеральных частицах шликера [5].

На рис. 2 приведена зависимость изменения коэффициента загустеваемости от содержания добавок дефлокулянтов. Из рис. 2 видно, что при увеличении количества вводимого ТПФН от 0,1 до 0,5%, фосфоната натрия от 0,1 до 0,25% и ПАН от 0,1 до 0,45% происходит снижение коэффициента загустеваемости шликера.

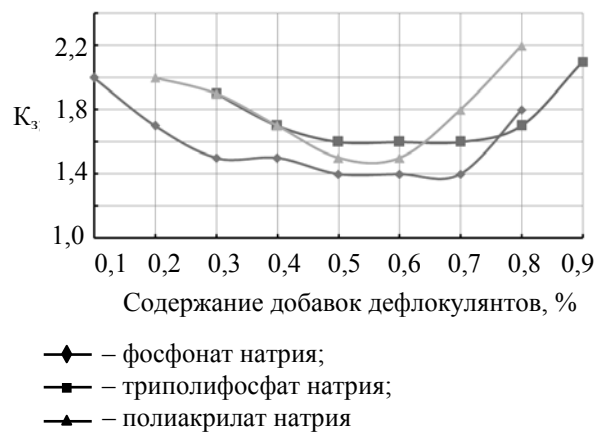


Рис. 2. Зависимость коэффициента загустеваемости (K_z) шликера влажностью 35% от вида и количества введенного дефлокулянта

Минимальные значения K_3 шликера, равные 1,4–1,6, в виде горизонтальных площадок наблюдаются при содержании добавок в пределах 0,5–0,7% ТПФН, 0,25–0,75% фосфоната натрия и 0,45–0,65% ПАН. При дальнейшем увеличении содержания добавок коэффициент загустеваемости снова возрастает. Отметим также, что фосфонат натрия является в данном случае наиболее эффективной добавкой, так как он обеспечивает снижение K_3 до 1,6 уже при содержании 0,25%, тогда как для ТПФН и ПАН это значение составляет 0,5 и 0,45% соответственно. Для фосфоната натрия характерен также наиболее широкий интервал добавки (0,5%), в котором наблюдается минимальное значение K_3 . Для ТПФН и ПАН указанный интервал (0,25%) меньше в 2 раза.

Таким образом, для исследуемого шликера влажностью 35% при определенных содержаниях добавок дефлокулянтов ТПФН, фосфоната натрия и ПАН получены значения вязкости 1,4–1,6°Е и коэффициента загустеваемости K_3 1,4–1,6. В производственных условиях ОАО «Березастройматериалы» для приготовленного шликера плиток для полов допустимые значения вязкости составляют до 2°Е и K_3 до 1,8.

В соответствии с задачей понижения влажности суспензии был приготовлен шликер с влажностью 33% и исследованы его реологические свойства. Результаты представлены на рис. 3 и 4.

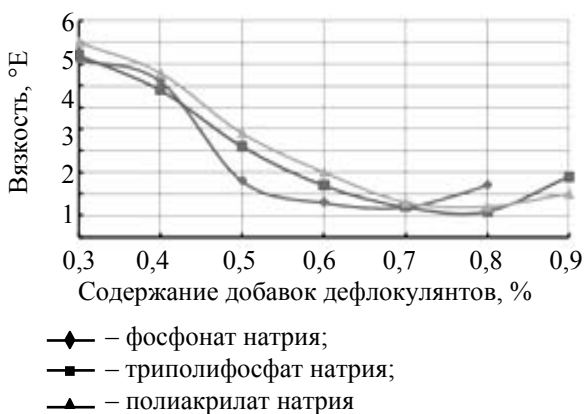


Рис. 3. Зависимость вязкости шликера влажностью 33% от вида и количества введенного дефлокулянта

Из сравнения рис. 1 и 3 видно, что характер кривых вязкости и интервалы содержаний добавок дефлокулянтов, при которых наблюдаются минимальные значения вязкости в виде горизонтальных площадок, практически не изменились, однако величина минимальных значений вязкости повысилась с 1,4–1,6°Е для шликера влажностью 35% до 1,6–1,8°Е для

шликера влажностью 33%. Из рис. 4 видно, что при увеличении количества вводимого ТПФН от 0,4 до 0,7%, фосфоната натрия от 0,4 до 0,55% и ПАН от 0,5 до 0,7% происходит снижение коэффициента загустеваемости шликера. Минимальное значение K_3 , равное 1,6–1,7, в виде горизонтальной площадки наблюдается при добавке ТПФН в пределах от 0,7 до 0,8%. При увеличении содержания фосфоната натрия от 0,4 до 0,55% также происходит снижение величины K_3 до 1,6. При содержании добавки фосфоната натрия в пределах 0,55–0,75% отмечается минимальное значение K_3 1,4–1,6 в виде горизонтальной площадки. Для полиакрилата натрия увеличение его количества от 0,4 до 0,7% снижает значение K_3 до 1,8. Для всех дефлокулянтов дальнейшее повышение содержания приводит к росту коэффициента загустеваемости.

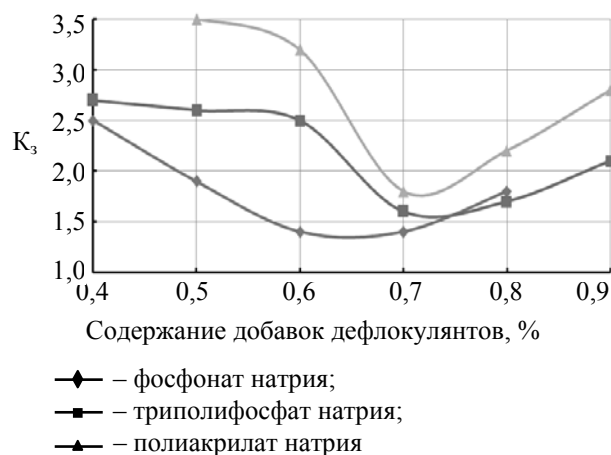


Рис. 4. Зависимость коэффициента загустеваемости шликера (K_3) влажностью 33% от вида и количества введенного дефлокулянта

Из сравнения рис. 2 и 4 видно, что для шликера влажностью 33% существенно изменились интервалы содержания добавок дефлокулянтов, при которых наблюдаются минимальные значения K_3 в виде горизонтальных площадок. При этом минимальная величина K_3 для ТПФН увеличилась с 1,4–1,6 до 1,6–1,7, для фосфоната натрия сохранилась на прежнем уровне (1,4–1,6), для ПАН горизонтальная площадка минимального значения K_3 отсутствует.

В соответствии с полученными результатами допустимое значение вязкости и K_3 шликера плиток для полов влажностью 33% обеспечиваются введением 0,7–0,8% ТПФН или 0,55–0,75% фосфоната натрия. Использование ПАН сопряжено с возможностью резкого повышения K_3 в связи с отсутствием горизонтальной площадки минимального значения коэффициента загустеваемости. Однако

получение шликера с пониженной влажностью 33% с введением ТПФН или фосфоната натрия связано с повышенными затратами из-за их высокой стоимости.

В работах [7, 8] была показана эффективность применения для разжижения керамических шликеров органических дефлокулянтов в сочетании с традиционными неорганическими добавками: силикатом натрия, содой и др. При этом, наряду с дефлокуляционными эффектами, характерными для отдельных компонентов, отмечается эффект синергизма, т. е. усиления действия компонентов при их совместном введении [9]. Предварительными опытами было установлено, что при введении соды в пределах от 0,1 до 0,8% разжижение шликера практически не происходит; при введении силиката натрия в тех же пределах шликер разжижается, но имеет высокое значение коэффициента загустеваемости. При выборе неорганического компонента учитывалось также, что силикат натрия образует однородные смеси с фосфонатом натрия, что упрощает приготовление и дозирование разжижителя, включающего указанные компоненты. Также принималась во внимание невысокая стоимость силиката натрия.

В таблице представлены результаты исследований реологических свойств шликера влажностью 33% при использовании для разжижения силиката натрия и фосфоната натрия.

Показатели шликера в зависимости от соотношения дефлокулянтов

Наименование и соотношение добавок электролитов		Вязкость, °Е	Коэффициент загустеваемости K_3	Коэффициент расхода дефлокулянтов
силикат натрия	фосфонат натрия			
7,5	1	5,7	2,2	1
5,75	1	5,5	2,1	
2,5	1	5,1	2,0	
6,6	1	4,5	2,5	1,3
5,0	1	3,6	2,4	
4,5	1	2,2	2,4	
4,0	1	1,8	1,8	
3,5	1	1,8	2,0	
3,0	1	2,1	2,2	

Как видно из данных, приведенных в таблице, минимальные значения вязкости и коэффициента загустеваемости шликера получены при соотношении силиката натрия и фосфоната натрия 4 : 1. Следовательно, относительно небольшая добавка фосфоната натрия к силикату натрия позволила получить шликер с допусти-

мыми показателями вязкости и K_3 . Можно предположить, что эффект синергизма для данных дефлокулянтов максимально проявился при их совместном введении в соотношениях, близких к 4 : 1. Указанный состав прошел успешную апробацию в качестве понизителя вязкости шликера плиток для полов влажностью 33% в условиях центральной заводской лаборатории ОАО «Березастройматериалы».

Заключение. Изучены реологические свойства керамического шликера плиток для полов при использовании в качестве понизителей вязкости ТПФН, фосфоната натрия и ПАН. Установлено, что наиболее эффективным понизителем вязкости является фосфонат натрия. Определено разжижающее действие комплексного состава силикат натрия – фосфонат натрия при соотношении 4 : 1. Стоимость состава, включающего силикат натрия и фосфонат натрия, ниже, чем фосфоната натрия или полиакрилата натрия, что предопределяет экономическую целесообразность его использования в производстве.

Литература

1. Rheology applied to ceramics (theory and practice) / L. Boscardin [et al.]. – Modena, 2006. – 473 p.
2. Дятлова, Е. М. Химическая технология керамики и огнеупоров. Лабораторные работы / Е. М. Дятлова, В. А. Бирюк. – Минск: БГТУ, 2003. – 41 с.
3. Лукин, Е. С. Технический анализ и контроль производства керамики / Е. С. Лукин, Н. Г. Андрианов. – М.: Стройиздат, 1986. – 269 с.
4. Практикум по технологии керамики / под ред. И. Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. – 336 с.
5. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т. 1 / гл. ред. В. А. Каргин. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – С. 39.
6. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 5 / гл. ред. Н. С. Зефирова. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 1998. – С. 275.
7. Влияние состава комплексного разжижителя на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты, жидкого стекла и соды на структурно-механические свойства суспензии глины / Г. В. Мозговой [и др.] // Стекло и керамика. – 2011. – № 8. – С. 32–34.
8. Реология глин Троицкого месторождения / Ю. И. Гончаров [и др.] // Стекло и керамика. – 2004. – № 11. – С. 16–22.
9. Pishch, I. V. Flow properties of slip for producing ceramic sanitary ware / I. V. Pishch, Yu. A. Klimosh, E. I. Gapanovich // Glass and Ceramics. – 2006. – Vol. 63, N 7–8. – P. 259–261.

Поступила 01.03.2013

УДК 666.321:666.635

О. А. Сергиевич, заведующий сектором керамических материалов и технологий специального назначения (Государственное предприятие «Институт НИИСМ»);

Е. М. Дятлова, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);

Г. Н. Малиновский, доктор технических наук, генеральный директор (Государственное предприятие «Институт НИИСМ»);

С. Е. Баранцева, кандидат технических наук, старший научный сотрудник (БГТУ);

Р. Ю. Попов, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ КАОЛИНОВ БЕЛОРУССКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С ЦЕЛЮ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В статье представлены результаты комплексного исследования физико-химических и технологических свойств первичных и обогащенных методом отмучивания каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка». Установлено, что каолины определенной степени кондиционности могут быть использованы для производства керамических плиток различного назначения. Рекомендованы составы масс для получения плиток для внутренней облицовки стен и плиток для полов с частичной заменой импортируемых огнеупорных глин и каолинов на каолины месторождений «Ситница» и «Дедовка» с корректировкой количества кварцсодержащего сырья.

The article presents the results of the complex study of the physical, chemical and technological properties of the primary caolins from the „Sitnica” and „Dedovka” deposits enriched with the method of clarification. It has been stated that caolins having a particular degree of quality can be used for the production of ceramic tiles of various functions. The compositions of the masses for obtaining tiles for the internal lining of walls and for floors are recommended with partial replacement of the imported refractory clay and caolins for caolins from the „Sitnica” and „Dedovka” deposits with the correction of the quantity of quartz-containing raw material.

Введение. Керамическая плитка является одним из наиболее эффективных отделочных материалов, получаемых из смеси глины, кварцевого песка и других природных сырьевых материалов методом полусухого прессования и обожженных при высоких температурах. Такие изделия принадлежат к группе каменно-керамических материалов, особенностью которых является достаточно высокая механическая прочность, большая сопротивляемость истирающим усилиям, огнестойкость, устойчивость к атмосферным воздействиям и др. Комплекс вышеприведенных свойств определяет долговечность материала [1].

Несмотря на различие свойств керамических плиток, основными сырьевыми материалами для их производства являются глинистые. Одним из наиболее важных компонентов керамических масс считается каолин, введение которого обеспечивает улучшение реологических свойств шликера при производстве плиток, расширение интервала спекания керамических масс, повышающее их технологичность, и увеличение прочностных показателей готовых изделий за счет формирования при обжиге кристаллической фазы муллита. Полезные качества природного и обогащенного каолина обусловлены его огнеупорностью, химической инертностью, белизной, дисперсностью, низкой диэлектрической проницаемостью и другими ценными свойствами. Минеральные примеси

могут существенно повлиять на свойства каолинов. В общем объеме потребления каолина в различных производствах (бумага, огнеупоры и др.) на долю керамики приходится до 60%.

Керамические плитки должны отвечать требованиям нормативно-технической документации [2–4] и находят свое применение, в первую очередь, для настила полов и облицовки стен в объектах промышленного и гражданского строительства. В настоящее время на территории Республики Беларусь изготовителями керамической плитки являются: ОАО «Керамин», ОАО «Березастройматериалы», ОАО «Брестский КСМ», которые работают исключительно на импортируемом каолиновом сырье различных марок. Ежегодная потребность в данном сырьевом материале составляет около 40 тыс. т на общую сумму около 2,5 млн. дол. США.

В Республике Беларусь имеются значительные залежи каолинов, общие сведения об условиях залегания и перспективах разработки которых, особенностях химико-минералогического состава и возможностях их обогащения были представлены ранее в работах [5, 6]. Использование каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» в составах керамических масс для производства плиток взамен импортных глинистых компонентов позволит не только расширить сырьевую базу отечественной керамической промышленности, но и снизить себестоимость продукции.

Таблица 1

Химико-минералогический состав и технологические показатели каолинового сырья

Показатель	Каолин «Ситница»		Каолин «Дедовка»	
	природный	обогащенный	природный	обогащенный
Содержание оксидов, мас. %*:				
SiO ₂	61,7	46,1	70,3	50,7
Al ₂ O ₃	25,1	34,6	19,0	33,4
Fe ₂ O ₃	1,56	2,53	0,46	1,05
TiO ₂	0,68	0,94	0,26	0,63
CaO	0,19	0,23	0,09	0,21
MgO	0,45	0,42	0,06	0,11
Na ₂ O	0,12	0,47	0,10	0,01
K ₂ O	3,85	2,00	6,02	3,24
п.п.п. (потери при прокаливании)	5,64	11,9	3,63	10,54
Минеральный состав, мас. %:				
кварц	25,65	0,73	38,97	6,51
микроклин	9,86	4,46	17,07	9,15
альбит	1,00	3,98	0,83	0,08
каолинит	42,52	74,63	14,82	65,80
монтмориллонит	0,01	3,13	0,02	2,22
мусковит	15,37	6,96	26,63	14,27
биотит	4,77	5,17	1,40	1,34
рутил	0,67	0,94	0,26	0,63
Содержание тонкодисперсных фракций, %:				
<0,01 мм	27,6	81,4	55,1	17,0
<0,001 мм	11,7	48,9	26,0	7,5
Число пластичности	6,9	18,5	2,9	12,6
Чувствительность к сушке	0,13	0,29	0,10	0,16
Воздушная усадка, %	4,1	5,7	3,9	4,8
Запесоченность, %	65,2	1,80	60,4	2,73
Показатель упругости, кг/м ³	49	132	60	144
Порог структурообразования, кг/м ³	1175	1120	1355	1300
Адсорбция, мг/г	9,5	14,3	6,4	9,0
pH	5,7	4,8	6,6	7,9
Огнеупорность, °C	1620	1710	1750	1780

* Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено массовое содержание.

Поэтому целью настоящего исследования является разработка составов масс с использованием природного и обогащенного каолинового сырья месторождений Республики Беларусь для получения керамических плиток для внутренней облицовки стен и настила полов, отвечающих требованиям действующей нормативно-технической документации.

Основная часть. Экспериментальные работы по изучению возможности использования природных и обогащенных каолинов в керамических массах были основаны на комплексном исследовании химико-минералогического состава и свойств, поведении при нагревании и фазовых превращениях при термической обработке [5].

Сравнительная характеристика каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» в природном и обогащенном состоянии представлена в табл. 1.

Каолиновое сырье играет одну из ключевых ролей в процессе формирования структуры и фазообразования керамического черепка в процессе обжига за счет достаточно высокого (25–30%) содержания Al₂O₃, что соответствует требованиям к керамическому сырью. Минеральный состав исследуемых каолинов был рассчитан нами на основании рентгенофазового и химического анализа по методике [7]. В природных каолинах, используемых для производства керамических плиток, содержание каолинитовых минералов может составлять 27–50 мас. %, слюдистых – 11–32 мас. %, монтмориллонита – до 4 мас. %, кварца – 7–37 мас. %, полевых шпатов – 5–8 мас. %, прочих – 1–3 мас. %.

Известно [8], что даже незначительное содержание монтмориллонита (0,5–3,0%) в каолинитовых глинах положительно влияет на их спекание.

Из данных табл. 1 видно, что исследуемые каолины удовлетворяют вышеуказанным требованиям.

Следует также отметить высокую запесоченность и, соответственно, недостаточную пластичность природных каолинов, вследствие чего необходимо снижать содержание кремнезема в составе сырьевой композиции.

На рис. 1 представлены высокотемпературные дилатометрические кривые природных и обогащенных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» в температурном диапазоне 100–1400°C со скоростью нагрева 50°C/мин, полученные при помощи оптического нагревающего микроскопа MISURA ODHTSM 1600-80.

В интервале температур до 500°C наблюдается небольшое изменение размеров образцов обоих каолинов, так как их термическое расширение в основном компенсировалось усадкой, связанной с удалением адсорбционной воды и началом дегидратации каолинита. При температуре 500°C расширение достигает своего максимального значения для образцов обогащенных каолинов и переходит в усадку, которая продолжается до температуры 735°C для каолина «Ситница» и составляет 1,18% и до 700°C для каолина «Дедовка» с усадкой 0,31%, что связано с удалением кристаллизационной воды и разрушением решетки каолинита. В данном температурном интервале для природных каолинов обоих месторождений наблюдается небольшое расширение образцов – 0,75% для каолина «Ситница» и 0,50% для каолина «Дедовка», вероятно, обусловленное полиморфным превращением кварца. Далее вплоть до температуры 945°C размер образцов практически не изменяется: усадка

компенсируется за счет термического расширения. Значительная усадка в температурном интервале 950–1050°C для образцов обогащенных каолинов (2,08% – «Ситница» и 1,44% – «Дедовка») вызвана диссоциацией карбонатных примесей, имеющихся в небольшом количестве, а также началом процесса муллитообразования, способствующим уплотнению структуры. Образцы необогащенных каолинов при данных условиях изменяют свои размеры с незначительным расширением, что, скорее всего, обусловлено образованием при 1060°C модификационной фазы кремнезема – метастабильного α -кristобалита, резкое увеличение объема которого несколько компенсируется объединением структурных единиц метакаолинита. Выше температуры 1150°C наблюдается резкий переход дилатометрических кривых в сторону усадки, что свидетельствует об активизации процесса спекания каолинов обоих месторождений с формированием муллита.

Необходимо отметить наличие следующих характеристических точек на дилатометрических кривых обогащенных каолинов (изменение формы образцов согласно методике исследования):

1) спекание, при котором изменение размеров устанавливается на уровне 5% (значения температуры составляют для каолина «Ситница» – 1225°C, для каолина «Дедовка» – 1257°C);

2) размягчение за счет образования жидкой фазы, вызывающей округление углов и уменьшение поверхностных неровностей, что соответствует температуре 1362°C для каолина «Ситница» с общей усадкой 15,70% и 1343°C для каолина «Дедовка» с усадкой 10,45% (рис. 1).

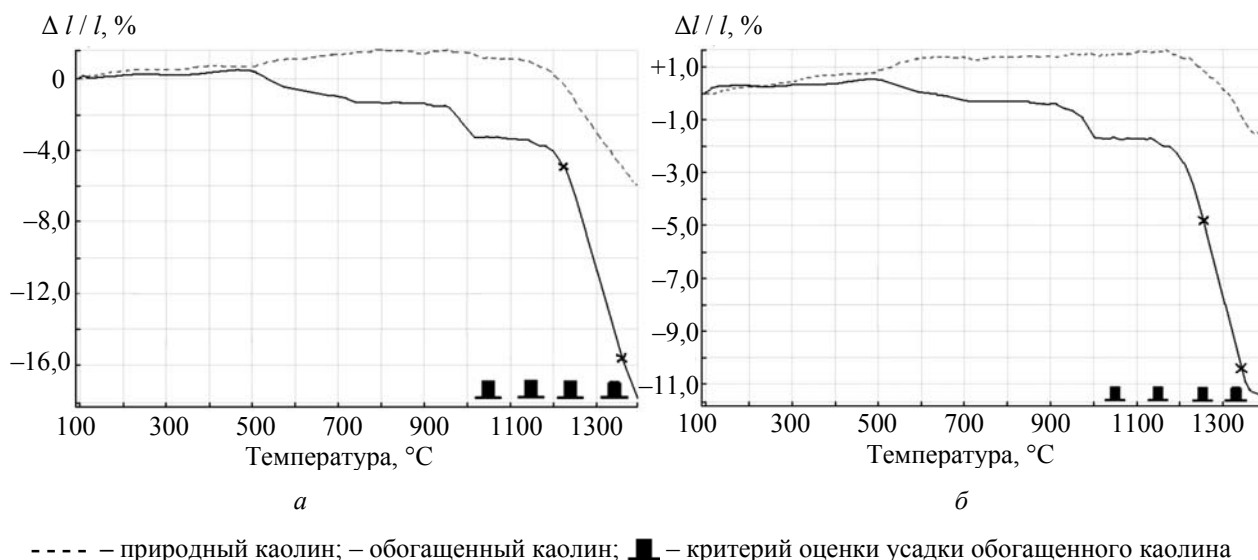


Рис. 1. Дилатометрические кривые природного и отмученного каолинов месторождений «Ситница» (а) и «Дедовка» (б)

Таблица 2

**Количество вводимых каолинов «Ситница» и «Дедовка» в составы масс
для получения керамических облицовочных плиток**

Наименование месторождения природных каолинов	Номер составов							
	1 (производственный)	2	3	4	5	6	7	8
«Ситница»	–	–	10	15	–	–	–	–
«Дедовка»	–	10	–	–	15	25	35	45

Напротив, кривые небогатенных каолинов в исследуемом температурном диапазоне не обнаруживают никаких изменений состояния образцов, что связано с большей запесоченностью природных разностей каолинов исследуемых месторождений, препятствующей спеканию. При этом каолин «Дедовка» имеет меньшие значения усадки по сравнению с образцами из каолина «Ситница», что также можно объяснить наличием большего количества кварцевых примесей в этом каолине.

В литературе [9, 10] довольно широко описаны и представлены результаты исследований по разработке составов масс с первичными и вторичными каолинами для получения керамических плиток с отработкой технологических параметров производства, которые свидетельствуют о целесообразности их применения при изготовлении данного вида изделий. Комплексное изучение каолинов белорусских месторождений в природном и обогащенном состоянии показало, что они соответствуют требованиям к керамическому сырью для производства плиток различного назначения.

Экспериментальные составы масс для получения керамической облицовочной плитки представлены следующими сырьевыми материалами: огнеупорная глина марки ДНПК (Украина) в количестве 0–30%, легкоплавкая глина «Гайдуковка» (Беларусь) – 30%, каолин Глуховецкого месторождения марки КС-1 (Украина) – 0–3%, природные первичные каолины белорусских месторождений и обогащенный методом отмучивания на сетке № 0063 каолин «Ситница» – от 10 до 45%, полевой шпат Вишневогорский (РФ) – 11%, доломит «Руба» (Беларусь) – 14%. Доля кварцевого песка марки ОВС-020-В (Беларусь) составляла 12%, в экспериментальных композициях она уменьшалась практически вдвое (5%), а затем данный компонент полностью исключался из составов масс.

В табл. 2 приведено содержание вводимых каолинов «Ситница» и «Дедовка» в исследуемые составы.

Приготовление керамической массы осуществлялось методом совместного мокрого помола сырьевых компонентов в лабораторной шаровой мельнице; в качестве электролита был использован триполифосфат натрия. Помол сырьевых компонентов проводился до остатка на сите

№ 0063 – не более 3% с последующим высушиванием готового шликера с влажностью 36,5–39,0% при температуре $(100 \pm 20)^\circ\text{C}$ до влажности 3–4%. Высушенные керамические массы подвергались измельчению и увлажнялись с последующей протиркой через сито № 1. Подготовленные таким образом пресс-порошки с относительной влажностью 5,5–8,0% оставляли вылеживаться в течение суток для их усреднения. При давлении (20 ± 5) МПа на лабораторном прессе отпрессовывались плитки размером 50×50 мм и таблетки диаметром 20 мм.

Образцы сушили при температуре $(100 \pm 20)^\circ\text{C}$, после чего обжигались в электрической муфельной печи при температурах 1000, 1050 и 1100°C (образцы облицовочной плитки) и 1160, 1200°C (образцы плиток для полов) с выдержкой при максимальной температуре 30 мин.

Исследование основных эксплуатационных свойств (водопоглощения, плотности, механической прочности) образцов разработанных составов № 1–8 показало, что увеличение содержания природного каолина «Дедовка» более 10% приводит к замедлению процессов спекания и ухудшению указанных показателей. Это позволило рекомендовать в качестве оптимального количество природных каолинов «Ситница» и «Дедовка» – 10%.

На рис. 2 и 3 приведены зависимости физико-механических характеристик образцов керамических облицовочных плиток с использованием природных и обогащенных каолинов месторождений Республики Беларусь.

Из рис. 2 видно, что свойства образцов, обожженных при температуре 1100°C , имеют следующие показатели: водопоглощение составляет 15,1–20,0%, плотность – 1680–1730 кг/м³, пористость – 33–38%, прочность при изгибе – 14,5–17,0 МПа. Лучшими свойствами характеризуются материалы, в состав которых входит каолин месторождения «Ситница», что объясняется особенностями его химико-минералогического и гранулометрического состава. Введение кварцевого песка в экспериментальные массы в количестве до 5% приводит к значительному ухудшению эксплуатационных характеристик образцов, поэтому при использовании природных каолинов возникает необходимость корректировки указанного компонента в рецептуре составов сырьевых композиций.

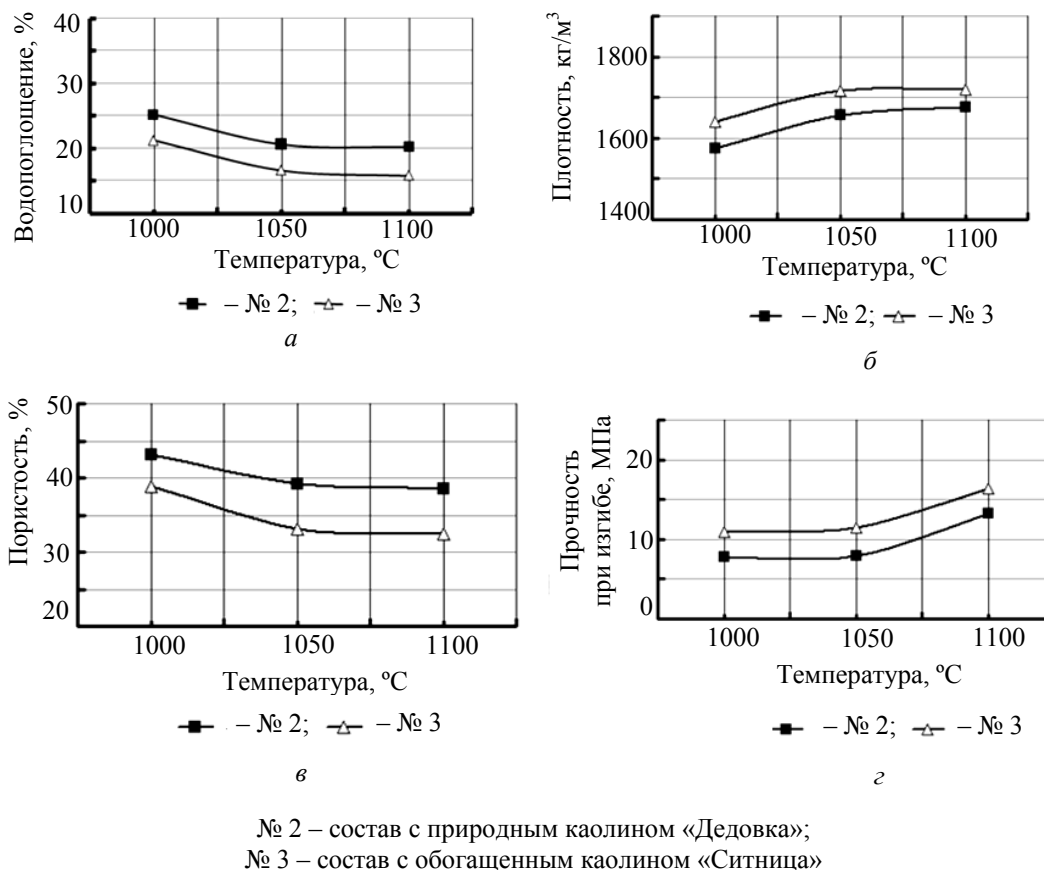


Рис. 2. Зависимость водопоглощения (а), плотности (б), открытой пористости (в) и прочности (г) образцов керамических плиток для внутренней облицовки стен от температуры обжига

Было проведено исследование влияния замены в составах масс огнеупорной глины ДНПК на обогащенный каолин «Ситница» на свойства керамических плиток (рис. 3).

В результате проведенных исследований установлено, что использование обогащенного каолина «Ситница» в керамических массах для производства облицовочных плиток по сравнению с природным способствует интенсификации процессов спекания материала за счет удаления при его обогащении части кремнезема, что подтверждают приведенные на рис. 3 графические зависимости свойств от температуры обжига. Таким образом, в исследуемых составах можно заменить 10–15% огнеупорной глины обогащенным каолином «Ситница», при этом показатели свойств разработанных материалов соответствуют требованиям СТБ 1354-2002.

По данным рентгенофазового анализа качественный состав экспериментальных образцов облицовочных плиток из керамических масс с использованием природных каолинов белорусских месторождений, обожженных при температуре 1100°C, представлен α -кварцем, муллитом, а также полевыми шпатами, что в основном соответствует фазовому составу производственных образцов.

Нами было проведено исследование возможности использования природных каолинов в сырьевых композициях керамических масс для изготовления плиток для полов. Известно [3, 4], что к керамическому материалу этих изделий предъявляются повышенные требования к физико-механическим свойствам, в частности по водопоглощению (не более 3,5% при температуре обжига 1160°C и не более 0,5% при температуре обжига 1200°C), прочности при изгибе (соответственно не менее 25 и 35 МПа). Это, безусловно, связано с качеством спекания, прочностью структуры черепка, количеством стекловидной фазы и др. [1].

Шихтовые составы масс для изготовления образцов керамических плиток для полов определялись на основе заводской рецептуры с заменой украинского каолина-сырца Жежелевского месторождения марки KZ-1, который вводился в количестве 6%, на первичные каолины месторождений «Дедовка» и «Ситница». Частично выводилась огнеупорная глина «Керамик-Веско» (Украина), содержание которой составляло от 18,5 до 37,0%; произведена полная замена обогащенного каолина Глуховецкого месторождения марки KC-1 (Украина) и кварцевого песка марки ОВС-020-В (Беларусь) на природные каолины «Ситница» и «Дедовка», содержание которых изменялось в пределах 6–25%.

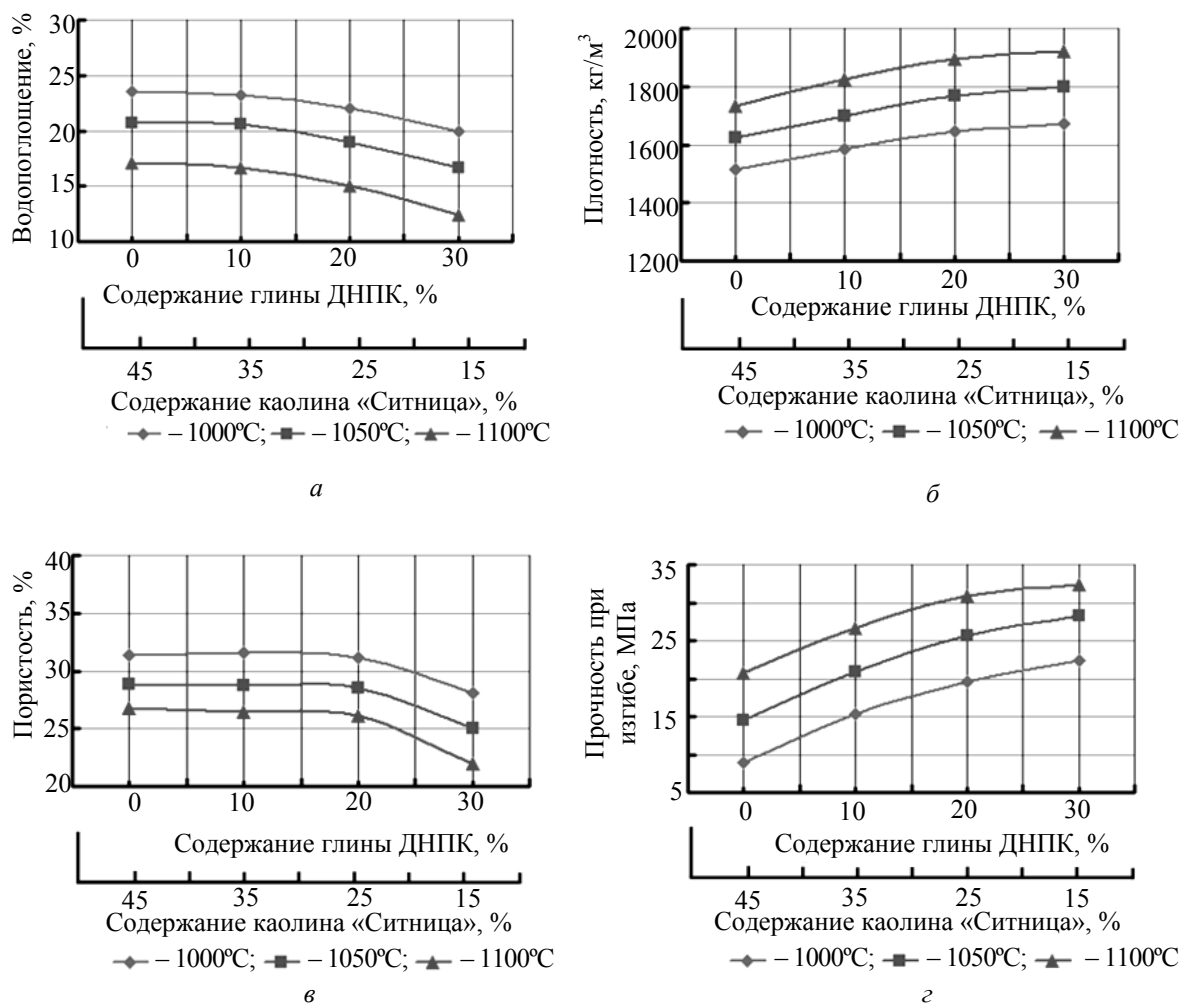


Рис. 3. Зависимость водопоглощения (а), плотности (б), открытой пористости (в) и прочности (г) образцов керамических плиток для внутренней облицовки стен от температуры обжига и содержания обогащенного каолина «Ситница»

Исследована опытная серия составов, содержание отечественных каолинов в которых приведено в табл. 3. Технологический процесс изготовления опытных образцов аналогичен описанному выше способу получения образцов облицовочных плиток.

В табл. 4 представлены основные свойства образцов керамических плиток для полов, обожженных при различных температурах.

Анализ полученных данных позволил проследить закономерность изменения общей

усадки в сторону ее уменьшения с повышением содержания природных каолинов месторождений Республики Беларусь, при этом происходит небольшое увеличение значений водопоглощения, что связано с химико-минералогическими особенностями каолинов «Ситница» и «Дедовка». В дальнейшем, по мере уменьшения содержания каолинов водопоглощение заметно снижается, приближаясь к значениям производственного состава.

Таблица 3

Количество вводимых каолинов «Ситница» и «Дедовка» в составы масс для получения керамических плиток для полов

Наименование месторождения природных каолинов	Номер составов										
	П (производственный)	1С	2С	3С	4С	5С	6Д	7Д	8Д	9Д	10Д
«Ситница»	–	6	18	24,5	17,1	9,7	–	–	–	–	–
«Дедовка»	–	–	–	–	–	–	6	18	24,5	17,1	9,7

Примечание. Индекс «С» соответствует составу с каолином «Ситница»; индекс «Д» – «Дедовка».

Таблица 4

Физико-технические свойства опытных образцов керамических плиток для полов

Показатель	Номер составов										
	П	1С	2С	3С	4С	5С	6Д	7Д	8Д	9Д	10Д
$T_{\text{обж}} = 1160^{\circ}\text{C}$											
Усадка общая, %	5,6	5,4	4,2	4,5	4,6	4,8	4,9	3,8	4,0	4,3	4,7
Водопоглощение, %	2,9	3,3	4,1	4,2	3,8	3,5	7,3	8,2	7,9	7,6	7,5
$T_{\text{обж}} = 1200^{\circ}\text{C}$											
Усадка общая, %	6,7	6,6	4,9	5,3	5,5	5,8	6,4	5,7	5,9	6,1	6,3
Водопоглощение, %	0,3	0,25	0,75	0,8	0,6	0,4	2,2	3,0	2,9	2,5	2,3

На рис. 4 приведены сравнительные показатели прочности образцов, содержащих различные количества каолинов «Ситница», «Дедовка» и производственного составов.

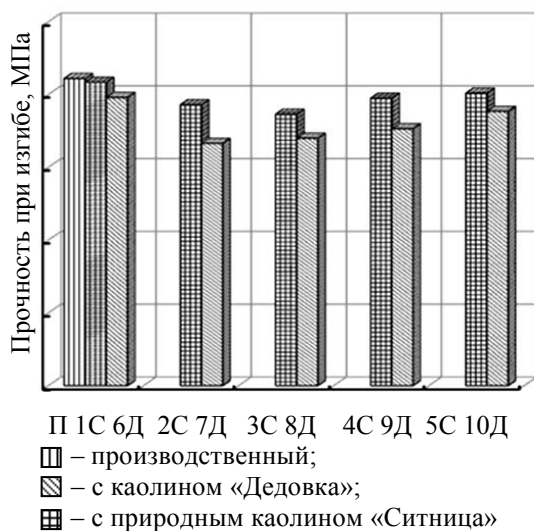


Рис. 4. Механическая прочность при изгибе образцов плиток для полов исследуемых составов, полученных при температуре обжига 1200°C

Образцы керамических плиток для полов с использованием каолина «Ситница» по сравнению с образцами на основе каолина «Дедовка» являются более прочными в связи с повышенным содержанием Al_2O_3 (20,4–20,7%). Кроме того, они отличаются меньшим количеством свободного кварца (41,8% против 66,7%), что благоприятно сказывается на процессе спекания таких масс. Однако в связи с повышенным содержанием Fe_2O_3 в каолине «Ситница» (1,56%) образцы с его использованием имеют темно-серый цвет, что необходимо учитывать при получении неглазурованных изделий. С использованием менее железистого каолина «Дедовка» при значениях водопоглощения 7,3–8,2% при 1160°C необходимо дополнительно вводить флюсующие компоненты с целью активации процесса спекания: легкоплавкие глины, полевые шпаты и полевошпатовые

пески, молотое стекло и др. Разработанные составы масс с использованием каолина «Ситница» могут быть рекомендованы для получения плиток керамических для полов типа «грес» с водопоглощением менее 0,5% при условии повышения температуры обжига до 1200°C .

Согласно лабораторным испытаниям, наиболее близкими по свойствам к производственным образцам плитки для полов являются экспериментальные образцы составов № 1 и 6 с содержанием природных каолинов «Ситница» и «Дедовка» в количестве 6%. Была выпущена опытная производственная партия керамических плиток для полов размером $300 \times 300 \times 7$ мм в условиях ОАО «Керамин» с использованием следующих составов масс:

- состав 1 – с полной заменой Жежелевского каолина-сырца на природный каолин «Ситница»;
- состав 2 – с полной заменой Жежелевского каолина-сырца на природный каолин «Дедовка» с добавкой 1,5% глины «Гайдуковка».

Установлено, что после проведения более масштабных испытаний и при условии разработки белорусских месторождений каолинового сырья разработанные составы могут быть внедрены в производстве плиток для полов.

Заключение. Результаты экспериментальных исследований, полученные в процессе выполнения работы, подтвердили возможность и целесообразность применения каолинов двух наиболее значимых месторождений Республики Беларусь «Ситница» и «Дедовка» для производства керамических плиток для внутренней облицовки стен и полов, а также керамогранита. Использование отечественных каолинов позволит существенно снизить импорт дорогостоящего ценного глинистого сырья и получить изделия с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

Литература

1. Мороз, И. И. Технология строительной керамики / И. И. Мороз. – Киев: Высш. шк., 1991. – 315 с.
2. Плитки керамические глазурованные для внутренней облицовки стен. Технические условия:

СТБ 1354-2002. – Введ. 01.07.2003. – Минск: М-во архитектуры и строительства Респ. Беларусь, 2002. – 9 с.

3. Плитки керамические для полов. Технические условия: ГОСТ 6787-2001. – Введ. 01.01.2003. – Минск: Межгос. науч.-техн. комиссия по стандартизации, техн. нормированию и сертификации в строительстве, 2002. – 9 с.

4. Плитки и плиты керамические. Определение, классификация, показатели качества и маркировка: СТБ EN 14411-2009. – Введ. 01.01.2010. – Минск: Госстандарт, 2009. – 81 с.

5. Особенности химико-минералогического состава и свойства каолинов белорусских месторождений / О. А. Сергиевич [и др.] // Стекло и керамика. – 2012. – № 3. – С. 25–31.

6. О возможности повышения кондиционности каолинового сырья Республики Беларусь

различными методами обогащения / Г. Н. Малиновский [и др.] // Строительная наука и техника. – 2011. – № 4. – С. 7–13.

7. Технология керамики: программа, метод. указания и контр. задания / Е. М. Дятлова [и др.]. – Минск: БГТУ, 2005. – 56 с.

8. Павлов, В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.

9. Павлов, В. Ф. Разработка составов масс на основе Ангреноского каолина для производства плиток для полов при скоростном режиме обжига / В. Ф. Павлов, И. В. Шаламова // Труды НИИстройкерамика. – 1979. – Вып. 33. – С. 5–18.

10. Ангренские вторичные и первичные каолины – сырьевая база Ангреноского керамического комбината / К. К. Квятковская [и др.] // Труды НИИстройкерамика. – 1968. – Вып. 29. – С. 5–18.

Поступила 22.02.2013

УДК 666.949:666.767

Е. И. Румынская, аспирант (БНТУ);**М. И. Кузьменков**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЯХ ПО СТАЛЬНЫМ СТРОИТЕЛЬНЫМ КОНСТРУКЦИЯМ**

Дано обоснование перспективности использования фосфатных связующих для получения огнезащитных покрытий. Разработан состав огнезащитного покрытия на основе фосфатного связующего холодного отверждения и изучены его свойства. Установлена общая схема взаимодействия компонентов в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Исследована природа термохимических процессов, протекающих в покрытии при нагревании.

Justification of prospects of use of phosphatic sheaves for receiving fireproof coverings is given. The structure of a fireproof covering on the basis of a phosphatic binding cold curing is developed and its properties are studied. The general scheme of interaction in $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system is established. The thermochemical nature of processes is investigated.

Введение. Одними из наименее пожарозащищенных строительных элементов являются стальные несущие конструкции. Для большинства сталей критической принята температура, равная 500°C , при которой предел текучести металла снижается до величины рабочих напряжений, вызванных внешней нагрузкой и собственной массой конструкции. После ее достижения происходят деформация строительных конструкций и практически мгновенное их разрушение [1].

В Республике Беларусь существует острая проблема огнезащиты металлоконструкций. В то же время отсутствуют материалы отечественного производства 1-й группы огнестойкости, способные обеспечивать при огневом воздействии до 1100°C теплоизоляцию несущих металлических конструкций в течение 150 мин [2].

Исходя из вышеизложенного, прикладной целью исследования явилась разработка эффективных огнезащитных покрытий для стальных конструкций 1-й группы огнестойкости с использованием сырьевых ресурсов страны.

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

- термостойкость, т. е. устойчивость к мгновенному тепловому удару;
- огнестойкость – способность сохранять свои свойства при температурном воздействии до 1100°C на протяжении не менее 150 мин;
- способность изолировать тепловой поток огневого воздействия, при этом сохранять целостность, препятствовать разрушению защищаемого материала;
- отсутствие выделения токсичных веществ при огневом воздействии;
- хорошая адгезия к стальным конструкциям;
- технологичность – способность обеспечивать быстрый темп отверждения покрытия после его нанесения;

- атмосферостойкость;
- долговечность.

Кроме этого, покрытие должно обладать ингибирующими свойствами.

С учетом этих требований осуществлялся выбор компонентов для создания композиционного материала.

Основным и наиболее ответственным компонентом огнезащитного материала, обуславливающим его свойства, является связующее вещество. Именно связующее обеспечивает и определяет главные физико-химические и эксплуатационные свойства покрытия.

В качестве связующих в огнезащитных материалах в промышленном масштабе апробировано ряд органических и неорганических веществ [3–6]. Они, как правило, имеют как достоинства, так и недостатки. Например, вспучивающиеся покрытия на основе органических связующих технологичны, обладают высокими архитектурно-декоративными и техническими характеристиками. Однако они обеспечивают предел огнестойкости конструкций только до 1 ч, а продукты горения таких покрытий токсичны.

Огнезащитные покрытия на жидком стекле обеспечивают пределы огнестойкости до 3 ч, но они не технологичны из-за короткой продолжительности их хранения. Кроме того, они хрупкие, характеризуются низкой адгезией, недостаточной атмосферостойкостью и поэтому недолговечны. Со временем такие составы карбонизируются, что ухудшает декоративные и эксплуатационные свойства обработанных поверхностей.

Вышеуказанному комплексу требований в наибольшей мере соответствуют фосфатные связующие. Данные типы связующих обеспечивают требуемые 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, обладают хорошей адгезией к стальным конструкциям. Следует отметить, что 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 [7–13].

Наиболее перспективными из числа фосфатных связующих для решения поставленной задачи являются те, при разложении которых будет выделяться химически связанная вода, а также другие газообразные продукты, которые в совокупности препятствуют доступу кислорода в зону горения, и тем самым способствовать выполнению своего рода огнетушащей роли.

Таким связующим, с нашей точки зрения, может быть магнийаммонийфосфатное связующее, которое можно получать с использованием промышленно выпускаемого сырья – аммофоса марки 12-52 [14], представляющего собой смесь дигидрофосфатов и гидрофосфатов аммония.

В качестве отвердителя такой связки нами предложено применять тонкодисперсный порошок, получаемый из отработанного периклазохромитового огнеупорного кирпича марки ПХЦ [15] во вращающихся цементных печах.

С учетом вышесказанного разработку огнезащитного состава проводили на основе магнийаммонийфосфатного связующего, обеспечивающего быстрое отверждение состава. В качестве сырьевых компонентов для создания связующего использовали отработанный периклазохромитовый огнеупор и аммофос. Предполагалось, что при взаимодействии выбранных сырьевых компонентов образуются двойные магнийаммонийфосфаты, которые при воздействии на них высоких температур способны разлагаться с выделением газообразных продуктов (аммиака). Они не поддерживают горение и, таким образом, блокируют очаги пожара. При дальнейшем температурном воздействии разложение аммиака на азот и водород идет с затратами энергии, что также снижает температуру пожара.

Для обеспечения хороших теплоизоляционных свойств в качестве наполнителя был использован вспученный вермикулит [16]. Вермикулит в своем составе содержит цеолитную воду, которая при температурном воздействии удаляется и, таким образом, тоже вносит свой вклад в снижение температуры горения и обеспечение термоизоляции.

Сведения о реакции взаимодействия вышеуказанных сырьевых компонентов и химии

твердения магнийаммонийфосфатных связующих, приведенные в литературных источниках, немногочисленны. Можно отметить, что для таких систем характерно сложное взаимоотношение между составом, фазовым состоянием исходных компонентов и прочностью образующихся структур. Поэтому, безусловно, невозможно точно спрогнозировать условия получения вяжущего из данного техногенного сырья, а также механизм взаимодействия двойного оксида $MgO \cdot Cr_2O_3$ с аммофосом.

Резюмируя все вышеизложенное, можно заключить, что принятая к исследованию система $NH_4H_2PO_4 - (NH_4)_2HPO_4 - MgO - Cr_2O_3 - H_2O$ является сложной, она не изучена, сведений о характере кристаллизационных процессов, лежащих в основе твердения этой композиции, в литературе не обнаружено. Проведение исследований процесса фазообразования в вышеуказанной системе в неравновесных условиях представляет научный интерес.

Поэтому одной из целей работы было установление термохимических превращений в огнезащитном покрытии, что позволит управлять процессом получения связующего и внесет определенный вклад в химию и технологию фосфатных материалов.

Основная часть. На первом этапе работы на выбранном сырье для установления оптимального соотношения компонентов был исследован ряд составов. В качестве функции оптимизации составов использовали прочностные и адгезионные свойства. Из графика, представленного на рис. 1, видно, что максимальное значение величин адгезии и прочности при сжатии [17] достигается в диапазоне процентного содержания аммофоса 40–50 мас. %. Водотвердое соотношение при этом составило 0,2. Набор механической прочности при сжатии указанной выше системы особенно интенсивно осуществляется в первые четверо суток (до 90% конечной прочности).

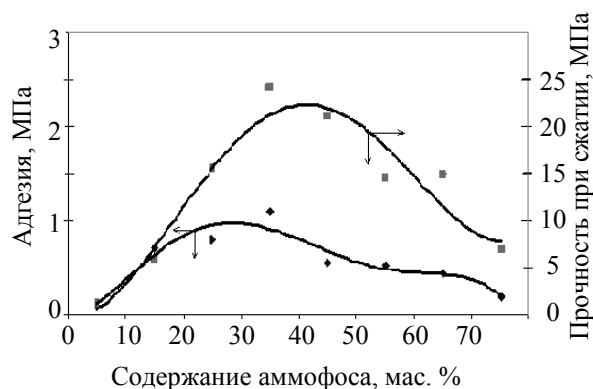


Рис. 1. Зависимость адгезии и прочности при сжатии огнезащитной композиции от содержания фосфатного связующего

Существенная разница значений показателей вышеуказанных свойств, получаемых при меняющемся процентном соотношении сырьевых компонентов, объясняется не только реологией, но и разным фазовым составом продуктов взаимодействия, образующихся в данной композиции.

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), основной фазой новообразований в данной системе является струвит $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Присутствуют также дифракционные максимумы меньшей интенсивности, отвечающие наличию диттмарита. При увеличении в составе содержания аммофоса свыше 60 мас. % появляется наряду со струвитом другое новообразование – шертеллит.

После рассмотрения полученных результатов оптимизацию состава огнезащитного покрытия производили путем изменения содержания указанных компонентов в следующих пределах: связующее (аммофос) – 40–50 мас. %, отвердитель связующего (периклазохромитовый порошок) – 50–60 мас. %. Наиболее высокие показатели свойств покрытия наблюдаются при следующем содержании компонентов: 42 мас. % фосфатного связующего и 58 мас. % отвердителя.

Разработку состава покрытия вели, варьируя содержание магнийаммонийфосфатного связующего, регулятора схватывания и вермикулита. Функцией оптимизации для покрытия служила совокупность требований по прочности при сжатии, адгезии и консистенции. При этом учитывали требования по снижению плотности покрытия, а также удешевлению его стоимости. Оптимальным, с учетом всем требований, является состав с содержанием вермикулита 20 мас. %.

На втором этапе работы основной целью явилось исследование процесса отверждения композиции, а также фазовых превращений, происходящих в системе под действием температурных нагрузок до 1100°C. Полученные результаты дадут возможность прогнозировать поведение покрытий при пожаре, управлять их свойствами и, как следствие, в дальнейшем разработать эффективные огнезащитные материалы.

Влияние количества наполнителя на устойчивость покрытия к температурному воздействию оценивали методом измерения адгезии и прочности после нагревания образцов в диапазоне температур 100–1100°C.

Из графических зависимостей, представленных на рис. 2 и 3, видно, что наблюдается падение адгезии и прочности при температурах 300 и 900°C.

С помощью дифференциального термического анализа были исследованы термические эффекты, происходящие при нагревании в составах.

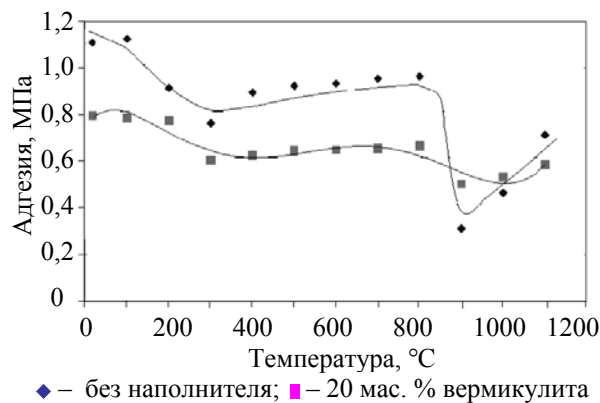


Рис. 2. Зависимость адгезии огнезащитной композиции и покрытия на ее основе от температуры

Для установления природы этих термических эффектов были сняты рентгенограммы исследуемых составов, а именно: композиции без наполнителя и покрытия с вермикулитом. Также были сняты рентгенограммы состава покрытия после температурного воздействия 170, 260 и 690°C.

Из анализа данных дериватограмм и РФА следует, что в композиции без наполнителя в диапазоне температур от 50 до 400°C наблюдаются два эндозффекта с минимумами при 109 и 222°C. Первый эндозффект связан с дегидратацией и деаммонизацией струвита, о чем свидетельствуют данные рентгенограммы образца, термически обработанного при 170°C. Второй эндозффект в диапазоне 190–260°C обусловлен дегидратацией диттмарита и его деаммонизацией, а также продолжением дегидратации струвита. Это видно из анализа рентгенограммы композиции, термообработанной при 280°C, где зафиксировано увеличение интенсивности дифракционных максимумов диттмарита.

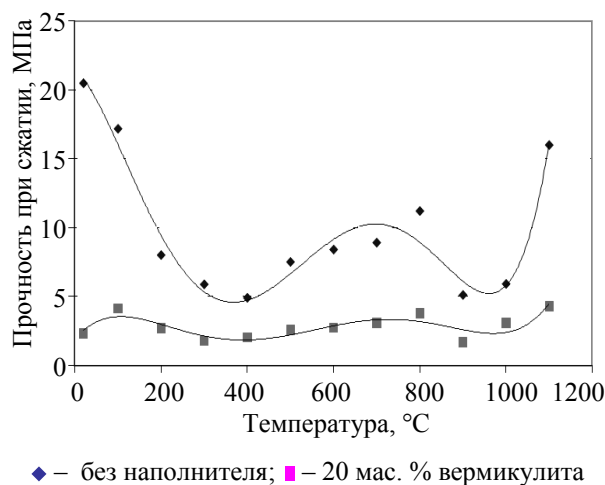


Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии огнезащитной композиции и покрытия на ее основе от температуры

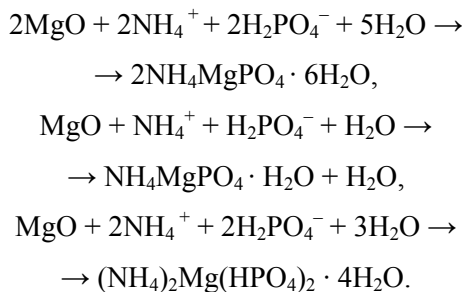
У покрытия происходят аналогичные термохимические процессы. Однако в температурном интервале 50–400°C на дериватограмме наблюдается один эндоэффект с минимумом при 130°C. Это связано с тем, что вермикулит при данных температурах интенсивно отдает воду.

Третий тепловой эффект – экзотермический – происходит в диапазоне температур 600–700°C. Максимум экзоэффекта для композиции наблюдается при температуре 663°C, для покрытия – при 679°C. В данном температурном диапазоне происходит окончательная дегидратация и деаммонизация диттмарита, а также поликонденсация с образованием дифосфата магния. Это подтверждается рентгенографическими данными композиции после ее термообработки при 680°C, что согласуется с литературными данными о полном переходе связующего в ортофосфат магния при 900°C [18].

Таким образом, падение значений адгезии и прочности при 300 и 900°C связано со структурными превращениями в огнезащитном покрытии, а именно: дегидратацией и деаммонизацией струвита при 300°C и кристаллизацией орто- и пирофосфатов магния в температурном диапазоне 600–900°C.

Из графических зависимостей, представленных на рис. 2 и 3, видно, что введение вермикулита снижает падение прочностных и адгезионных свойств покрытия в указанных температурных интервалах. Кривые графических зависимостей изменения свойств покрытия являются более пологими. Это обеспечивает стабильность проявления требуемых свойств покрытия в диапазоне температур 100–1100°C и тем самым гарантирует надежность его работы при пожаре.

Заключение. На основании вышеизложенного схема термохимических превращений в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ может быть описана следующими реакциями:



Установлено, что при взаимодействии оксида магния и аммонийфосфатного связующего выделяются смешанные магнийфосфатные новообразования, важнейшим из которых является струвит $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Разработан способ предотвращения спада прочности при воздействии температуры в

композиции на основе магнийаммонийфосфатной связки.

Разработанное эффективное покрытие позволит решить проблему огнезащиты стальных конструкций.

Предварительные экономические расчеты стоимости покрытий на магнийаммонийфосфатном связующем показывают, 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.

Литература

1. Пожарная безопасность строительства / Г. И. Касперов [и др.] // Курс лекций / под общ. ред. Г. И. Касперова. – Минск: КИИ МЧС Респ. Беларусь, 2007. – 266 с.
2. 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 Респ. Беларусь, 2000. – 9 с.
3. Страхов, В. Огнезащита строительных конструкций: современные средства и методы оптимального проектирования / В. Страхов, А. Гаращенко // Строительные материалы. – 2002. – № 6. – С. 2–5.
4. Филимонов, В. П. Тенденция развития рынка материалов для пассивной огнезащиты / В. П. Филимонов // Пожаровзрывобезопасность. – 2003. – № 4. – С. 49–55.
5. Новые огнезащитные покрытия / Н. М. Иванова [и др.] // Строительные материалы. – 1998. – № 12. – С. 12.
6. Огнезащитная композиция для гибких элементов конструкций: пат. 2084476 Российская Федерация, МПК С 08 L 027/18, С 08 K 013/02, С 09 K 021/14 / А. Я. Сарган, Ю. П. Богданова, В. Е. Грушко, В. И. Пашинин, И. А. Смирнова. – Заявл. 20.07.1997; опубл. 10.03.1998.
7. Kalleder, Axel. Non-flammable materials by nanotechnology / Axel Kalleder // Proceedings of Conference "Fire Retardant Coatings III". – 2003. – P. 77–85.
8. Судакас, Л. Г. Фосфатные вяжущие системы / Л. Г. Судакас. – СПб.: РИА «Квинтет», 2008. – 260 с.
9. Characteristic and durability test of magnesium phosphate cement-based material for rapid repair of concrete / Q. Yang [et al.] // Materials and Structures. – 2000. – Vol. 33. – P. 229–234.
10. Phuong, Thai lam. 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, 2004. – P. 106.

11. High-Early-Strength Magnesium Phosphate Cement with Fly Ash / Heng Ding [et al.] // *ACI Materials Journal*. – 2005. – P. 45–46.

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

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

14. Аммофос. Технические условия: ГОСТ 18918-85. – Введ. 01.01.86. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 26 с.

15. Изделия огнеупорные и высокоогнеупорные для футеровки вращающихся печей. Технические условия: ГОСТ 21436-2004. – Введ. 01.01.2006. – М.: Стандартинформ, 2005. – 15 с.

16. Вермикулит вспученный: ГОСТ 12865-67. – Введ. 01.07.68. – М.: Гос. строительный комитет СССР, 1987. – 7 с.

17. Смеси растворные и растворы строительные. Технические условия: СТБ 1307-2012. – Введ. 01.01.2013. – Минск: НПП РУП «Стройтехнорм», 2012. – 32 с.

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

Поступила 01.03.2013

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);
В. В. Шевчук, доктор химических наук, заведующий отделом минеральных удобрений
(ИОНХ НАН Беларуси)

ВЛИЯНИЕ АПОЛЯРНЫХ РЕАГЕНТОВ НА КАЧЕСТВЕННО-КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ФЛОТАЦИИ ЖЕЛВАКОВЫХ РУД

Приведены результаты исследований по обогащению желваковых фосфоритов методом флотации, который включает комбинированное применение гетерополярных карбоксильных реагентов-собирателей в смеси с аполярными веществами типа керосина и малорастворимых в воде ПАВ. Показано, что применение такого режима позволяет повысить содержание P_2O_5 в концентрате и его извлечение, увеличивает скорость флотации фосфоритов и позволяет значительно повысить верхний предел крупности флотируемых частиц, а также оказывает существенное влияние на устойчивость и кинетику разрушения флотационных пен, образующихся при использовании в качестве реагентов-собирателей анионных ПАВ.

The results of studies of nodular phosphorites enrichment by flotation, which includes the combined use of heteropolar carboxyl reagent collector mixed with apolar substances like kerosene and slightly water-soluble surfactants. It was shown that the use of this regime allows to increase the content of P_2O_5 in concentrate and recovery, increases the rate of flotation of phosphate rock and can significantly increase the upper limit of the particle size of float, and has a significant impact on the stability and kinetics of the destruction of flotation foams produced using anionic surfactants as reagents collector.

Введение. Анализ работы обогатительных фабрик, перерабатывающих фосфоритные руды, показывает, что путем промывки, дезинтеграции и обесшламливания измельченной руды может быть получен продукт с содержанием 18–21 мас. % P_2O_5 , пригодный только для получения фосфоритной муки [1, 2]. Для получения концентрата, предназначенного для производства фосфорных удобрений, содержащего не менее 24 мас. % P_2O_5 и незначительное количество вредных примесей (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , CO_2), мытая фосфоритная 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 пуль-

пу 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 обеспечивают насыщение пульпы прочными воздушными пузырьками, которые поднимают на поверхность флотируемые минеральные частицы.

Ассортимент флотационных реагентов, применяемых в настоящее время для флотации полезных ископаемых, весьма разнообразен. Среди них встречаются органические и неорганические вещества, естественные продукты и синтетические соединения, хорошо растворимые и практически нерастворимые в воде.

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. Условность такой классификации заключается в том, что один и тот же флотационный реагент может быть одновременно собирателем и пенообразователем; для одних минералов он является собирателем, а для других – подавителем и т. д. [3, 4].

Реагенты-собиратели (коллекторы) представляют собой, как правило, органические соединения, обладающие способностью адсорбироваться на поверхности минералов, уменьшая смачиваемость их водой и облегчая их прилипание к пузырькам воздуха.

В зависимости от структуры молекулы собиратели делятся на гетерополярные и аполярные. Большинство собирателей представляют собой поверхностно-активные гетерополярные вещества.

Наиболее эффективными и часто применяемыми при флотационном обогащении фосфоритовых руд являются карбоксильные собиратели – сульфатное мыло и талловое масло, относящиеся к классу анионных ПАВ. Они представляют собой смесь ненасыщенных карбоновых кислот (олеиновой, линолевой и линоленовой), а также карбоновых кислот разветвленного типа, известных под названием смоляных. Наибольшей эффективностью собирательного действия в отношении фосфоритов обладает олеат натрия, однако этот реагент имеет довольно высокую стоимость.

Основная часть. Проведенные нами ранее исследования по обогащению белорусских желваковых фосфоритов с использованием карбоксильных собирателей [5] выявили ряд осложнений, возникающих при использовании в качестве собирателей только анионных ПАВ. Эти осложнения в основном заключаются:

- в больших удельных расходах реагентов, применяемых для флотационного обогащения руд Мстиславльского месторождения, которые во много раз выше, чем при обогащении апатитовых руд Хибинского месторождения, вследствие очень тонкого измельчения белорусских фосфоритов с целью получения высококачественного флотационного концентрата и снижения потерь P_2O_5 с отходами производства;

- в образовании стабильной объемной пены во флотационных машинах по причине образования так называемой «трехмерной пены», пузырьки которой стабилизируются очень тонкими минеральными частицами;

- в низкой эффективности процессов обезвоживания продуктов обогащения белорусских фосфоритов (осветления, сгущения, фильтрации, сушки) вследствие тонкодисперсного состава перерабатываемых суспензий.

С целью устранения отмеченных выше недостатков, обнаруженных при обогащении белорусских фосфоритов при применении в качестве собирателей карбоксильных соединений, нами исследовано влияние добавок аполярных реагентов и малорастворимых в воде ПАВ к анионным собирателям типа олеат натрия, талловое масло, сульфатное мыло на качественно-количественные показатели обогащения желваковых фосфоритов Мстиславльского месторождения (извлечение и содержание P_2O_5 в окончателном фосфоритовом концентрате), на скорость формирования и разрушения флотационных пен и кинетику обезвоживания продуктов

обогащения фосфоритов. Результаты этих исследований изложены ниже.

Аполярные вещества в большинстве своем представляют различные углеводородные жидкости, условно называемые маслами, и пастообразные продукты, получаемые из нефти, каменных углей, при разгонке древесной смолы. В отличие от гетерополярных веществ они составлены неполярными молекулами, соединенными одна с другой дисперсионными ван-дер-ваальсовыми силами. К этой группе можно отнести реагенты, состоящие из дипольных молекул, но обладающие сильно развитыми гидрофобными (аполярными) группировками. Примером таких реагентов являются средние и высшие спирты, карбоновые кислоты. Реагенты, состоящие из таких молекул, не растворяются в воде и ведут себя аналогично реагентам, состоящим из аполярных молекул.

Ассортимент аполярных масел довольно широк. По своему химическому составу – это ациклические, нафтеновые, терпеновые и ароматические углеводороды, в которых отсутствуют полярные гидратированные группы. Они очень слабо взаимодействуют с диполями воды. Между атомами в молекулах аполярных соединений действуют только ковалентные связи. Из-за отсутствия солидофильных групп аполярные собиратели не могут образовывать на поверхности минералов ориентированных адсорбционных слоев и их закрепление основано на адгезии и происходит тем легче, чем меньше гидрофилизирована поверхность минерала. Растекание аполярной жидкости по поверхности минерала в присутствии воды возможно лишь при условии, если это вещество лучше смачивает данную поверхность, чем вода. Аполярные соединения не могут вытеснить воду с поверхности минеральной частицы при растекании по ней. Конечный результат образования пленки неполярного реагента на минерале зависит от гидратированности поверхности. Присоединение аполярных реагентов к минералам принципиально возможно при любой степени гидратированности. Однако на основании правила полярностей известно, что чем гидрофобнее поверхность минералов, тем больше вероятность закрепления на этой поверхности частиц неполярного соединения. Большое значение приобретает предварительное воздействие на поверхность частиц поверхностно-активных веществ, которые обеспечивают определенное снижение гидратированности минерального зерна до его контакта с аполярными соединениями. Молекулы ПАВ, сорбируясь на минерале, уменьшают разность полярностей между поверхностью минерала и аполярными реагентами и этим

облегчают закрепление их на минеральных зернах, что приводит к значительному усилению гидрофобности флотируемых частиц, повышению прочности прилипания их к пузырькам и, как следствие, к интенсификации флотационного процесса фосфоритов при меньших расходах гетерополярных собирателей. Кроме того, установлено, что аполярные реагенты, как правило, улучшают свойства флотационной пены и их оптимальную устойчивость.

Водные растворы как олеата натрия, так и сульфатного мыла и омыленного таллового масла при используемых концентрациях имеют мицеллярную структуру. Это иллюстрируют полученные нами изотермы поверхностного натяжения их растворов, представленные на рис. 1. Критические концентрации мицеллообразования (ККМ), определенные по точке перелома кривых зависимости $\sigma = f(\ln C)$, равны 0,025 и 0,14 мас. % для олеата натрия и таллового мыла соответственно. Исходное содержание растворов – 5 мас. %, флотационное содержание – 0,014–0,017 мас. %, что соответствует расходу 1500–2000 г/т.

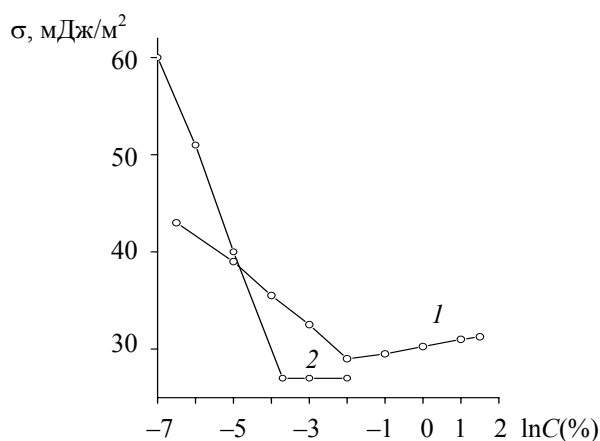


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения:
1 – талловое масло; 2 – олеат натрия

При совместном использовании мицеллообразующих ионных ПАВ и аполярных реагентов очень важную роль в их флотационном действии играет процесс солубилизации, т. е. коллоидного растворения аполярных соединений в мицеллах ПАВ. Во-первых, вследствие чрезвычайно низкой растворимости углеводов в воде возникает проблема обеспечения их равномерного распределения в объеме флотационной пульпы и контакта с наибольшим количеством частиц минерала. Эта задача успешно решается благодаря солубилизации аполярных соединений растворами ПАВ, так как мицеллы последних, равномерно распределяясь по всему объему флотационной суспензии, увлекают с собой, как бы разносят, солубилизованные в них молекулы

аполярных реагентов. Во-вторых, в результате включения аполярного солубилизата в углеводородную часть мицеллы образуется так называемая «солюмицелла», которая при соприкосновении с поверхностью флотируемой частицы закрепляется на ней в основном благодаря хемосорбции полярных групп мыл с последующим разворачиванием, т. е. разрывом солюмицеллы с обнажением углеводородных цепей ПАВ и молекул углеводорода, синергитически усиливающих гидрофобизацию поверхности минерала.

При изучении адсорбции эмульсионных составов олеат натрия – углеводов на фосфате – фторкарбонатапатите методом ИК-спектроскопии установлено увеличение адсорбционной активности олеата натрия под влиянием углеводов. Хотя характер полос поглощения, характерных для валентных колебаний олеата натрия (1540, 1575 см⁻¹), не изменился, но значительно возросла их интенсивность. При этом появились полосы поглощения в области 1600 см⁻¹, присущие колебаниям СН-групп и характерные для ИК-спектров аполярных реагентов. Даже отмывка фосфата не приводит к исчезновению соответствующих полос ИК-спектра. Следовательно, солубилизованный углеводород прочно удерживается на поверхности фосфата, что оказывает положительное влияние на флотируемость фосфоритов.

Поскольку коллоидная растворимость углеводов в растворах ПАВ ограничена и определяется гидрофильно-липофильным балансом молекул ПАВ, составом и строением молекул углеводов, а также зависит от многих других факторов (концентрации раствора, температуры, ионной силы и т. д.), то при введении в систему количеств солубилизата, превышающих предельное значение солубилизации, как правило, происходит эмульгирование углеводорода в растворе ПАВ, и последний играет роль стабилизатора образующейся эмульсии. Это также обеспечивает равномерное распределение реагентов в суспензии и их доступ к минеральным частицам.

Достаточно широкое применение из аполярных реагентов находит керосин, представляющий собой смесь жидких легких предельных углеводов (прозрачная, бесцветная или желтоватая жидкость с плотностью 0,82–0,84 г/см³ и температурой кипения 150–300°C). Керосин применяется как самостоятельный собиратель при флотации минералов, имеющих достаточно высокую природную гидрофобность. Следует также отметить, что собиратели этого типа отличаются непостоянством состава и присутствием в значительных количествах других ПАВ, которые существенно влияют на флотацию в положительную или отрицательную

сторону. Так, состав керосина в большей степени зависит от того, из какой нефти он получен. Химический состав различных нефтей колеблется в широких пределах содержания углеводородов предельного, циклического ряда, так называемых нафтеннов, а также кислородсодержащих соединений. Все это сказывается на различии состава и флотационных свойств получаемых из них керосинов. Данные по коллоидному растворению углеводородов и других олеофильных жидкостей в мицеллярных растворах карбоксильных собирателей приведены в табл. 1.

Из представленных результатов видно, что керосин и другие углеводороды ПО «Нафтан», а также олеофильные полярные соединения типа алифатических спиртов и кислот способны в достаточном количестве сольubilизироваться растворами таллового масла и олеата натрия. При этом эффект сольubilизации, в частности омыленным талловым маслом, зависит от природы и химического строения сорастворяющихся соединений. Достаточно большую способность к сольubilизации в растворах карбоксильных собирателей проявляют спирты. Так, сосновое масло, состоящее преимущественно из спиртов терпенового ряда, имеет высокие значения как истинной, так и коллоидной растворимости. Хорошо сольubilизируется растворами таллового мыла керосин в отличие от вакуумного дистиллята и смеси углеводородов, что свидетельствует о том, что эти фракции содержат углеводороды с большей углеводородной цепью по сравнению с короткоцепочечными углеводородами, входящими в состав керосиновой фракции.

Таблица 1

Сольubilизация органических олеофильных жидкостей 5%-ным раствором таллового масла

Сольubilизат	Растворимость сольubilизата		
	общая, мл/100 мл	коллоидная	
		мл/100 мл	г/100 мл
Гептиловый спирт	1,20	1,09	0,90
Капроновая кислота	0,72	0,32	0,30
Сосновое масло	6,40	3,70	3,40
Керосин	1,22	1,17	0,94
Вакуумный дистиллят (ПО «Нафтан»)	0,24	0,24	–
Смесь углеводородов (ПО «Нафтан»)	0,16	0,16	–

Исследование флотационной способности композиций таллового мыла с сольubilизированными добавками показало, что наиболее эффективно влияют на показатели флотации

желваковых фосфоритов легкие топливные масла, в частности керосин и вакуумный дистиллят (табл. 2).

Таблица 2

Влияние аполярных соединений на флотиремость фосфоритовой руды (расход соды – 3000 г/т, жидкого стекла – 1000 г/т)

Расход реагентов, г/т		P ₂ O ₅ , мас. %		
талловое масло	вспениватель	ε	β _{конц}	β _{хв}
1000	–	95,9	20,3	2,5
1500	–	96,5	20,2	1,8
2000	–	98,4	19,2	1,0
Керосин				
1500	240	97,4	20,1	1,4
1500	480	95,5	22,4	1,9
1500	720	95,7	20,8	2,0
1500	1500	93,6	24,0	2,4
2000	640	97,0	20,6	1,6
2000	860	95,9	21,7	1,9
2000	1400	93,5	23,3	2,4
Вакуумный дистиллят ВД-1				
1000	40	94,3	21,4	2,3
1500	60	97,4	21,4	1,3

Примечание. β – содержание; ε – извлечение; γ – выход. То же для табл. 3–5.

В этом случае при введении углеводородной добавки в количестве, соответствующем предельной сольubilизации в растворе собирателя, наблюдается увеличение качества получаемого продукта при сохранении высокого извлечения P₂O₅. Введение углеводородов в состав собирателя в количествах, превышающих предельную сольubilизацию и обуславливающих эмульгирование, способствует повышению качества фосфоритного концентрата, но при этом извлечение несколько снижается. Использование спиртовых добавок (алифатических спиртов и соснового масла) обеспечивает некоторое изменение показателей флотационного процесса. Кроме того, добавки углеводородов регулируют пенообразующую способность собирателя, обеспечивая оптимальное время жизни флотационной пены. Наибольшее влияние на пенообразование при флотации оказывает эмульгированная часть углеводорода, так как при закреплении эмульсионных капелек на пузырьке воздуха происходит растекание масла по его поверхности (явление омасливания), что снижает гидратацию и вызывает коалесценцию пузырьков, т. е. гашение пены.

Ввиду того, что конечный результат образования пленки аполярного собирателя на минерале зависит от гидратированности его поверхности,

большое значение приобретает предварительное воздействие на эту поверхность ионогенных собирателей или поверхностно-активных веществ, способных закрепляться своими полярными группами на поверхности минерала до контакта минерала с аполярным собирателем. Такое воздействие ионогенных собирателей, гидрофобизирующее минерал, может снизить гидратированность минеральной поверхности до такой степени, которая обеспечит растекание аполярного собирателя и прочное его закрепление на поверхности минерала. Последнее положение является принципиально важным, так как необычайно расширяет область применения аполярных собирателей. Эти реагенты можно применять не только для флотации весьма ограниченного числа минералов, обладающих высокой природной гидрофобностью, но практически для любых, даже предельно гидратируемых окисленных минералов, если введению в пульпу аполярного собирателя будет предшествовать обработка флотируемого минерала ионогенным собирателем.

В табл. 3 представлены данные о влиянии добавок керосина на качественно-количественные показатели флотации фосфоритовой

руды. В качестве основного реагента-собирателя был использован олеат натрия.

В табл. 4 приведены данные о влиянии добавок керосина, соснового масла и кубового остатка производства бутилового спирта на показатели флотации фосфоритовой руды. При этом в качестве основного реагента-собирателя использовалось сульфатное мыло.

Анализ данных табл. 3 и 4 показывает, что дополнительное введение керосина в реагентную смесь собирателей позволяет при использовании в качестве основного реагента-собирателя олеата натрия повысить извлечение P_2O_5 в концентрат с 93,4 до 95,6–96,4 мас. %, а содержание P_2O_5 в хвостах флотации уменьшится с 5,0 до 3,4–4,2 мас. %.

Еще более существенно увеличение извлечения P_2O_5 при введении добавок керосина достигнуто при использовании в качестве основного реагента-собирателя сульфатного мыла. Как видно из табл. 4, при расходе сульфатного мыла 2000 г/т руды при дополнительном введении в процесс флотации керосина извлечение P_2O_5 в концентрат возрастает с 85,4 до 89,7 мас. %, а при расходе сульфатного мыла 3000 г/т руды извлечение P_2O_5 увеличивается с 90,9 до 94,0 мас. %.

Таблица 3

Влияние добавок керосина и олеата натрия на качественно-количественные показатели флотации желваковой фосфоритовой руды

Расход реагентов, г/т				Концентрат, мас. %			Хвосты, β, мас. %
сода	жидкое стекло	олеат натрия	керосин	γ	β	ε	
3000	750	1500	0	78,1	19,9	93,4	5,0
3000	750	1500	750	78,5	20,3	95,6	3,4
3000	750	2000	1000	84,4	19,7	96,3	4,0
2000	750	2000	1000	85,5	19,5	96,4	4,2
1000	500	1500	1500	79,5	21,4	95,9	3,6

Таблица 4

Влияние расхода керосина, соснового масла и кубового остатка на качественно-количественные показатели основной флотации фосфоритовой руды

Расход реагентов, г/т				Концентрат, мас. %			Хвосты, β, мас. %
сода	жидкое стекло	сульфатное мыло	керосин	γ	β	ε	
1000	750	2000	–	63,0	24,4	85,4	7,1
1000	750	2000	500	72,8	22,3	89,2	7,1
1000	750	2000	1000	69,0	23,3	89,3	6,2
1000	750	2000	1500	67,9	23,8	89,7	5,8
3000	750	3000	1500	72,5	22,7	91,5	5,6
Сосновое масло							
1000	750	2000	25	72,9	22,9	91,4	5,4
1000	750	2000	50	70,4	22,9	89,9	6,2
1000	750	2000	100	71,2	23,5	91,2	5,6
3000	750	3000	37,5	72,0	23,1	91,5	5,6
Кубовый остаток							
1000	750	2000	25	73,9	22,4	91,8	5,7
1000	750	2000	50	74,3	22,3	92,1	5,5
1000	750	2000	100	75,3	22,6	92,7	5,4

Аналогичное повышение извлечения P_2O_5 достигнуто при дополнительном введении в процесс флотации соснового масла. Сосновое масло представляет собой смесь ароматических спиртов терпенового ряда с ароматическими углеводородами, выделяемую при перегонке скипидара-сырца. Основной действующий компонент, составляющий 40–60 мас. % реагента, – терпениол. Некоторым недостатком использования соснового масла в процессе флотации тонкоизмельченной фосфоритной руды является образование обильной стабильной трехфазной пены, в которой пузырьки «блокированы» (стабилизированы) тонкодисперсными шламовыми частичками. Это создает серьезные трудности при дальнейшем ведении технологического процесса в операциях перекачки пульпы, перечистных операциях, сгущении и фильтровании.

Указанный недостаток не имеет места, если взамен соснового масла в реагентной смеси собирателей использовать керосин или кубовый остаток производства бутилового спирта. Последний представляет собой смесь октиловых спиртов и спиртов, содержащих более 8 атомов углерода в радикале, ацеталей, альдегидов и небольшого количества бутилового спирта.

Спирты, наряду с воздействием на дисперсность, прочность и скорость движения пузырьков воздуха в пульпе, существенно влияют на собирательное действие реагентособирателей. Молекулы пенообразователя, образуя комплексы с собирателем, усиливают гидрофобизирующее действие его и частично снижают гидратированность поверхности минералов. Вторичные собиратели, представляющие собой неионогенные полярные и апольярные вещества, оказывают разное технологическое действие – повышают скорость флотации и верхний предел крупности флотируемых зерен, влияют на образование и устойчивость флотационных пен.

Использование спиртовых добавок (алифатических спиртов и соснового масла) обеспечивает изменение показателей флотационного процесса. Кроме того, как указывалось при изучении пенообразования [6], добавки углеводов регулируют пенообразующую способность собирателя, обеспечивая оптимальное время жизни флотационной пены. Наибольшее влияние на пенообразование оказывает эмульгированная часть углеводов, так как при закреплении эмульсионных капелек на пузырьке воздуха происходит растекание масла по его поверхности (явление омасливания), что снижает гидратацию и вызывает коалесценцию пузырьков, т. е. гашение пены.

Показано, что характер действия олеофильных полярных жидкостей зависит от их концентрации в пенной системе. Так, добавки гексилового спирта в количестве 50–100 г/т, превышающем значения предельной солюбилизации, способствуют усилению вспениваемости растворов таллового масла. При этом образуется пена, отличающаяся высокой дисперсностью и стабильностью. Введение в растворы добавок в количествах, превышающих предельную солюбилизацию, резко снижает устойчивость полученных пен, так как происходит вытеснение из поверхностного слоя молекул собирателя молекулами спирта, не способного образовывать обильную и устойчивую пену (рис. 2).

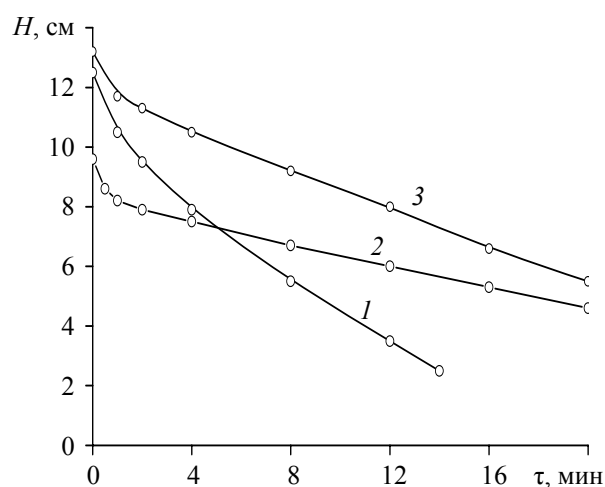


Рис. 2. Влияние расхода гексилового спирта на пенообразующую способность растворов таллового масла: 1, 3 – 50 и 200 г/т соответственно; 2 – без добавки

Как видно из рис. 2, присутствие даже большого количества гексилового спирта не препятствует первоначальному образованию достаточно обильной пены, однако ее устойчивость резко снижается. В последнем случае спирты проявляют себя как агенты, которые являются хорошими разрушителями уже образовавшейся пены, но будучи введенными в систему до начала вспенивания, практически не предупреждают ее образование. Аналогичное действие оказывают добавки соснового масла, содержащего спирты терпенового ряда.

Таким образом, алифатические спирты в зависимости от их расхода могут играть роль как вспенивателей, так и пеногасителей.

Как видно из рис. 3, иное действие оказывают на вспениваемость растворов таллового масла добавки керосина. В этом случае происходит значительное сокращение времени жизни образующейся пены.

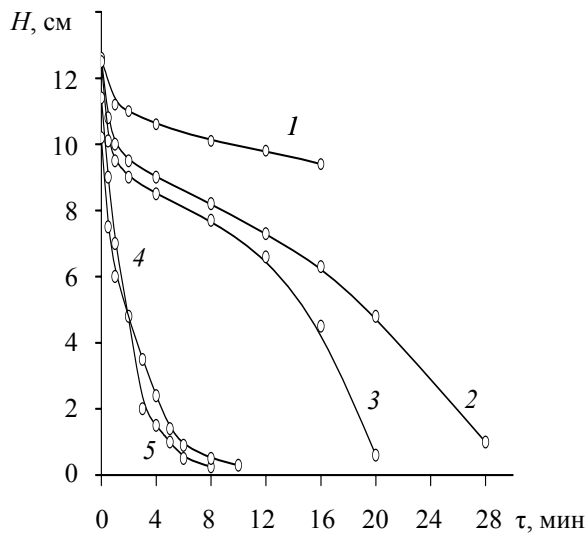


Рис. 3. Влияние керосина на вспениваемость таллового масла:
1 – без добавки; 2 – 210 г/т; 3 – 860 г/т;
4 – 1800 г/т; 5 – 7200 г/т

Это можно связать с иным механизмом коллоидного растворения неполярных соединений в растворах ПАВ, с вытеснением из адсорбционного

слоя молекул карбоксильных реагентов-собира-телей аполярными малорастворимыми соединениями, которые, взятые в большом количестве, образуют легкоразрушаемую масляную оболочку.

В результате обогащения фосфоритных руд получают концентраты двух видов: фосфоритовую муку, которая может быть использована без дальнейшей переработки, а также концентрат для последующей химической или термической переработки.

Анализ данных табл. 5 показывает, что концентрат с содержанием не ниже 24 мас. % P_2O_5 может быть получен после двух-трех перечисток при расходе 1500 г/т олеата натрия и 750 г/т руды керосина. При использовании в качестве собирателя таллового масла (2000 г/т) в смеси с керосином (750 г/т) после двух-трех перечисток получается концентрат с содержанием 24,5–26,2 мас. % P_2O_5 , смеси сульфатного мыла (2000–3000 г/т) и керосина (300–750 г/т) после трех перечисток получается концентрат с содержанием 26,3–26,6 мас. % P_2O_5 . Дополнительное использование четвертой перечистки позволяет получить концентрат с содержанием P_2O_5 не ниже 27 мас. %.

Таблица 5

Влияние добавок керосина на показатели основной, контрольной флотации и перечистных операций флотации желваковой фосфоритовой руды

Стадии флотации	Расход реагентов, г/т				Концентрат, мас. %			Пром-продукты, хвосты, %
	сода	жидкое стекло	собиратель	керосин	γ	β	ϵ	
Олеат натрия								
Основная флотация	3000	750	1500	–	78,1	19,9	93,4	5,0
I перечистка	–	–	–	–	91,9	21,4	97,0	7,5
II перечистка	–	–	–	–	85,5	22,4	93,3	11,9
III перечистка	–	–	–	–	82,5	24,9	92,5	13,0
Контрольная флотация	1000	400	1000	–	50,0	9,0	79,3	2,35
Основная флотация	3000	750	1500	750	83,4	19,7	96,9	3,2
I перечистка	–	–	–	–	90,2	20,6	96,3	7,8
II перечистка	–	–	–	–	82,2	21,2	94,4	11,6
III перечистка	–	–	–	–	81,2	23,7	90,9	13,8
Контрольная флотация	1000	–	1000	500	72,1	3,4	81,9	1,9
Талловое масло								
Основная флотация	3000	750	2000	750	77,0	19,7	93,2	4,0
I перечистка	–	–	–	–	89,8	21,6	96,5	6,9
II перечистка	–	–	–	–	74,4	22,8	88,0	11,4
III перечистка	–	–	–	–	77,0	24,0	88,1	12,9
Контрольная флотация	1000	0	1000	500	76,3	5,0	88,7	2,1
Сульфатное мыло								
Основная флотация	2000	1000	3000	–	67,1	22,7	84,8	8,3
I перечистка	–	–	–	–	79,6	25,4	88,9	12,4
II перечистка	–	–	–	–	85,8	26,7	89,5	18,8
III перечистка	–	–	–	–	86,9	27,3	89,0	22,3
IV перечистка	–	–	–	–	90,5	27,8	90,3	23,7
Основная флотация	2000	1000	3000	750	73,0	22,7	91,9	5,4
I перечистка	–	–	–	–	88,0	24,5	95,1	9,1
II перечистка	–	–	–	–	92,0	25,6	96,0	12,1
III перечистка	–	–	–	–	93,8	26,3	96,3	15,3
IV перечистка	–	–	–	–	85,2	27,4	88,8	20,0

Заключение. Результатом проведенных исследований явилась разработка нового реагентного режима обогащения желваковых фосфоритов методом флотации, который включает комбинированное применение гетерополярных карбоксильных реагентов-собираателей в смеси с аполярными веществами типа керосина и малорастворимых в воде ПАВ, молекулы которых, внедряясь (солюбилизируясь) в мицеллы анионных реагентов-собираателей, разрыхляют и повышают их дисперсность и гидрофобизирующее действие на минеральные частицы. Благодаря этому возрастает их собирательное действие, повышается содержание P_2O_5 в концентрате и его извлечение в концентрат (на 2–4 мас. %).

Варьируя соотношение карбоксильных собирателей с аполярными реагентами, можно существенно регулировать устойчивость образующихся флотационных пен, получать хорошо минерализованные пены, легко разрушающиеся в желобах флотационных машин.

Особенно ценным является то, что введение аполярного реагента значительно увеличивает скорость флотации фосфоритов. Так, время основной флотации при применении в качестве реагента-собираателя (олеата натрия, таллового масла, сульфатного мыла) и в качестве аполярного реагента керосина уменьшается более чем в 2 раза: с 6 мин (без добавок) до 2–3 мин (с добавкой керосина).

Использование метода комбинированного применения аполярных и гетерополярных (ионогенных) собирателей позволяет также значительно повысить верхний предел крупности флотируемых частиц по сравнению со случаем, когда применяется только один ионогенный

собираатель. Можно также флотировать крупные сростки полезных минералов с породой при последующем доизмельчении грубого концентрата и его перефлотации обычными методами. При этом достигают значительной экономии при измельчении руды, снижается до минимума шламообразование и отрицательное влияние шламов при флотации. В этих условиях применение аполярных собирателей в качестве дополнительных реагентов к анионным более выгодно и эффективно, чем увеличение расхода дефицитного и дорогостоящего анионного собирателя.

Литература

1. Класен, В. И. Обогащение руд / В. И. Класен. – М.: Недра, 1979. – 240 с.
2. Ратобильская, Л. Д. Обогащение фосфоритовых руд / Л. Д. Ратобильская, Н. Н. Бойко, А. О. Кожевников. – М.: Недра, 1979. – 260 с.
3. Глембоцкий, В. А. Флотационные методы обогащения / В. А. Глембоцкий, В. И. Класен. – М.: Недра, 1981. – 304 с.
4. Глембоцкий, В. А. Основы физико-химии флотационных процессов / В. А. Глембоцкий. – М.: Недра, 1980. – 471 с.
5. 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.
6. Можейко, Ф. Ф. Действие реагентопенообразователей на процесс флотации фосфоритовых руд / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганических веществ. – С. 110–116.

Поступила 26.02.2013

УДК 661.832:681.8

Ф. Ф. Можейко, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, главный научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси); **В. В. Шевчук**, доктор химических наук, заведующий отделом минеральных удобрений (ИОНХ НАН Беларуси);
Т. Н. Поткина, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);
И. В. Федоров, научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси)

ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФОСФАТОВ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТОВ-МОДИФИКАТОРОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ СИЛЬВИНитОВЫХ РУД

Исследовано влияние водорастворимых фосфатов (натриевых и кальциевых солей ортофосфорной кислоты, алюмофосфатов) на качественно-количественные показатели (содержание и извлечение КСl в концентрат) обогащения сильвинитовых руд Старобинского месторождения методом флотации. Изучен механизм взаимодействия алюмофосфатов с соленосной глиной. Показано существенное улучшение технологических показателей процесса флотации сильвинитовой руды при применении в качестве реагентов-модификаторов алюмофосфатов и их смесей с солями многовалентных металлов. Особым достоинством предлагаемых реагентов-модификаторов является их высокая селективность действия.

The effect of water-soluble phosphate (sodium and calcium salts orthophosphoric acid, aluminophosphates) on qualitative and quantitative parameters (KCl content and extraction in concentrate) Starobin deposit sylvinitic ore enrichment by flotation was investigated. It was studied the mechanism of interaction of aluminophosphates with salt-bearing clay. It was shown a significant technological parameters improvement of the sylvite ore flotation process when aluminophosphates and their mixtures with salts of polyvalent metals used as a modifier reagent. A particular advantage of the proposed reagents modifier is the high selectivity of their action.

Введение. Основным методом получения калийных удобрений в настоящее время является флотационный, основанный на избирательном изменении физико-химических свойств поверхности солевых и глинистых компонентов сильвинитовой руды с помощью селективно действующих флотационных реагентов. Флотационное обогащение калийных солей, в отличие от флотации нерастворимых в воде руд, характеризуется рядом специфических особенностей и закономерностей, без учета которых невозможно достичь высоких технико-экономических показателей при получении калийных удобрений. Сильное депрессирующее действие на флотацию сильвина оказывают глинисто-карбонатные примеси (соленосные глины) сложного химического и минералогического состава. Их интенсивное взаимодействие с солевыми частицами, высокая плотность и вязкость насыщенного солевого раствора – дисперсионной среды, в которой проводится переработка сильвинитовой руды, ее высаливающее действие на органические флотационные реагенты, большие потери КСl с глинисто-солевыми отходами – таковы основные причины невысокого извлечения КСl и качества калийных удобрений при флотационном методе переработки сильвинитовой руды. Так, степень извлечения из перерабатываемой руды на ОАО «Беларуськалий» составляет в среднем около 82–84%, в результате чего безвозвратно теряется значительное количество ценного

компонента и нерационально используются природные ресурсы.

Одним из требований к реагентам-модификаторам, применяемым при флотации сильвинитовой руды, является обеспечение достаточно высокой адсорбции катионного собирателя (жирных аминов) на флотируемом минерале сильвине за счет снижения ее на глинистых минералах. Показано [1–3], что исходные немодифицированные глинистые шламы поглощают из флотационной суспензии практически весь вводимый для флотации КСl октадециламин. Это приводит к почти полному прекращению флотационного процесса, а из-за повышенного расхода дорогостоящего собирателя и загрязнения концентрата глинистыми шламами процесс флотации становится экономически не целесообразным.

Нерастворимый остаток (н.о.) калийных солей по своему химико-минералогическому составу представлен сложной совокупностью различных минералов: алюмосиликатами (гидрослюда, гидрохлорит, монтмориллонит), карбонатами кальция и магния (кальцит, доломит), кварцем, полевым шпатом и др. Сложный состав нерастворимого остатка, различная природа поверхности составляющих его минералов и связанное с этим различие в адсорбционной способности вызывают необходимость применения защитных реагентов-модификаторов, молекулы которых содержат различные функциональные группы, что обеспечивает создание

на поверхности глинисто-карбонатных частиц сплошных гидратированных оболочек. Это может быть достигнуто путем применения смесей селективно действующих реагентов. В качестве последних исследованы неорганические модификаторы, применение которых перспективно из технико-экономических соображений вследствие их невысокой стоимости и доступности.

Основная часть. Ранее проведенными исследованиями показано [4, 5], что из неорганических соединений при флотации калийных солей с наиболее высокой эффективностью могут быть использованы соли алюминия и фосфаты натрия. Однако положительный эффект может быть достигнут только при применении смеси этих солей: при индивидуальном использовании сульфата алюминия не достигаются высокие показатели флотации, а применение отдельно фосфатов или полифосфатов вообще не обеспечивает подавления вредного влияния глинистых примесей.

В табл. 1 представлены результаты флотации сильвинитовой руды с применением в качестве модификатора глинистых шламов смеси сернокислого алюминия и фосфатов. Как видно из табл. 1, смесь фосфатов с сернокислым алюминием является эффективным модификатором. Использование этих смесей позволяет повысить качество концентрата основной флотации и уменьшить потери полезного компонента с хвостами флотации. На процесс флотации оказывает влияние порядок введения солей во флотационную пульпу. Лучшие результаты достигаются при последовательном (не одновременном) введении, вначале вводится сульфат алюминия, затем фосфаты. Это связано с тем, что при введении во флотационную пульпу солей алюминия происходит растворение карбонатной составляющей нерастворимого остатка кислотой, выделяющейся при гидролизе этих солей. Образующиеся в результате гидролиза продукты, представляющие собой гидроксильные комплексы алюминия (поликатио-

ны или полианионы), активно взаимодействуют с глиной. Модифицированная глина адсорбирует фосфат-ионы с образованием алюмофосфатных комплексов на поверхности, а также подобных комплексов, образующихся в растворе. Таким образом, с поверхностью глины взаимодействуют не ионы алюминия, а продукты гидролиза.

Исследования показали, что алюмофосфаты (АФ), представляющие собой кислые соли алюминия и ортофосфорной кислоты, отдельно, а также в смеси с солями алюминия и железа обладают высоким модифицирующим действием и полностью подавляют вредное влияние глинистых шламов при флотации KCl [2]. Кислые фосфаты алюминия $H_3Al(PO_4)_2$ получают растворением оксидов или гидроксидов алюминия в фосфорной кислоте. В результате образуются полимерные соединения с разветвленной структурой молекул. Алюмофосфаты, как показало изучение вязкости и электропроводности их растворов, относятся к полиэлектролитам [6].

Эти реагенты исключают необходимость применения дефицитных и дорогостоящих высокомолекулярных реагентов-модификаторов типа КМЦ, не уступают им, а, как правило, превосходят их по эффективности защитного действия (табл. 2). Как видно из табл. 2, использование алюмофосфатов в количестве 900 г/т позволяет значительно повысить качество концентрата и извлечение полезного компонента по сравнению с использованием в качестве депрессора глинистых шламов КМЦ. Достоинством алюмофосфатов является слабая чувствительность их модифицирующего действия к изменению концентрации исходных водных растворов. Показатели флотации исходной руды практически не изменяются при повышении концентрации исходных растворов до 15 мас. %, что уменьшает приход свежей воды в технологический процесс и накопление избыточных солевых растворов при производстве удобрений флотационным методом.

Таблица 1

Результаты флотации сильвинитовой руды с применением смеси сернокислого алюминия с различными фосфатами

Модификатор		Концентрат KCl, мас. %		Содержание KCl в хвостах, мас. %
наименование	расход, г/т	содержание	извлечение	
$Al_2(SO_4)_3 + (NaPO_3)_6$	1000 + 300	83,9	96,5	1,16
$Al_2(SO_4)_3 + NaH_2PO_4$	1000 + 300	87,1	96,9	0,92
$Al_2(SO_4)_3 + Na_2HPO_4$	1000 + 300	86,8	96,4	0,95
$Al_2(SO_4)_3 + Na_3PO_4$	800 + 400	83,7	97,2	0,74
$Al_2(SO_4)_3 + Ca(H_2PO_4)_2$	1000 + 500	81,5	97,5	0,71
$Ca(H_2PO_4)_2 + Al_2(SO_4)_3$	500 + 1000	81,4	95,3	1,14
$Ca(H_2PO_4)_2 + Al_2(SO_4)_3$ (одновременно)	500 + 1000	84,4	96,3	1,59
КМЦ	400	80,1	97,3	0,90

Таблица 2

Показатели флотации силвинитовой руды с применением в качестве модификатора алюмофосфатов (содержание КС1 в руде – 3,3 мас. %, содержание н.о. – 4,1 мас. %)

Модификатор		Концентрат, мас. %				Содержание КС1 в хвостах, мас. %
наименование	расход, г/т	выход	содержание КС1	извлечение КС1	содержание н.о.	
КМЦ	600	20,7	82,3	95,1	2,9	1,40
Алюмофосфат (АФ)	600	20,4	84,0	94,5	2,6	1,55
Алюмофосфат	900	20,2	85,2	96,6	1,7	1,10
Алюмофосфат	1200	21,3	81,0	96,4	1,8	1,08
Al ₂ (SO ₄) ₃ + АФ	800 + 500	20,9	82,0	97,5	2,1	0,94

Отличительной особенностью алюмофосфатов как реагентов-модификаторов является высокая селективность действия. Получаемые с их применением черновые флотоконцентраты содержат, по сравнению с применением КМЦ, повышенное количество КС1 и пониженное количество примесей. Это свидетельствует о хорошей перспективе использования их в калийной промышленности, где вопросы повышения качества выпускаемой продукции стоят весьма остро в связи с потребностями внешнего и внутреннего рынка, а также охраной окружающей среды.

Известно, что эффективное применение новых реагентов для депрессии глинистых шламов калийных солей возможно при условии, что последние оказывают на глинистые суспензии коагулирующее действие.

Изучение скорости осветления суспензий, содержащих алюмофосфаты, а также их смеси с Al₂(SO₄)₃ и FeCl₃, показало, что применение этих неорганических реагентов-модификаторов при переработке калийных солей позволяет значительно повысить эффективность процессов осветления суспензий глинисто-солевых отходов.

Коагулирующее действие алюмофосфата на исследуемые глинистые суспензии можно объяснить следующим образом: полимерные молекулы алюмофосфата, содержащие большое число кислородных атомов и гидроксильных групп, благодаря водородным связям активно адсорбируются на глинистой поверхности. Свободные концы разветвленных молекул, взаимодействуя друг с другом, способствуют агрегации глинистых частиц, в результате чего ускоряется осветление глинисто-солевых суспензий. Повышение коагулирующей способности алюмофосфата в присутствии сернокислого алюминия обусловлено тем, что гидроксильные комплексы алюминия, адсорбируясь на глине, увеличивают число активных центров на ее поверхности и тем самым усиливают дальнейшее взаимодействие с ней молекул алюмофосфата.

Адсорбцию АФ на глине изучали путем определения остаточного количества алюминия

комплексометрическим методом [7] и фосфора – колориметрическим методом по образованию «молибденовой сини».

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции АФ в пересчете на фосфор и алюминий из водных и насыщенных солевых растворов на глине. Как видно, в солевых растворах величина адсорбции алюминия и фосфора на двух образцах глин значительно меньше по сравнению с адсорбцией из водной среды. Снижение адсорбции исследуемых ионов в насыщенных солевых растворах можно объяснить уменьшением степени гидролиза солей алюминия в растворе электролитов. Кроме того, в солевых растворах ослабляется электростатическое взаимодействие ионов с поверхностью глины вследствие уменьшения заряда глинистых частиц. Наибольшая адсорбция ионов алюминия и ортофосфата наблюдается из растворов АФ и раствора, содержащего смесь Al₂(SO₄)₃ и КН₂РО₄. Из индивидуальных растворов как алюминий, так и фосфор адсорбируется в меньшей степени. Таким образом, усиление адсорбции ионов Al³⁺, PO₄³⁻ происходит в случае совместного нахождения их в растворе. Это связано с образованием различных многоядерных комплексов Al³⁺ с ионами ОН⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, которые обладают высоким зарядом и большой способностью к адсорбционному взаимодействию с твердой поверхностью.

Наличие максимумов на изотермах адсорбции, особенно резко выраженных в случае адсорбции фосфора на карбонатной глине из растворов АФ в водной и солевой средах, обусловлено изменением рН жидкой фазы в процессе адсорбции солей алюминия на карбонатной глине, так как химический состав комплексных ионов, размеры коллоидных частиц продуктов гидролиза, взаимодействующих с глиной, меняются в зависимости от кислотности среды. При взаимодействии АФ с бескарбонатной глиной рН раствора изменяется очень мало и практически остается равным значению рН исходных растворов.

Из рис. 1 видно также, что на карбонатной глине адсорбция алюминия и фосфора во всех

случаях значительно выше, чем на бескарбонатной. Резкий подъем изотерм адсорбции в области малых концентраций указывает на высокую адсорбционную активность карбонатной глины по отношению к алюмофосфатам. При адсорбции на карбонатной глине создаются условия для гидролиза солей алюминия: кислота, образующаяся в процессе гидролиза, расходуется на растворение карбонатных минералов, в результате чего повышается рН среды.

Для получения более полных данных о взаимодействии алюмофосфатов с глиной был использован метод ИК-спектроскопии. Исходная глина имеет две полосы поглощения в области 1040 и 1440 см^{-1} , характерные для валентных колебаний силикатов и ассиметрич-

ных валентных колебаний карбонатов кальция и магния (доломита). После взаимодействия глины с АФ и сернокислым алюминием полностью или частично исчезает полоса, присущая доломиту: карбонатные минералы растворяются в кислоте, образующейся в процессе гидролиза солей. Появление более отчетливых полос поглощения в области 3420 см^{-1} обусловлено колебаниями ОН-связей и свидетельствует, по-видимому, о наличии на глинистой поверхности (в случае модифицирования глины АФ) молекул или ионов фосфатов с химическими связями Р-ОН. Согласно литературным данным, связи Р-ОН проявляются в области 3400 см^{-1} , а полосы валентных колебаний ОН вблизи $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ характерны для гидрокомплексов [8].

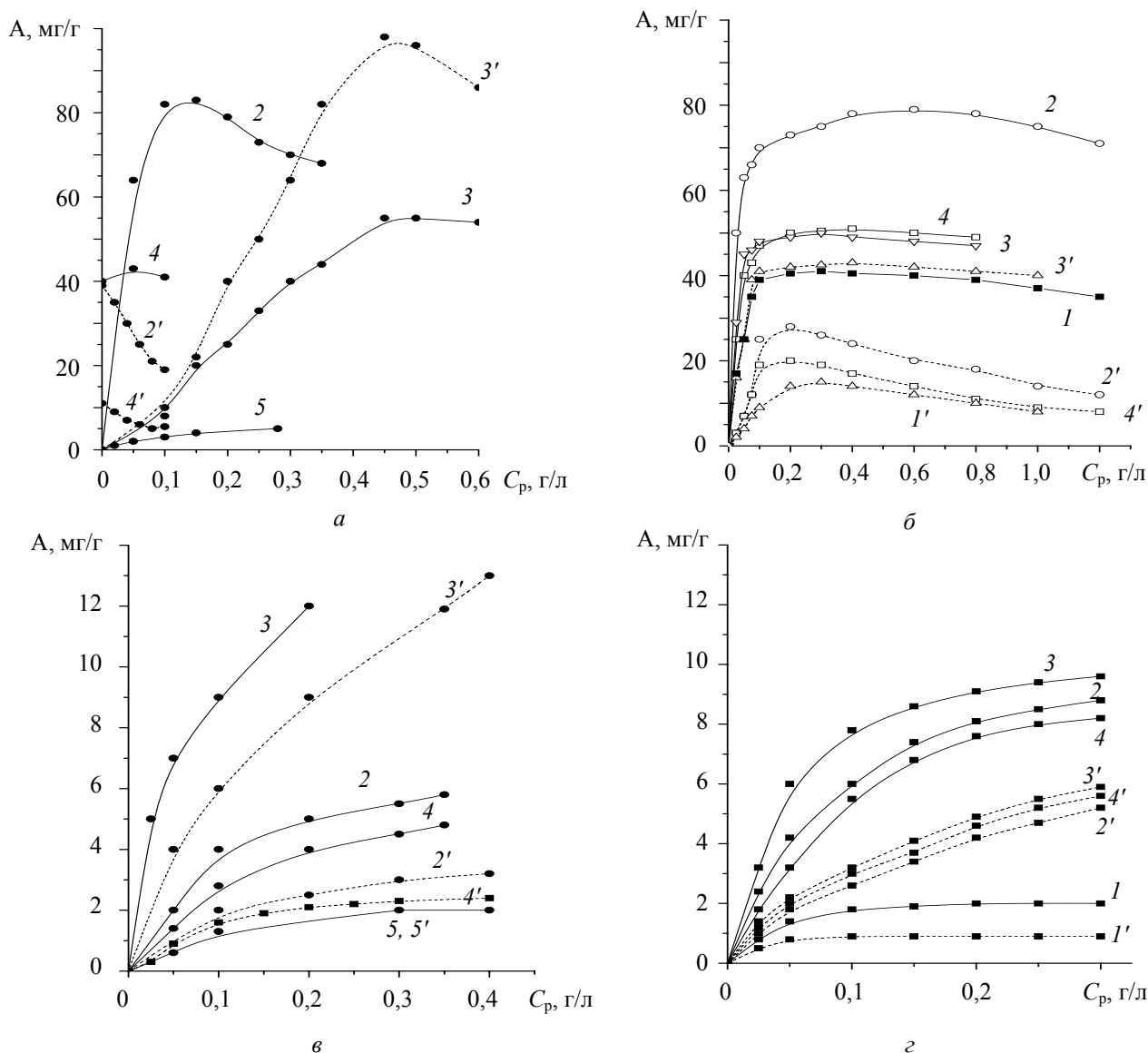


Рис. 1. Изотермы адсорбции фосфора (а, в) и алюминия (б, з) на карбонатной (а, б) и бескарбонатной (в, з) глине из растворов: 1 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{АФ}$; 3 – АФ; 4 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KH}_2\text{PO}_4$; 5 – KH_2PO_4 (2'–4' – солевая среда)

Методами определения адсорбции паров воды и теплот смачивания изучены гидрофильные свойства глин, модифицированных сернокислыми и фосфорнокислыми солями алюминия. Как видно из приведенных данных (рис. 2), по мере увеличения расхода модификатора тепловые эффекты смачивания водой модифицированных глин закономерно возрастают, причем более заметно в случае алюмофосфата. Это является определяющим фактором высокого модифицирующего действия алюмофосфатов при флотации калийных солей.

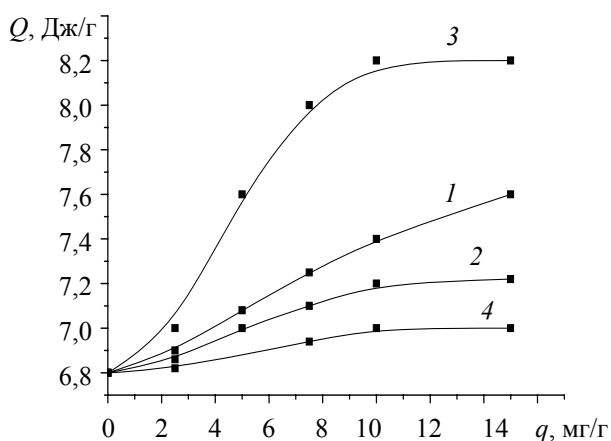


Рис. 2. Зависимость теплоты смачивания глины водой от содержания модификатора:
1 – АФ : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1 : 1$; 2 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
3 – АФ; 4 – КМЦ

Увеличение гидрофильности глинистой поверхности при модифицировании ее алюмофосфатом достигается благодаря активной адсорбции на поверхности глинистых частиц комплексных ионов, продуктов гидролиза и полимерных молекул алюмофосфата, обладающих высокой способностью связывать молекулы воды. Необходимо также учитывать, что в процессе взаимодействия с реагентами-модификаторами глинистая поверхность подвергается действию кислоты, образующейся при гидролизе соли, которая, безусловно, также оказывает влияние на структуру глинистых минералов.

Гидрофильность исследуемой соленосной глины после обработки ее HCl возрастает вследствие разрушения карбонатных минералов. Адсорбция паров воды на бескарбонатной глине, модифицированной алюмофосфатами, при небольших расходах реагента увеличивается незначительно и в дальнейшем не изменяется, что обусловлено малой величиной адсорбции АФ на этой глине.

Заключение. Проведенными исследованиями показано, что существенное улучшение технологических показателей процесса флотации сильвинитовой руды достигается при применении в качестве реагентов-модификаторов алюмофосфатов и их смесей с солями многовалентных металлов. Разработанные модификаторы оказывают отчетливо выраженное гидрофилизирующее действие на глинистые частицы, образуют на их поверхности сильно гидратированные защитные слои, препятствующие адсорбции на них катионных реагентов-собираателей.

Эти реагенты характеризуются высокой солеустойчивостью, что дает возможность использовать их в виде концентрированных водных растворов, тем самым уменьшить накопление избыточных солевых растворов уже в самом технологическом процессе переработки калийных солей. Особым достоинством предлагаемых реагентов-модификаторов является их высокая селективность действия, благодаря чему содержание KCl в концентрате возрастает на 2–4% по сравнению с содержанием в концентрате, получаемом при применении органических модификаторов.

Литература

1. Желнин, А. А. Теоретические основы и практика флотации калийных солей / А. А. Желнин. – Л.: Химия, 1973. – 184 с.
2. Титков, С. Н. Обогащение калийных руд / С. Н. Титков, А. И. Мамедов, Е. И. Соловьев. – М.: Недра, 1982. – 226 с.
3. Тетерина, Н. Н. Основные закономерности и технология флотационного обогащения сильвинитовых руд: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.15.08 – обогащение полезных ископаемых / Н. Н. Тетерина. – М., 1985. – 37 с.
4. Физико-химия селективной флотации калийных солей / Х. М. Александрович [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1983. – 271 с.
5. Можейко, Ф. Ф. Регулирование коллоидно-химических свойств глинисто-солевых дисперсий: дис. ... д-ра хим. наук: 02.06.11 – коллоидная химия / Ф. Ф. Можейко. – Минск, 1983. – 462 л.
6. Везер, В. Фосфор и его соединения / В. Везер. – М.: ИЛ, 1989. – 426 с.
7. Тихонов, В. А. Аналитическая химия алюминия / В. А. Тихонов. – М.: Наука, 1971. – 266 с.
8. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1966. – 411 с.

Поступила 26.02.2013

УДК 631.41:544.726

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)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДА ^{137}Cs ИЗ ПОЧВЫ В РАСТЕНИЯ ПОСЛЕ ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Усовершенствована математическая модель перехода ^{137}Cs из почвы в растение. Получено выражение для параметра биологической доступности ^{137}Cs в почве, являющегося комбинацией показателей почвенного раствора (концентраций ^{137}Cs и Ca^{2+}), которое позволяет выполнить прогноз коэффициентов накопления ^{137}Cs в растениях и оценить эффективность различных способов, направленных на снижение перехода ^{137}Cs из почвы в растения. Показано, что параметр биологической доступности, рассчитанный на основе показателей почвенного раствора, линейно связан с коэффициентом накопления при переходе ^{137}Cs из почвы в растение. Модель проверена с помощью набора экспериментальных данных, полученных в вегетационных опытах. Выполнена оценка влияния химического удобрения (KCl) на переход ^{137}Cs из почвы в растение.

A mathematical model of ^{137}Cs transfer from soil to plant is improved. An expression for the parameters of ^{137}Cs bioavailability in the soil was received, which is a combination of parameters of soil solution (concentration of ^{137}Cs and Ca^{2+}) and which allows to predict the coefficients of ^{137}Cs accumulation in plants and estimate the efficiency of different methods to reduce ^{137}Cs transfer from soil to plants. It is shown that the parameter of biological availability, calculated on the basis of parameters of soil solution is linearly related with the accumulation coefficient during transfer of ^{137}Cs from soil to plants. The model was validated with the use of a set of experimental data obtained in vegetation experiments. The assessment of the effect of potassium fertilizer (KCl) on ^{137}Cs transfer from soil to plant was carried out.

Введение. Основным показателем опасности для населения, проживающего на загрязненных радионуклидами территориях, является доза облучения. Многочисленные исследования отечественных и зарубежных ученых свидетельствуют, что при ведении сельскохозяйственного производства в условиях радиоактивного загрязнения почвы после аварии на Чернобыльской АЭС основным источником внутреннего облучения населения является ^{137}Cs . Для описания перехода ^{137}Cs из почвы в сельскохозяйственные растения используют коэффициент накопления (КН). Однако при практическом использовании КН для оценки доз и риска проживания населения на загрязненных радионуклидами территориях возникают трудности, связанные с его большой вариабельностью в зависимости от физико-химических свойств почвы и вида растений. Так, кратность различий КН для одного и того же вида растения, произрастающего на различных типах почв, может достигать нескольких порядков [1]. В связи с этим использование усредненных значений КН при оценке доз и риска проживания населения на загрязненной радионуклидами территории в ряде случаев приводит к значительным ошибкам.

Решением данной проблемы может стать разработка математической модели, учитывающей влияние физико-химических и биологических процессов на переход ^{137}Cs из почвы в

растения, с использованием которой можно выполнить корректную оценку КН на основе почвенных показателей, а также оценку эффективности различных способов реабилитации почв, загрязненных ^{137}Cs .

Объекты и методы исследований. Объектом математического моделирования является система, состоящая из твердой фазы почвы, почвенного раствора и растения. Для оценки влияния химических веществ (калийных удобрений) на переход ^{137}Cs из почвы в растения применяли хлористый калий (KCl). Для экспериментальной проверки математической модели использовался набор данных, полученных в вегетационных опытах с дерново-подзолистыми почвами. Подготовку почвы, внесение ^{137}Cs , а затем различных доз KCl в почву, подбор и посев растения, его полив и выделение почвенного раствора проводили по методике [2]. Активность ^{137}Cs в почве, почвенных вытяжках и растительном материале определяли методом сцинтилляционной гамма-спектрометрии на приборе РУС-91М, содержание ионов K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в почвенном растворе – методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (Varian Spectr AA250). Результаты измерений обрабатывались с использованием программ математической статистики Statistica-6 и MS Excel-2007.

Математическая модель. Переход ^{137}Cs из почвы в растение определяется особенностями его поведения в системе твердая фаза почвы –

почвенный раствор – растение. В связи с этим в различных моделях [1, 3–6] сложный процесс поглощения ионов растением из почвы разбивается на две основные стадии:

- распределение ионов между твердой и жидкой (почвенный раствор) фазами почвы;
- поглощение ионов корнями растения из почвенного раствора.

Соответственно, определяются и два уровня регулирования переноса ^{137}Cs в системе почва – почвенный раствор – растение:

1) почвенный уровень (почва – почвенный раствор), количественно характеризуемый обменным коэффициентом распределения ($K_d^{\text{обм}}$);

2) биологический (или физиологический) уровень (почвенный раствор – растение), оцениваемый КН, который в значительной степени определяется концентрацией ионов K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в почвенном растворе.

Процессы и реакции, действующие в системе почва – почвенный раствор и имеющие в своей основе физико-химическую природу, определяют подвижность ^{137}Cs и его потенциальную доступность для поглощения корнями растения. С регулированием на биологическом уровне связаны механизмы и процессы транспорта ионов через биологические мембраны при поглощении корнями и последующей их миграции в растения. Ионное поглощение играет особую роль во всем процессе перехода ^{137}Cs из почвы в растение, поскольку ^{137}Cs не является минеральным элементом питания для растения, но он переносится транспортными системами его макроаналога K^+ [7].

Таким образом, переход ^{137}Cs из почвы в растение определяется суперпозицией различных физико-химических и биологических процессов, формализация которых возможна только в рамках математических моделей. В работах [1, 3–6] предложены математические модели разной степени сложности, описывающие переход ^{137}Cs из почвы в растение. В основе данных моделей лежит предположение, что радионуклид ^{137}Cs в почвенном растворе находится в динамическом равновесии с двумя ионообменниками – твердой фазой почвы и корневым обменным комплексом (корнями растения). Сравнительная оценка математических моделей перехода ^{137}Cs из почвы в растение [1, 3–6] в основном по числу показателей, входящих в данные модели, и их экспериментальному определению показывает, что модель, описанная в работе [4], наиболее предпочтительна для прогноза перехода ^{137}Cs из почвы в растение.

Согласно математической модели [4], КН является линейной функцией параметра биологической доступности ^{137}Cs :

$$\text{КН} = kA, \quad (1)$$

где k – коэффициент пропорциональности между количеством ^{137}Cs , поглощенным растением, и его долей в корневом обменном комплексе, характеризующий эффективность переноса ^{137}Cs через мембрану растительной клетки; A – параметр биологической доступности ^{137}Cs в почве.

Параметр биологической доступности определяется, согласно следующему выражению:

$$A = \frac{\alpha_{\text{обм}}}{\text{RIP}^{\text{обм}}(\text{K})} \text{PNAR} = \frac{\alpha_{\text{обм}}}{\text{RIP}^{\text{обм}}(\text{K})} \times \left(1 + K_c(\text{NH}_4^+ / \text{K}^+) \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{в}}}{[\text{K}^+]_{\text{в}}} \right) \text{PAR}, \quad (2)$$

где $\alpha_{\text{обм}}$ – равновесная доля обменной формы ^{137}Cs , характеризующая фиксирующую способность почвы; $\text{RIP}^{\text{обм}}(\text{K})$ – обменный потенциал селективной сорбции цезия, мэкв/кг; PNAR – калийно-аммонийное адсорбционное отношение, (ммоль/л) $^{1/2}$; $K_c(\text{NH}_4^+ / \text{K}^+)$ – коэффициент селективности NH_4^+ по отношению к K^+ при ионном обмене на селективных сорбционных центрах FES (Frayed Edge Sites); $[\text{NH}_4^+]_{\text{в}}$, $[\text{K}^+]_{\text{в}}$ – концентрация соответствующих катионов в почвенном растворе, ммоль/л; PAR – калийное адсорбционное отношение, (ммоль/л) $^{1/2}$, рассчитываемое из уравнения

$$\text{PAR} = \frac{[\text{K}^+]_{\text{в}}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}}}, \quad (3)$$

где $[\text{K}^+]_{\text{в}}$, $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}$, $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}$ – концентрация соответствующих катионов в почвенном растворе, ммоль/л.

При анализе биологической доступности ^{137}Cs в конкретных условиях выражение (2) может быть упрощено [4]. Так, для большинства почв в почвенном растворе $[\text{K}^+]_{\text{в}} \gg [\text{NH}_4^+]_{\text{в}}$, тогда получаем:

$$A = \frac{\alpha_{\text{обм}}}{\text{RIP}^{\text{обм}}(\text{K})} \text{PAR}. \quad (4)$$

Основным недостатком математической модели [4], как и других моделей [1, 3, 5, 6], является использование $\alpha_{\text{обм}}$ для расчета КН. Стандартной процедурой определения обменной формы ^{137}Cs в почве является его экстракция раствором уксуснокислого аммония (концентрация 1 моль/л, pH = 7). Однако в условиях природных почвенных растворов столь высокие концентрации солей практически не встречаются. В минеральных почвах основным механизмом селективной сорбции ^{137}Cs является

ионный обмен ^{137}Cs на K^+ и NH_4^+ на селективных по отношению к цезию сорбционных центрах FES в области клинообразных краев глинистых минералов типа иллитита. Как известно [8], применение таких концентрированных солей может вызвать коллапс межпакетных пространств глинистых минералов, в результате чего ^{137}Cs , находящийся в них, оказывается неспособным переходить в раствор. В связи с этим измеряемая доля обменного ^{137}Cs может быть значительно меньше, чем в действительности. Поэтому использование $\alpha_{\text{обм}}$ для прогнозирования перехода ^{137}Cs из почвы в растение вызывает большие сомнения.

С другой стороны, как показано в работе [9], выделение радионуклидов с помощью центрифугирования непосредственно из почвенного раствора при влажности почв 60% от полной влагоемкости, что практически соответствует их влажности в природных условиях, обеспечивает высокую степень корреляции между содержанием радионуклидов в почвенном растворе и доступностью их для растения. Для устранения данных противоречий используем следующие выражения:

$$[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{обм}} = \alpha_{\text{обм}}[^{137}\text{Cs}], \quad (5)$$

$$\frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{обм}}}{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}} = K_c(\text{Cs}^+ / \text{K}^+) \frac{[\text{K}^+]_{\text{обм}}}{[\text{K}^+]_{\text{в}}}, \quad (6)$$

$$K_d^{\text{обм}} = \frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{обм}}}{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}}, \quad (7)$$

$$RIP^{\text{обм}}(\text{K}) = K_d^{\text{обм}}[\text{K}^+]_{\text{в}}, \quad (8)$$

где $[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{обм}}$, $[\text{K}^+]_{\text{обм}}$ – концентрация соответствующих катионов в твердой фазе почвы, мэкв/кг; ^{137}Cs – суммарная концентрация радионуклида в почве, Бк/кг; $^{137}\text{Cs}^+_{\text{в}}$, $[\text{K}^+]_{\text{в}}$ – концентрация соответствующих катионов в почвенном растворе, ммоль/л; $K_c(\text{Cs}^+ / \text{K}^+)$ – коэффициент селективности Cs^+ по отношению к K^+ при ионном обмене на селективных сорбционных центрах FES; $K_d^{\text{обм}}$ – обменный коэффициент распределения ^{137}Cs между твердой фазой почвы и почвенным раствором, л/кг.

После соответствующих преобразований с использованием выражений (4)–(8) получаем:

$$A = \frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}}{[\text{K}^+]_{\text{в}}} \frac{[\text{K}^+]_{\text{в}}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}}}, \quad (9)$$

где отношение $\frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}}{[\text{K}^+]_{\text{в}}}$ определяется физико-химическими процессами сорбции и десорбции ^{137}Cs в твердой фазе почвы и зависит от катионного

состава жидкой фазы почвы и $K_c(\text{Cs}^+ / \text{K}^+)$, а

отношение $\frac{[\text{K}^+]_{\text{в}}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}}}$ определяет

равновесную долю ^{137}Cs в корневом обменном комплексе.

Выражение (9) можно упростить, пренебрегая содержанием $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}$ в почвенном растворе. Во-первых, содержание $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}$ в большинстве почв составляет менее 20% от содержания $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}$, а, во-вторых, селективность Ca^{2+} при обмене на корневом обменном комплексе растений в 2–3 раза выше, чем Mg^{2+} [10]:

$$A = \frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}}}. \quad (10)$$

Эффективность перехода ^{137}Cs из почвы в растение в значительной степени зависит от абсолютной концентрации K^+ в почвенном растворе. При низких концентрациях (<0,3 ммоль/л) калий сильно препятствует поступлению ^{137}Cs в растение. При концентрации K^+ выше 1 ммоль/л изменение его содержания в почвенном растворе уже незначительно влияет на переход ^{137}Cs в растение [10]. Полученное выражение (10) для расчета параметра биологической доступности ^{137}Cs применимо для любых концентраций K^+ (KCl) в почвенном растворе, которые не вызывают угнетения роста и развития растения.

Анализ выражения (9) показывает, что одним из способов снижения биологической доступности ^{137}Cs является внесение в почву химических веществ (хлористого калия и доломита), вызывающих изменение состава почвенного раствора и, следовательно, корневого питания растений. Другой способ – внесение в почву сорбентов, способных к необменной сорбции водорастворимой формы ^{137}Cs и одновременно повышающих селективную емкость (FES) почвы.

Сравнение с экспериментальными данными. Для экспериментальной проверки модели использовали набор данных (собственных и других авторов [2, 11]), полученных в ходе вегетационных опытов с дерново-подзолистыми почвами (песчаными и супесчаными) и одним и тем же растением (проростками ячменя) с использованием методики [2]. Для моделирования влияния калийных удобрений на снижение перехода ^{137}Cs из почвы в растение в возрастающих дозах от 20 до 100 мг/кг в почву вносился K^+ в виде растворов KCl . Применение KCl рассматривается в качестве основного способа реабилитации сельскохозяйственных почв, загрязненных радионуклидом ^{137}Cs [12].

Влияние калия на накопление ^{137}Cs проростками ячменя

Тип почвы	Количество K^+ , внесенного в почву, мг/кг	$\text{pH}_{\text{КСЛ}}$	Концентрация катионов в почвенном растворе, ммоль/л		Удельная активность ^{137}Cs , кБк/л	$\text{КН}(^{137}\text{Cs})$
			K^+	Ca^{2+}		
Дерново-подзолистая песчаная [2, 11]	0	5,8	0,03	3,50	0,98	2,20
	50	5,8	0,34	3,50	0,66	1,56
	100	5,7	1,84	6,90	0,82	1,12
Дерново-подзолистая супесчаная	0	5,5	0,09	4,02	0,68	1,42
	20	5,5	0,21	4,05	0,54	1,15
	50	5,5	0,30	4,08	0,51	0,88
	60	5,5	0,45	4,11	0,42	0,66
	80	5,4	1,91	8,51	0,60	0,82
	100	5,4	2,52	9,12	0,67	0,92

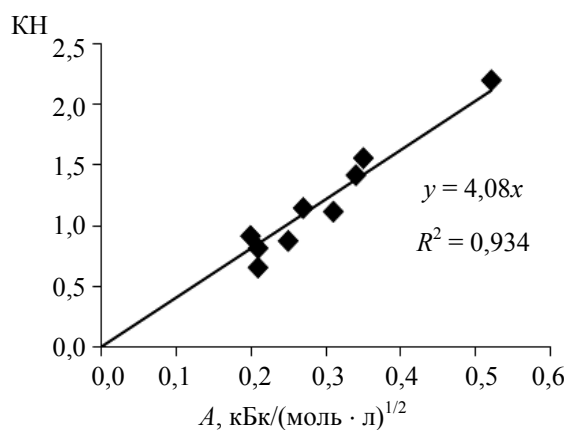
Как известно, ^{137}Cs не образует устойчивых комплексных соединений и находится в почвенном растворе в основном в виде катионов [13]. Изменение содержания ^{137}Cs в почвенном растворе обусловлено неселективной и селективной сорбцией данного радионуклида на глинистых минералах. Поступление дополнительных количеств калия в почвенный раствор инициирует процессы ионного обмена, приводящие к усилению перехода ^{137}Cs в раствор [14]. С другой стороны, если на селективных центрах FES сорбируется достаточное количество катионов K^+ , то это может вызвать коллапс минералов со слоистой структурой типа иллита [15], что приведет к фиксации ^{137}Cs в них и одновременно ^{137}Cs теряет способность к обмену на другие катионы (K^+ , NH_4^+).

В почвах с оптимальным содержанием калия слоистые минералы уже в значительной степени подверглись коллапсу. Поэтому влияние возрастающих концентраций K^+ на фиксацию ^{137}Cs выражено слабее и более значимой становится способность ионов K^+ конкурировать с ^{137}Cs за центры FES. Несмотря на то, что связь между ^{137}Cs и FES глинистых минералов достаточно прочная, избыток ионов K^+ в почве может ее разрушить [16].

В таблице приведены данные о влиянии калия на накопление ^{137}Cs проростками ячменя и основные характеристики почвенных растворов, выделенных по методике [2] из почв, используемых для расчета параметра биологической доступности (A) ^{137}Cs . Полученные результаты (таблица) показывают, что внесение K^+ в дозе 100 мг/кг в песчаную и супесчаную почву снижает переход ^{137}Cs из данных почв в растение примерно в 2 раза.

На рисунке представлена зависимость КН для проростков ячменя от параметра биологической доступности (A) для ^{137}Cs , рассчитанного согласно выражению (10).

Из рисунка видно, что с увеличением A наблюдается рост КН .



Зависимость коэффициента накопления ^{137}Cs для проростков ячменя от параметра биологической доступности

Коэффициент корреляции (R^2) для прямой, проходящей через начало координат, составляет 0,934. Уравнение линейной регрессии для проростков ячменя имеет следующий вид:

$$\text{КН} = 4,08A. \quad (11)$$

Коэффициент уравнения линейной регрессии определяет угол наклона прямой (рисунк), который зависит от биологических особенностей растения. Результаты сравнения экспериментальных и расчетных зависимостей показывают, что выражение (10) достаточно точно описывает переход ^{137}Cs из почвы в растение.

Закключение. Усовершенствована математическая модель, основанная на идентификации механизмов, управляющих физико-химическими и биологическими процессами, совокупность которых определяет переход ^{137}Cs из почвы в растение. Получено выражение для параметра биологической доступности ^{137}Cs в почве, являющегося комбинацией ключевых показателей почвенного раствора. Показано, что параметр биологической доступности, рассчитанный на основе показателей

почвенного раствора, линейно связан с коэффициентом накопления ^{137}Cs при переходе из почвы в растение.

Модель проверена с помощью набора экспериментальных данных, полученных в вегетационных опытах. На основании выполненной оценки влияния химического вещества (КСИ) на переход ^{137}Cs из почвы в проростки ячменя установлено, что внесение K^+ в дозе 100 мг/кг в песчаную и супесчаную почву снижает переход ^{137}Cs из данных почв в растения примерно в 2 раза.

Выражение для параметра биологической доступности ^{137}Cs в почве позволяет выполнить прогноз коэффициентов накопления ^{137}Cs в растениях на основе показателей почвенного раствора (концентраций ^{137}Cs и Ca^{2+}) и оценить эффективность применения различных сорбентов, направленных на снижение перехода ^{137}Cs из почвы в растение. Достоинством данной модели является малое число показателей, которые имеют четко выраженный физический смысл и могут быть определены с помощью стандартных физико-химических методов.

Литература

1. Бакунов, Н. А. К вопросу о накоплении ^{137}Cs в растениях и специфике его поведения в почвах / Н. А. Бакунов // *Агрохимия*. – 1989. – № 5. – С. 94–99.
2. Влияние калия и кислотности на состояние ^{137}Cs в почвах и его накопление проростками ячменя в вегетационном опыте / В. С. Анисимов [и др.] // *Почвоведение*. – 2002. – № 11. – С. 1323–1332.
3. Дричко, В. Ф. Сорбционная модель поступления радионуклидов из почвы в растения / В. Ф. Дричко, В. В. Цветкова // *Почвоведение*. – 1990. – № 10. – С. 35–40.
4. Коноплев, А. В. Параметризация перехода ^{137}Cs из почвы в растения на основе ключевых почвенных характеристик / А. В. Коноплев, И. В. Коноплева // *Радиационная биология. Радиоэкология*. – 1999. – Т. 39, № 10. – С. 455–461.
5. Predicting soil to plant transfer of radiocaesium using soil characteristics / J. P. Absalom [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 33. – P. 1218–1223.
6. Prediction of cesium-134 and strontium-85 crop uptake based on soil properties / M. C. Roca [et al.] // *J. Environ. Quality*. – 1997. – Vol. 26, N 5. – P. 1354–1362.
7. Юдинцева, Е. В. Агрохимия радиоактивных изотопов стронция и цезия / Е. В. Юдинцева, И. В. Гулякин. – М.: Атомиздат, 1968. – 472 с.
8. Влияние концентрации аммония на скорость фиксации ^{137}Cs в суспензиях почв / А. А. Булгаков [и др.] // *Радиационная биология. Радиоэкология*. – 2002. – Т. 42, № 5. – С. 587–590.
9. Тихомиров, Ф. А. Влияние состава йодорганических соединений в почвенных растворах на доступность йода растениям / Ф. А. Тихомиров, Ф. И. Агапкина // *Вестн. Москов. ун-та. Сер. 17, Почвоведение*. – 1987. – № 5. – С. 18–22.
10. Метод оценки биологической доступности ^{137}Cs в лесных почвах / И. В. Коноплева [и др.] // *Радиационная биология. Радиоэкология*. – 2002. – Т. 42, № 2. – С. 204–210.
11. Влияние возрастающих концентраций K^+ и NH_4^+ на сорбцию радиоцезия дерново-подзолистой песчаной почвой и черноземом выщелоченным / С. В. Круглов [и др.] // *Почвоведение*. – 2005. – № 2. – С. 161–171.
12. Эффективность комплекса агромелиоративных мероприятий, направленных на снижение накопления ^{137}Cs в продукции растениеводства в зоне аварии на Чернобыльской АЭС (на территории России) / А. Н. Ратников [и др.] // *Агрохимия*. – 1992. – № 9. – С. 112–116.
13. Спиридонов, С. И. Моделирование поведения ^{137}Cs в системе почва – растения после применения мелиорантов / С. И. Спиридонов, С. В. Фесенко, Н. И. Санжарова // *Радиационная биология. Радиоэкология*. – 2001. – Т. 41, № 3. – С. 337–344.
14. Орлов, Д. С. Химия почв / Д. С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 376 с.
15. Sawhney, B. L. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review / B. L. Sawhney // *Clays and Clay Miner.* – 1972. – Vol. 20. – P. 93–100.
16. Availability of radiocaesium in soil: a new methodology / J. Wauters // *Sci. Total Environ.* – 1994. – Vol. 157. – P. 239–248.

Поступила 20.02.2013

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА, ТЕПЛОТЕХНИКА И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ

УДК 621.926

В. С. Франкевич, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);

П. Е. Вайтехович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);

А. С. Дорогокупец, аспирант (БГТУ)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА УНОСА ИЗМЕЛЬЧЕННОГО МАТЕРИАЛА В СЕПАРАЦИОННОЕ ПРОСТРАНСТВО СРЕДНЕХОДНЫХ МЕЛЬНИЦ

Разработано математическое описание процесса уноса измельченного материала в сепарационное пространство среднеходных мельниц. Предложена математическая модель движения частиц в закрученном восходящем газовом потоке, учитывающая концентрацию твердой фазы. Получена зависимость осевой скорости частицы от скорости несущей среды при разных концентрациях твердой фазы. Показано, что при низкой концентрации твердой фазы (1–5%) относительно несущей газовой среды при нестесненных условиях влиянием соседних частиц на траекторию движения можно пренебречь.

Developed a mathematical description of the ash particulate material in the separation space roller mills. A mathematical model of the motion of particles in a swirling upward gas flow, for the first time takes into account the concentration of the solid phase. The dependence of the axial velocity of the particle on the velocity of the carrier medium at different concentrations of the solid phase. It is shown that at low solids content (1–5%) relative to the carrier gas environment with unrestricted conditions, the influence of neighboring particles on the trajectory can be neglected.

Введение. Специфика работы среднеходных мельниц заключается в том, что весь материал, выходящий с вращающегося размольного стола, независимо от размеров частиц должен уноситься потоком воздуха в сепарационную зону и далее в сепаратор. В гравитационной сепарационной зоне осаждаются более крупные частицы и возвращаются на домол. Средний класс и мелкий товарный продукт уносятся в сепаратор, где разделяются: товарный продукт выводится из мельницы, а средний класс возвращается в центр тарелки на доизмельчение. Так организуется замкнутый цикл работы мельницы. Следовательно, в этих помольных агрегатах мельница и сепаратор выступают как единое целое, а соответственно, и движение материальных потоков в них должно быть взаимосвязано.

В научной литературе очень мало данных по исследованию движения частиц после попадания в кольцевой зазор, образованный торцом размольного стола и корпусом мельницы. В опубликованной работе [1] движение частиц в сепарационной зоне рассматривается в осевом потоке. Однако при такой подаче газа очень трудно равномерно его распределить. В результате образуются зоны с пониженной скоростью газа, в которых материал не уносится вверх, а

проваливается вниз, что нарушает нормальный режим работы мельницы. В последнее время предлагаются различные способы выравнивания структуры газового потока, одним из которых является тангенциальный подвод несущей среды.

Движение частиц в закрученном потоке широко изучалось в циклонных процессах, вихревых массообменных аппаратах, вихревых и центробежных мельницах [2–3]. Нами ранее проводились теоретические исследования движения одиночной частицы в закрученном газовом потоке в сепарационном пространстве среднеходных мельниц [4]. В результате получена траектория полета частицы в сепарационном пространстве, определены составляющие полной скорости и высота, на которой происходит ее соприкосновение со стенкой корпуса. Последний параметр необходим для конструктивного усовершенствования мельницы, так как сепарационная зона должна быть выполнена таким образом, чтобы частицы не долетели до стенки мельницы над кольцевым зазором. Частицы при попадании на стенку сползают по корпусу мельницы под размольный стол, т. е. происходит провал измельченного материала.

При разработке вышеуказанной модели [4] нами было принято допущение об отсутствии

взаимодействия между частицами, так как в некоторых источниках [5] высказывалось предположение, что при рассмотрении движения твердых частиц в газовзвесах для концентраций менее 0,02 влиянием стенок канала или соседних частиц на скорость витания можно пренебречь. В то же время в кольцевом зазоре и над размольным столом концентрация твердой фазы может достигать $\beta = 0,05$ в связи с особенностью работы мельницы в замкнутом цикле и возникающей циркуляции части материала. Таким образом, целью работы являлась оценка влияния учета стесненного движения частиц в несущем потоке на траекторию их движения.

Основная часть. Как известно, при попадании частицы материала в закрученный газовый поток на нее воздействует комплекс внешних сил. Определяющими силами, влияющими на движение частиц в газовой среде, являются сила аэродинамического сопротивления воздуха F_B и сила тяжести G (рис. 1).

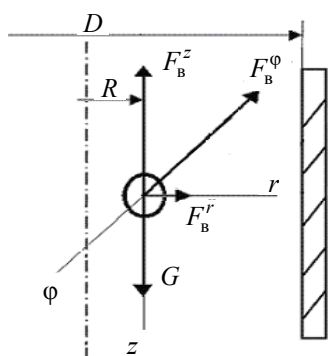


Рис. 1. Расчетная схема

В общем виде уравнение движения частицы материала в закрученном воздушном потоке может быть представлено следующим образом:

$$m \frac{d\bar{v}}{dt} = \sum_{i=1}^k \bar{F}_i, \quad (1)$$

где v – скорость движения частицы в закрученном потоке, м/с; t – время движения частицы, с; k – количество внешних сил, действующих на частицу материала при ее движении; F_i – активные силы, Н.

Основное влияние на движение частицы материала в закрученном потоке оказывает сила аэродинамического воздействия воздуха, которая в данном случае определяется по следующей формуле:

$$\begin{aligned} \bar{F}_B &= \frac{1}{2} k_\phi c \rho_B S |\bar{w}_i - \bar{v}| (\bar{w}_i - \bar{v}) = \\ &= \frac{1}{8} k_\phi c \rho_B \pi d^2 |\bar{w}_i - \bar{v}| (\bar{w}_i - \bar{v}), \end{aligned} \quad (2)$$

где k_ϕ – коэффициент формы частицы; c – коэффициент аэродинамического сопротивления; ρ_B – плотность воздуха, кг/м³; S – площадь поперечного сечения частицы, м²; w_i – скорость воздушного потока в данной точке аппарата, м/с; d – диаметр частицы, м.

Модуль разности скоростей воздушного потока и частицы (относительная скорость) можно представить в виде

$$|\bar{w}_i - \bar{v}| = \sqrt{(w_r - v_r)^2 + (w_\phi - v_\phi)^2 + (w_z - v_z)^2}, \quad (3)$$

где w_r, w_ϕ, w_z – составляющие полной скорости движения воздушного потока, м/с.

Необходимо отметить, что при рассмотрении любых задач движения двухфазных потоков определенной сложностью является нахождение составляющих полной скорости движения газового потока. До недавнего времени наиболее простым и достоверным методом определения скоростей и давлений являлся пневматический, основанный на измерении давления в определенных точках поверхности внесенными в поток измерительными приборами (зондами). Причем измерения проводились в основном с использованием трехканальных зондов, в виду их простоты и доступности. Но кроме невысокой точности измерений, использование трехканальных зондов подразумевало невозможность получения данных для радиальной составляющей скорости газа. В некоторых источниках рекомендуется не учитывать эту составляющую в виду ее незначительности при рассмотрении движения частиц в установившихся закрученных газовых потоках. Мы ранее также использовали данный подход и вышеуказанное допущение при разработке модели движения одиночной частицы [4]. Однако движение воздуха в сепарационном пространстве среднеходных мельниц не является установившимся ввиду наличия множества элементов, нарушающих структуру потока (валки, размольный стол и др.). Кроме того, на современном этапе развития вычислительных технологий и ЭВМ появились новые методы получения профилей скоростей, основанные на компьютерном моделировании аэродинамики газовых сред при помощи специализированных математических пакетов, таких как Solid Works Flow Simulation, Ansys и др. Ранее мы провели исследования аэродинамики сепарационной зоны валковой среднеходной мельницы с использованием прикладного пакета Solid Works Cosmos Flo Works [6]. В результате моделирования были получены профили распределения трех составляющих скорости воздушного потока, причем было показано значительное влияние радиальной скорости на характер движения. Обработка полученных данных дала возможность

составить экспериментально-аналитическую модель [4], характеризующую изменение составляющих скорости газа w_r , w_φ , w_z по сечению мельницы, которая нами использовалась в дальнейших расчетах (4).

$$\begin{aligned}\tilde{w}_r &= 14,4\tilde{r}^4 - 31,3\tilde{r}^3 + 18,2\tilde{r}^2 - 1,3\tilde{r} + 0,1; \\ \tilde{w}_\varphi &= 7,9\tilde{r}^4 - 41,1\tilde{r}^3 + 49,5\tilde{r}^2 - 16,7\tilde{r} - 0,1; \\ \tilde{w}_z &= -19,1\tilde{r}^4 + 37,4\tilde{r}^3 - 20,8\tilde{r}^2 + 4,2\tilde{r},\end{aligned}\quad (4)$$

где \tilde{w} , \tilde{r} – соответственно относительные составляющие скорости потока и относительный радиус.

В литературе приведено множество эмпирических формул для расчета коэффициента аэродинамического сопротивления c , зависящего от числа Рейнольдса Re [5]. Для аналитических исследований удобны зависимости вида

$$C = ARe^{-n}, \quad (5)$$

где A и n – эмпирические коэффициенты, зависящие от значения Re , т. е. от режима движения.

Однако общим недостатком формул такого вида является то, что их применимость ограничена небольшими диапазонами значений Re . Во многих случаях целесообразно использовать двухчленные формулы, наиболее известной из которых является формула Л. С. Клячко [5]:

$$c = 24Re^{-1} + 4Re^{-1/3}. \quad (6)$$

Принято считать, что в ламинарном потоке газовзвеси со строго монодисперсными сферическими частицами столкновений между ними не происходит. Если хотя бы одно из перечисленных условий не выполняется, траектории различных частиц могут пересекаться, что приводит к более или менее интенсивному взаимодействию между ними. Такая картина наблюдается при хаотическом движении частиц при уносе их в сепарационную зону среднеходных мельниц.

Определение скорости витания (уноса) частицы с помощью известных зависимостей $c = f(Re)$ требует применения итераций, которые к тому же медленно сходятся. Поэтому удобнее выразить зависимость $c = f(Re)$ в виде $c = f(Ar)$, так как критерий Архимеда не зависит явно от скорости витания.

Во многих случаях наличие соседних частиц существенно влияет на характер обтекания частицы газом и, следовательно, на величину скорости витания, которая оказывается меньше, чем следует. Из многочисленных источников наиболее надежной считается следующая корреляция числа Рейнольдса для учета влияния концентрации твердой фазы в газовом потоке [5]:

$$Re = Ar(1-\beta)^{4,75} \left[18 + 0,61\sqrt{Ar(1-\beta)^{4,75}} \right]^{-1}, \quad (7)$$

где Ar – число Архимеда.

Число Архимеда можно определить по классической формуле:

$$Ar = \frac{gd^3}{\nu^2} \left(\frac{\rho_m - \rho_b}{\rho_b} \right), \quad (8)$$

где g – ускорение свободного падения, m/c^2 ; ν – кинематическая вязкость среды, m^2/c ; ρ_m – плотность частиц измельчаемого материала, kg/m^3 .

Движение закрученного газового потока имеет сложный пространственный характер. Твердые частицы, попавшие в такой поток, увлекаются газом и начинают двигаться по спиралеобразным траекториям. Движение по таким траекториям обычно рассматривается в цилиндрической системе координат. Центр системы координат совместим с центром мельницы. Текущими координатами в этом случае будут r , φ , z . Полная скорость движения частиц в этом случае будет характеризоваться тремя составляющими: v_r, v_φ, v_z .

Тогда в проекциях на оси цилиндрической системы координат уравнения движения твердой частицы в закрученном потоке примут вид

$$\begin{cases} m \left(\frac{dv_r}{dt} - \frac{v_\varphi^2}{R} \right) = F_B^r, \\ m \left(\frac{dv_\varphi}{dt} + \frac{2v_r v_\varphi}{R} \right) = F_B^\varphi, \\ m \frac{dv_z}{dt} = F_B^z - G, \end{cases} \quad (9)$$

где R – текущий радиус движения частицы материала и воздушного потока, m (рис. 1).

Подставляя в систему дифференциальных уравнений (9) выражения (2), (3) и (6)–(8) и выполняя соответствующие преобразования, окончательно получаем

$$\begin{cases} \frac{dv_r}{dt} = \frac{3k_\varphi c \rho_b (w_r - v_r)}{4d \rho_m} \times \\ \times \sqrt{(w_r - v_r)^2 + (w_\varphi - v_\varphi)^2 + (w_z - v_z)^2} + \frac{v_\varphi^2}{R}, \\ \frac{dv_\varphi}{dt} = \frac{3k_\varphi c \rho_b (w_\varphi - v_\varphi)}{4d \rho_m} \times \\ \times \sqrt{(w_r - v_r)^2 + (w_\varphi - v_\varphi)^2 + (w_z - v_z)^2} - \frac{2v_r v_\varphi}{R}, \\ \frac{dv_z}{dt} = \frac{3k_\varphi c \rho_b (w_z - v_z)}{4d \rho_m} \times \\ \times \sqrt{(w_r - v_r)^2 + (w_\varphi - v_\varphi)^2 + (w_z - v_z)^2} - g. \end{cases} \quad (10)$$

Таким образом, решая систему дифференциальных уравнений и принимая во внимание вышеперечисленные начальные условия, получаем численные значения тангенциальной, радиальной и осевой скоростей движения одиночной частицы в кольцевом зазоре валковой мельницы.

По величине отдельных составляющих можно рассчитать значение полной скорости частицы при соприкосновении со стенкой мельницы:

$$v = \sqrt{v_r^2 + v_\phi^2 + v_z^2}. \quad (11)$$

На рис. 2 представлена зависимость осевой скорости движения частицы в кольцевом зазоре от среднерасходной скорости газа при различных концентрациях твердой фазы в несущем потоке, полученная при расчете валковой среднеходной мельницы с внутренним диаметром корпуса 250 мм и диаметром размольного стола 214 мм. Начальные значения составляющих скоростей схода частиц с размольного стола определены ранее [7]. Из зависимости видно, что осевая скорость частицы изменяется практически по линейному закону. Анализ полученных данных показывает, что даже при пятикратном увеличении концентрации твердой фазы в газовом потоке (в диапазоне от 1 до 5%) скорость движения частиц изменяется не более чем на 4%.

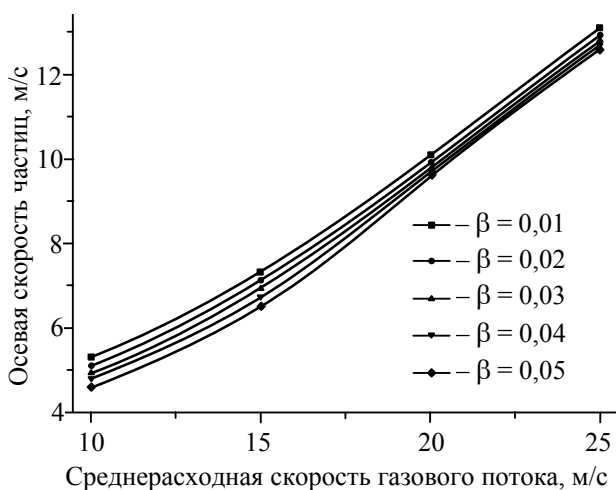


Рис. 2. Зависимость осевой скорости частицы от скорости несущего потока при различных концентрациях твердой фазы

По полученной зависимости, рассчитав скорость витания частиц, можно определить скорость несущего потока, при котором частица начнет падать под действием силы тяжести. Эти данные важны для определения условий, предотвращающих провал материала.

Также по предложенной математической модели движения частицы построена траектория ее полета после схода с размольного стола и попадания в несущий газовый поток (рис. 3). По траектории легко определить высоту (H), на которую поднимется частица до соприкосновения с внутренней стенкой мельницы и направление движения частицы. Для эффективной сепарации частицы не должны попадать на стенку мельницы, поэтому поток газа необходимо направить от периферии к центру под углом, большим угла полета частицы.

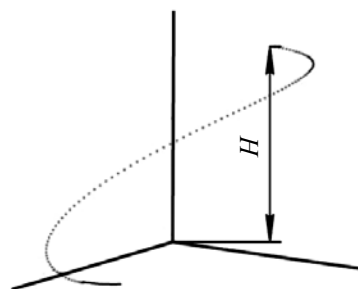


Рис. 3. Траектория полета частицы

Необходимо отметить, что при разработке предложенной математической модели принималось допущение об однородности по гранулометрическому составу измельченного материала, что далеко не так, поэтому при ее использовании при проектировании среднеходной мельницы расчет необходимо вести по верхней границе дисперсного состава продукта после размола.

Заключение. Полученная модель может быть использована при разработке конструктивного исполнения кольцевого зазора и сепарационного пространства среднеходных мельниц. Причем при проектировании агрегатов с низкой концентрацией твердой фазы относительно несущей газовой среды при нестесненных условиях (коими и являются условия движения в мельницах, работающих в замкнутом режиме) влиянием соседних частиц на траекторию движения можно пренебречь.

Литература

1. Князев, А. С. Исследование лабораторной валковой мельницы / А. С. Князев, В. В. Чулков, Г. Л. Хомченко // Сб. науч. тр. / Всерос. науч. исслед. ин-т цемент. машиностроения. – Тольятти, 1985. – С. 47–51.
2. Иванов, О. Р. О движении мелких частиц в вертикальных циклонных реакторах / О. Р. Иванов, Л. Б. Зарудный, С. Н. Шорин // Теорет. основы хим. технологии. – 1968. – Т. 2, № 4. – С. 605–608.

3. Вайтехович, П. Е. Разработка и исследование вихревых массообменных аппаратов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / П. Е. Вайтехович; Белорус. технол. ин-т. – Минск, 1982. – 18 с.

4. Францкевич, В. С. Моделирование движения частицы материала в кольцевом зазоре валковой среднеходной мельницы / В. С. Францкевич // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2004. – № 4. – С. 39–43.

5. Бабуха, Г. Л. Взаимодействие частиц полидисперсного материала в двухфазных пото-

ках / Г. Л. Бабуха, А. А. Шрайбер. – Киев: Навук. думка, 1972. – 176 с.

6. Францкевич, В. С. Исследование аэродинамики сепарационной зоны вертикальной валковой мельницы / В. С. Францкевич, А. С. Дорогокупец // Строительная наука и техника. – 2009. – № 4. – С. 72–75.

7. Францкевич, В. С. Определение траектории движения материала по размольной тарелке валково-тарельчатой мельницы / В. С. Францкевич, П. Е. Вайтехович // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 149–152.

Поступила 22.02.2013

УДК 66.063.62

Э. И. Левданский, доктор технических наук, профессор (БГТУ);**И. А. Левданский**, студент (БГТУ)**НОВЫЙ СПОСОБ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ
КРУПНОЗЕРНИСТОГО МАТЕРИАЛА**

Предложен способ удаления влаги с поверхности частиц крупнозернистого материала путем воздействия скоростного вихревого воздушного потока. За счет этого частицы приобретают вращательное движение с высокой угловой скоростью, и влага, срываясь с их поверхности, подхватывается воздушным потоком и уносится из зоны разделения. Разработана конструкция аппарата для осуществления данного способа и приведены результаты ее испытаний, которые подтверждают высокую эффективность разработанного способа обезвоживания.

The proposed method for removing moisture from the surface of the particles of coarse material by the impact of particles of coarse material by the action of high-speed vortex flow. In this way, particles acquire rotational motion with high angular velocity and moisture falls from the surface, is picked up by the air stream and carried out of the zone of separation. A construction apparatus for carrying out the method and the results of its tests to confirm the high efficiency of the developed method of dehydration.

Введение. В химической, пищевой и других отраслях промышленности конечный или промежуточный продукт зачастую получают в виде крупных кристаллов или гранул. К таким продуктам следует отнести сульфат аммония, хлористый калий, хлористый натрий, полиэтилен, полистирол, сахар и многие другие. Все эти материалы вначале получают в виде разбавленных суспензий. Для получения сухого продукта суспензию сначала сгущают, потом подают на фильтр или центрифугу и окончательное обезвоживание осуществляют путем сушки. Известно, что сушка является дорогостоящим процессом, требующим значительных затрат тепла. Поэтому при обезвоживании суспензий стремятся как можно больше удалять влаги на центрифугах или фильтрах, так как механические или гидромеханические процессы обезвоживания всегда обходятся в несколько раз дешевле теплового процесса сушки [1].

Если проанализировать влажность вышеперечисленных материалов после центрифугирования, то следует отметить, что она невысокая и не превышает 10%. Однако при сушке тепло затрачивается не только на испарение влаги, но и на нагрев материала, к тому же неизбежны потери тепла в окружающую среду. Поэтому расход тепла на стадии сушки является значительным, а следовательно, стоимость этого процесса высокая.

Анализ связи влаги с кристаллами и гранулами полимерных материалов показывает, что в основном это механически связанная влага, находящаяся на поверхности частиц в результате смачивания, и она не прочно связанная с материалом [2].

Основная часть. Целью наших исследований являлось изучение возможности удаления поверхностной влаги с кристаллов или гранул

полимеров более дешевым способом. Для этого была предложена идея аэродинамического воздействия на частицы воздушным потоком с целью предания им вращательного движения с высокой угловой скоростью. В этом случае поверхностная влага будет срываться с поверхности частиц в виде мельчайших капель. Следующая задача, которую необходимо решить – это отвод мелких капель жидкости вместе с воздухом из зоны взаимодействия частиц с воздухом. Для изучения условий, при которых твердые частицы могут приобретать вращательное движение в газовом потоке, были проанализированы работы по движению двухфазных потоков и в особенности движение твердых частиц в газовых потоках [3–6]. Результаты многочисленных теоретических и экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что частицы дисперсного материала в двухфазном потоке могут приобретать вращательное движение [5–8]. Скорость вращения частиц может быть весьма значительна и составлять десятки и сотни тысяч оборотов в минуту. Так, например, зерна кукурузы, сои и пшеницы при пневмотранспортировке могут вращаться со скоростью $7 \cdot 10^3$ – $20 \cdot 10^3$ об./мин [7], а частицы пылевидного материала с размерами 0,06–0,40 мм при истечении двухфазного потока из трубы могут совершать до полумиллиона оборотов в минуту [6]. Причин, из-за которых частицы начинают вращаться в газовом потоке, много, и на основных из них остановимся подробно.

Для того чтобы частица, попавшая в газовый поток, приобрела вращательное движение, необходимо, чтобы она получила импульс в виде пары сил. Такой импульс чаще всего может возникнуть из-за несимметричного воздействия на частицу газового потока или касательного удара ее о стенку. Кроме того, вращение

может быть обусловлено несовпадением центра тяжести частицы с центром приложения силы аэродинамического сопротивления, что существенно для частиц неправильной формы. Движущиеся в газовом потоке полидисперсные частицы постоянно соударяются между собой. После касательного соударения частицы также начинают вращаться. Однако последующее соударение с другой частицей может затормозить вращение или изменить его направление. Перечисленные выше факторы, заставляющие вращаться частицы, движущиеся в газовом потоке, могут действовать в любой комбинации. Очевидно, совпадение направления действия закручивающих частицу импульсов, возникающих от различных причин, можно считать исключением.

Точное определение угловых скоростей частиц, и в особенности для полидисперсных материалов, практически невозможно. Для этого необходимо провести тщательный анализ закономерностей поступательного движения некоторой частицы с учетом взаимодействия ее со стенкой канала и другими частицами, а также учесть влияние многих факторов и комбинаций, в равной мере воздействующих на вращение частицы, что практически нереально. Чтобы оценить влияние каждого из факторов на скорость вращения частиц были проведены ориентировочные расчеты с рядом допущений, которые показали, что наибольшей скорости вращения частица достигает при касательном соударении со стенкой, а также при воздействии на нее высокоградиентного воздушного потока газа. Эта задача может быть решена при подаче частиц в высокоскоростной вихревой поток газа. В этом случае частицы будут вовлекаться в вихревое движение и за счет центробежной силы будут с высокой скоростью отбрасываться под углом к стенке, а при движении к ней будут подвергаться воздействию высокоградиентного газового потока.

С учетом изложенных выше требований по приданию частицам материала высокоскоростного вращательного движения был разработан аппарат для глубокого обезвоживания крупнозернистых материалов, который представлен на рис. 1. Аппарат состоит из цилиндрической обечайки 1, к которой в верхней части крепится тангенциальный патрубок 2 подвода воздуха. Сверху цилиндрическая обечайка закрыта крышкой 3, по центру которой проходит патрубок 4, предназначенный для подачи влажного материала вовнутрь аппарата. На выходе из патрубка 4 установлен конический отбойник 5, предназначенный для разбрасывания материала в стороны. К нижней части цилиндрической обечайки 1 крепится перфорированная коническая обечайка 6, сужающаяся книзу и оканчивающаяся разгру-

зочным патрубком 7. Для осаждения капель жидкости из воздуха служит камера, образованная обечайкой 8 с днищем 9 и крышкой 10. Удаление жидкости осуществляется через патрубок 11, а воздуха – через патрубок 12.

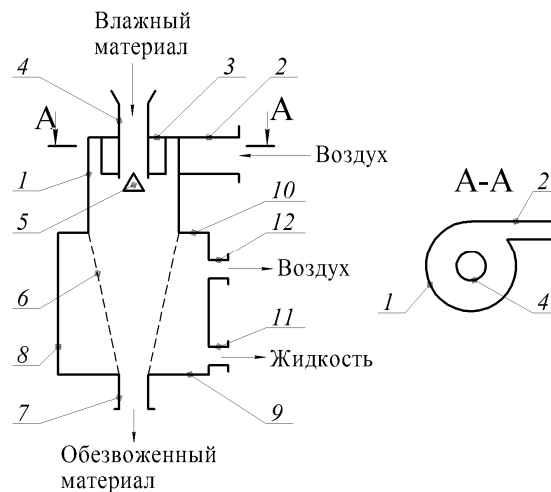


Рис. 1. Принципиальная схема аппарата

Процесс удаления влаги с поверхности частиц осуществляется следующим образом. Воздух через патрубок 2 тангенциально подается в цилиндрическую часть аппарата, за счет чего он кроме поступательного вниз приобретает и вихревое движение, в результате чего в центре аппарата создается разрежение. Влажный материал, подаваемый через патрубок 4, ударяется о конический отбойник 5 и, разлетаясь в стороны, попадает в вихревой газовый поток. Здесь материал диспергирует на отдельные частицы, которые вовлекаются газовым потоком в вихревое движение. За счет центробежных сил, возникающих при вихревом движении, частицы будут отбрасываться к стенке. При движении к стенке на частицу будет воздействовать высокоградиентный газовый поток. Большое различие скоростей газа по обе стороны частицы заставляет ее вращаться. Достигнув стенки, частицы имеют довольно высокую скорость и ударяются о нее под углом, за счет чего получают дополнительный импульс для вращения. Скорость вращения, как указывалось ранее, может достигать нескольких десятков тысяч оборотов в минуту. При таких скоростях влага, находящаяся на поверхности частиц и макропорах, преодолевая силы поверхностного натяжения, будет срываться с поверхности частиц в виде мельчайших капель и уноситься газовым потоком. При движении в вихревом газовом потоке частицы постоянно соударяются между собой. Соударение влажных частиц между собой, а также удары о стенку способствуют срыву влаги с поверхности. Обдув частиц высокоскоростным

потоком, особенно при ударном торможении, также способствует удалению влаги с поверхности частиц. Следует отметить, что частицы, достигнув стенки, не перемещаются по ней, а движутся вдоль стенки скачками [9]. И таким образом, пока они опускаются вниз, совершают множество ударов о стенку. Достигнув нижней части конуса 6, обезвоженные частицы через патрубок 7 выводятся из аппарата. При вихревом движении газового потока у стенки создается зона повышенного давления. Поэтому воздух вместе с каплями жидкости, достигнув перфорированного корпуса, проходит через отверстия, и далее в осадительной камере влага отделяется от газового потока и через патрубок 11 выводится из аппарата, а воздух поднимается вверх и выходит через патрубок 12.

Эффективность разработанного способа глубокого обезвоживания влажных частиц и аппарата для его осуществления в дальнейшем проверялись экспериментально. С этой целью был изготовлен опытный образец аппарата диаметром 0,08 м в цилиндрической части. Подача воздуха в аппарат регулировалась в пределах изменения скорости на сечение цилиндрической части аппарата в пределах 5–20 м/с.

Для того чтобы подтвердить предположение, что поле скоростей газового потока при вихревом движении имеет большой градиент по сечению аппарата, был произведен замер профиля осевой и тангенциальной скорости согласно известной методике [9]. Обработка опытных данных по определению осевой и тангенциальных скоростей проводилась в безразмерном виде:

$$v_z = \frac{v_z}{v_{\text{cp}}}; v_{\phi} = \frac{v_{\phi}}{v_{\text{cp}}},$$

где v_z – осевая скорость газового потока; v_{cp} – среднерасходная скорость газового потока на сечение аппарата; v_{ϕ} – тангенциальная скорость газового потока.

Радиус аппарата также приводился к безразмерному виду:

$$r = \frac{r_T}{R},$$

где R – радиус аппарата; r_T – текущий радиус.

Полная скорость газового потока рассчитывалась по известной зависимости:

$$v_{\text{пол}} = \sqrt{v_z^2 + v_{\phi}^2}.$$

Результаты обработки опытных данных приведены на рис. 2, где кривая 1 показывает изменение профиля осевой скорости по радиусу

аппарата, кривая 2 – тангенциальной скорости, а кривая 3 – полной.

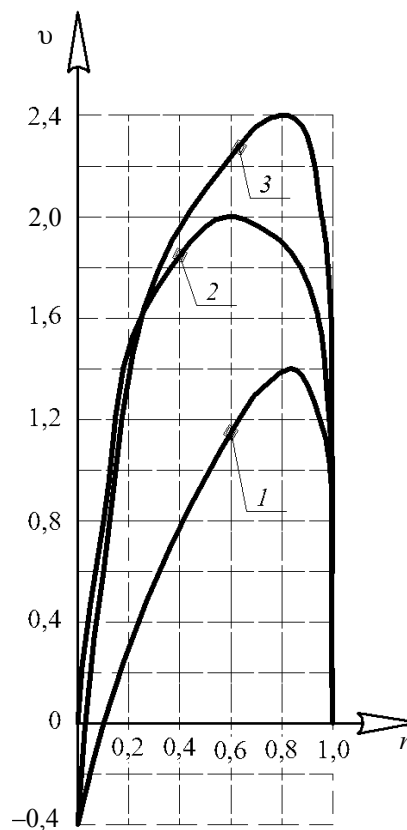


Рис. 2. Графики зависимости осевой, тангенциальной и полной скоростей газового потока от радиуса

Из графика видно, что величина как осевой, так и тангенциальной, а следовательно, и полной скоростей очень сильно изменяется по радиусу. Так, осевая скорость в центре имеет отрицательное значение, что говорит о наличии циркуляционных потоков, и достигает своего максимума на расстоянии $0,95R$. Тангенциальная скорость достигает своего максимума на расстоянии от центра, равном $0,6R$, и этот максимум в 2 раза выше среднерасходной скорости газа в аппарате. У самой стенки как осевая, так и тангенциальная скорость, естественно, будет равна нулю, следовательно, в этой зоне наблюдается резкое падение скоростей газового потока. Замер профиля скоростей в трех местах по длине цилиндрической части аппарата показал, что он изменяется весьма незначительно. Таким образом, данные исследования показывают, что частица, двигаясь от центра к стенке, подвергается воздействию высокоградиентного газового потока. Величина градиента скоростей в вихревом потоке газа в 2 раза выше, чем при турбулентном потоке без закрутки.

Заключительным этапом исследований является определение влажности различных ма-

териалов после прохождения их через разработанный аппарат. В качестве материала использовались гранулы полиэтилена с размером частиц $\delta = 4$ мм, гранулы полистерола с размерами частиц $\delta = 0,1-3$ мм, песок с размерами кристаллов $\delta = 0,1-4$ мм. Перед началом опытов приготавливалась водная суспензия, которая потом сливалась на сетку, где основная влага стекала, а влажный материал использовался для опытов. Анализ материала на влажность показал, что начальная влажность полиэтилена 5,6%, полистерола 12%, песка 14,2%. Разность во влажности материалов объясняется различной их смачиваемостью и гранулометрическим составом. Опыты проводились начиная с 8 м/с на сечении цилиндрической части до 20 м/с через каждые 4 м/с. Количество подаваемого материала составляло около 15 кг/ч.

При проведении опытов отбирались пробы материала до аппарата и после него, взвешивались, далее высушивались и снова взвешивались. По результатам взвешивания производился расчет влажности материала.

На графике (рис. 3) приведены результаты исследований по эффективности удаления влаги из материала в зависимости от среднерасходной скорости воздуха.



Рис. 3. График зависимости содержания влаги в материале на выходе из аппарата от среднерасходной скорости газа

Из графика видно, что влажность материала с увеличением скорости газа снижается. Например, для полиэтилена она уменьшилась при

скорости газа 20 м/с до 0,04%. Следует отметить, что такая влажность на производстве достигается при длительной сушке. При этой скорости газа влажность полистерола достигла 0,8%, а песка 1,6%. Из графика можно предположить, что при увеличении скорости газа до 30 м/с влажность полистерола и песка снизится до минимальных значений и необходимость сушки отпадет.

Закключение. Литературная проработка теоретических и экспериментальных исследований позволила разработать новый способ и аппарат для глубокого обезвоживания крупнозернистых материалов. Данный способ позволяет значительно снизить затраты на сушку таких материалов, а во многих случаях вообще отказаться от процесса сушки.

Литература

1. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. — М.: Химия, 1971. — 784 с.
2. Лыков, М. В. Сушка в химической промышленности / М. В. Лыков. — М.: Химия, 1970. — 430 с.
3. Горбис, З. Р. Теплообмен и гидродинамика дисперсных сквозных потоков / З. Р. Горбис. — М.: Энергия, 1970. — 424 с.
4. Бусрайд, Р. Течение газа со взвешенными частицами / Р. Бусрайд. — М.: Мир, 1974. — 326 с.
5. Соу, С. Гидродинамика многофазных систем / С. Соу. — М.: Мир, 1971. — 536 с.
6. Бабуха, Г. А. Взаимодействие частиц полидисперсного материала в двухфазных потоках / Г. А. Бабуха, А. А. Шрайбер. — Киев: Наук. думка, 1972. — 176 с.
7. Дзядзио, А. М. Пневматический транспорт на зерноперерабатывающих предприятиях / А. М. Дзядзио, А. С. Кемер. — М.: Колос, 1967. — 286 с.
8. Романдин, В. П. Пылеприготовление / В. П. Романдин. — М.: Госэнергоиздат, 1953. — 356 с.
9. Левданский, Э. И. Разработка газодисперсных аппаратов для разрушения крупнодисперсных гетерогенных систем: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.08 / Э. И. Левданский. — Львов, 1999. — 288 л.

Поступила 20.02.2013

УДК 621.928.37+621.928.93

Д. И. Мисюля, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ);**П. Е. Вайтехович**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);**В. В. Кузьмин**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**К. А. Карпов**, студент (БГТУ)

ОБЕСПЫЛИВАНИЕ ГАЗОВ, ВЫХОДЯЩИХ ИЗ СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ

В статье представлена новая конструкция прямооточного циклонного пылеуловителя для сухой механической очистки газов, выходящих из стекловаренной печи. Приведены результаты численного моделирования аэродинамики, гидравлического сопротивления и эффективности улавливания пыли в разработанном циклоне, применение которого обеспечит улавливание слипающей пыли с эффективностью не менее 70% для частиц диаметром 10 мкм и более при гидравлическом сопротивлении, не превышающим 1400 Па.

The article presents a new design of the direct-flow cyclonic dust collector for dry mechanical cleaning of the gases leaving the glass-worked furnace. Results of numerical modeling of aerodynamics, pressure drop and separation efficiency of the developed cyclone are given which application will provide catching of a sticking together dust with efficiency not less than 70% for particles with a diameter of 10 μm and more at the pressure drop not exceeding 1400 Pa.

Введение. Важнейшим резервом экономии и рационального использования топливно-энергетических ресурсов, а также улучшения экологического состояния окружающей среды является утилизация теплоты отходящих газообразных потоков различного топливно- и энергоиспользующего оборудования.

Вопросы очистки газов стекловаренных печей являются весьма актуальными, поскольку в этом случае обеспечивается не только защита окружающей среды от вредных выбросов, но и осуществляется использование очищенных газов в качестве вторичного энергоресурса, что позволяет получить за счет утилизации газа значительный экономический эффект.

Основная часть. Данная проблема весьма актуальна и для белорусских предприятий ОАО «Полоцк-Стекловолокно» и ОАО «Гродненский стеклозавод». При существующих системах отвода запыленных газов от стекловаренной печи они проходят через газоход с вертикальным и горизонтальным участками в котел-утилизатор и далее на очистку.

При прохождении газа через горизонтальный участок газохода и в котле-утилизаторе под действием сил тяжести и инерции, а также адгезии происходит выпадение и накопление пылевых частиц в данных местах, что приводит к их зарастанию с необходимостью периодической остановки и очистки. Задачей настоящей статьи является разработка пылеуловителя для очистки газов после стекловаренной печи перед котлом-утилизатором с целью предотвращения или минимизации указанного негативного явления и увеличения продолжительности работы котла-утилизатора между остановками. Для исключения дополнительных изгибов и горизонтальных участков газохода, в которых могло

бы происходить выпадение и накопление пыли до попадания в пылеуловитель, необходимо его расположить непосредственно под вертикальным участком газохода.

Отсутствие готового аппарата, отвечающего всем заданным условиям, потребовало проведения дополнительных исследований и разработки соответствующей конструкции пылеуловителя.

На основании обзора и анализа существующих способов разделения пылегазовых потоков для разрабатываемой системы очистки газов после стекловаренной печи был выбран инерционный (центробежный) способ улавливания.

В современной промышленности наибольшее распространение получили центробежные пылеуловители циклонного типа.

На основе анализа существующих конструкций циклонных пылеуловителей и требований к проектируемому аппарату, среди которых одним из главных является исключение опасности отложения пыли, был выбран прямооточный тип циклона с вертикальным расположением корпуса и осесимметричным вводом потока по направляющим лопаткам.

За основу был принят прямооточный циклон ЦКТИ: данные циклоны были рекомендованы Центральным котлотурбинным институтом в качестве первой ступени для ряда систем очистки отходящих горячих газов.

Использование осесимметричного ввода потока по направляющим лопаткам вместо тангенциального входного патрубка одновременно с вертикальным исполнением корпуса позволит присоединить пылеуловитель непосредственно к вертикальному участку газохода и вводить запыленный газ в аппарат без дополнительных

поворотов, в которых могло бы происходить выпадение пылевых частиц (под действием сил тяжести и инерции). Кроме того, прямоточные циклоны по сравнению с противоточными имеют меньшие габариты в горизонтальной плоскости за счет более высокой условной скорости газа (т. е. скорости газа, отнесенной к сечению аппарата).

Для уточнения и оптимизации отдельных конструктивных параметров и размеров проектируемого пылеуловителя, исходя из предъявляемых к нему требований, необходимо проведение дополнительных исследований.

Методика подбора циклона с соответствующим расчетом гидравлического сопротивления и эффективности очистки в настоящее время основаны преимущественно на экспериментально определяемых параметрах (коэффициент гидравлического сопротивления, фракционная эффективность очистки, параметры, характеризующие общую эффективность очистки, – диаметр частиц, улавливаемых с эффективностью 50%, и стандартное отклонение в функции распределения фракционной эффективности) [1–3]. Определение таких параметров при разработке новых и модернизации, совершенствовании существующих конструкций сопряжено с известными трудностями, вызванными необходимостью изготовления опытных моделей новых конструкций, погрешностей, связанных с методиками проведения экспериментов и используемыми приборами измерения, переносом полученных на опытной модели результатов на реальную промышленную конструкцию. Примером тому могут служить отличия коэффициентов гидравлического сопротивления и параметров, характеризующих эффективность очистки одних и тех же циклонов по данным разных источников [4–7]. В связи с этим в СССР было рекомендовано всем организациям-разработчикам новых сухих инерционных пылеуловителей направлять их образцы в Семibrатовский филиал НИИОГаз для стендовых испытаний [4].

Развитие вычислительной техники и технологии численного моделирования различных процессов предоставило альтернативную возможность проведения виртуального (численного) эксперимента. Это позволяет исключить или минимизировать материальные, трудовые и временные затраты, связанные с изготовлением опытных моделей новых конструкций, проводить исследования различных вариантов конструкций в идентичных условиях, дает возможность изучения процессов, реальное моделирование которых затруднительно или невозможно, например, вследствие высоких температур его проведения, как это имеет место в рассмат-

риваемом случае очистки горячих газов, отходящих из стекловаренной печи.

Для исследования проектируемой системы очистки применялось численное моделирование, основанное на применении пакетов вычислительной гидродинамики.

Коэффициент гидравлического сопротивления разрабатываемого циклонного пылеуловителя определялся с помощью формулы [8, 9]

$$\zeta = \frac{2\Delta p}{\rho w^2},$$

где Δp – гидравлическое сопротивление, определяемое по разности полных давлений на входе в циклон и на выходе из него, Па; ρ – плотность газа, кг/м³; w – условная скорость газового потока в циклоне, рассчитываемая по формуле

$$w = \frac{4Q}{\pi D^2},$$

где Q – объемный расход газов, м³/с; D – внутренний диаметр корпуса циклона, м.

Эффективность улавливания пыли (степень, коэффициент очистки) η , %, определялась с помощью зависимости [5, 6]

$$\eta = 100 (1 - c_{\text{вых}} / c_{\text{вх}}),$$

где $c_{\text{вых}}$, $c_{\text{вх}}$ – объемная концентрация пыли на выходе из пылеуловителя и на входе в него, г/м³.

Моделирование траекторий движения частиц в проблемном горизонтальном участке газохода перед котлом-утилизатором подтвердило факт концентрирования частиц наиболее крупного размера вблизи нижней внутренней поверхности трубы, что свидетельствует об опасности отложения здесь пыли.

Первоначально была исследована возможность установки простейшего инерционно-гравитационного пылеуловителя в виде цилиндрического бункера в месте перехода вертикального участка газохода в горизонтальный.

Моделирование процесса очистки в таком пылеуловителе показало его низкую эффективность. Большая часть частиц даже такого крупного размера как 50 мкм не улавливается в аппарате, захватываясь уходящим потоком.

Как упоминалось ранее за основу для разрабатываемой конструкции пылеуловителя был выбран прямоточный циклон с вертикальным расположением корпуса и осесимметричным вводом потока по направляющим лопаткам, которые позволят присоединить пылеуловитель непосредственно к вертикальному участку газохода и вводить запыленный газ в аппарат без дополнительных поворотов, в которых могло бы происходить выпадение и накопление пылевых частиц.

Нами был разработан и смоделирован ряд вариантов конструкций прямооточного циклонного пылеуловителя и проанализированы траектории движения частиц пыли, распределения давления и скоростей газового потока, эффективность улавливания и гидравлическое сопротивление для следующих случаев:

- с различными конструкциями закручивающих аппаратов (завихрителей);
- с различными конструктивными параметрами завихрителей: числом и углом наклона нижней кромки лопастей, диаметром и высотой сердечника, установленными обтекателями;
- с различной формой нижней части корпуса пылеуловителя – конической и цилиндрической;
- с выводом газов через корпус циклона и различными высотами сепарационной зоны пылеуловителя;
- с различным диаметром выхлопной трубы и с диффузором на ней;
- с выводом газов через бункер;
- с установленным на выхлопной трубе отбойным кольцом и различными соотношениями диаметров сердечника, выхлопной трубы и высоты нижнего обтекателя.

При осесимметричном вводе потока применяются два основных типа закручивающих аппаратов (завихрителей) – «розетка» (рис. 1, а) и «винт» (рис. 1, б–г).

Первоначально для установки в проектируемую конструкцию был выбран закручивающий аппарат типа «розетка», поскольку он имеет малую высоту, хотя и менее устойчив к залипанию [2, 3]. Однако выполненные чертеж и 3D-модель циклона с таким 8-лопаточным завихрителем (рис. 1, а) показали, что щелевые зазоры для прохода газа между его лопатками являются довольно узкими, поэтому налипание и накопление на них пыли может привести к частичному или полному перекрытию межлопаточных зазоров и, соответственно, нарушению работы пылеуловителя. Для предотвращения этого было решено уменьшить число лопаток для исключения перекрытий между ними, а также исследовать возможность увеличения угла наклона лопаток к горизонтальной плоскости.

С целью предотвращения накопления пыли на верхней торцевой поверхности сердечника закручивающего аппарата и более плавного входа газового потока в закручивающий аппарат на нем был установлен обтекатель. Были проведены исследования двух вариантов обтекателя – полусферического и конического. Кроме того, для плавного выхода газа в сепарационную зону на нижней торцевой поверхности сердечника закручивающего аппарата был также установлен конический обтекатель.

Моделирование работы этих конструкций показало, что уменьшение числа лопаток негативно сказывается на интенсивности закручивания газового потока, и, как следствие, значительно ухудшает эффективность пылеулавливания в циклоне. Увеличение угла наклона лопаток со стандартного значения 30° до 45° с целью уменьшения опасности налипания и накопления частиц пыли на верхней поверхности лопаток также привело к резкому уменьшению интенсивности закручивания газа и эффективности пылеулавливания. Установка обтекателей на нижней и верхней сторонах сердечника закручивающего аппарата уменьшила турбулентность потока в этих местах, что положительно сказывается на эффективности сепарации частиц. При этом не было отмечено преимуществ полусферического обтекателя перед коническим, поэтому в дальнейшем было решено использовать более простую, коническую форму обтекателя.

В связи с полученными результатами было принято решение использовать завихритель типа «винт», имеющий значительно более широкие межлопастные каналы и плавный изгиб лопастей и считающийся предпочтительным и более надежным при улавливании слипающейся пыли [3], что является одним из основных требований к разрабатываемому пылеуловителю.

С точки зрения надежности работы в условиях улавливания слипающейся пыли была изменена форма нижней части корпуса циклона, примыкающая к бункеру. В принятом за основу циклоне ЦКТИ используется коническая нижняя часть, однако при этом значительно сужается зазор для прохода пыли с частью газа в бункер, особенно с учетом частичного перекрытия конуса патрубком вывода очищенного газа (выхлопной трубой). Это, с одной стороны, уменьшает объем газа, проходящий в бункер, и, соответственно, его возможности транспортировки туда улавливаемых пылевых частиц, с другой стороны – создает опасность зарастания зазора при налипании частиц на внутреннюю поверхность конуса и выходящий здесь патрубок вывода очищенного газа.

Исследования влияния формы нижней части корпуса показали, что наряду с повышенной надежностью и упрощением конструкции применение цилиндрической нижней части корпуса (рис. 1, б) повышает эффективность очистки, что, по-видимому, объясняется большими объемами газа, попадающими в бункер, и интенсивностью транспортировки туда пылевых частиц, а также меньшим негативным влиянием патрубка вывода очищенного газа на интенсивность вращения потока.

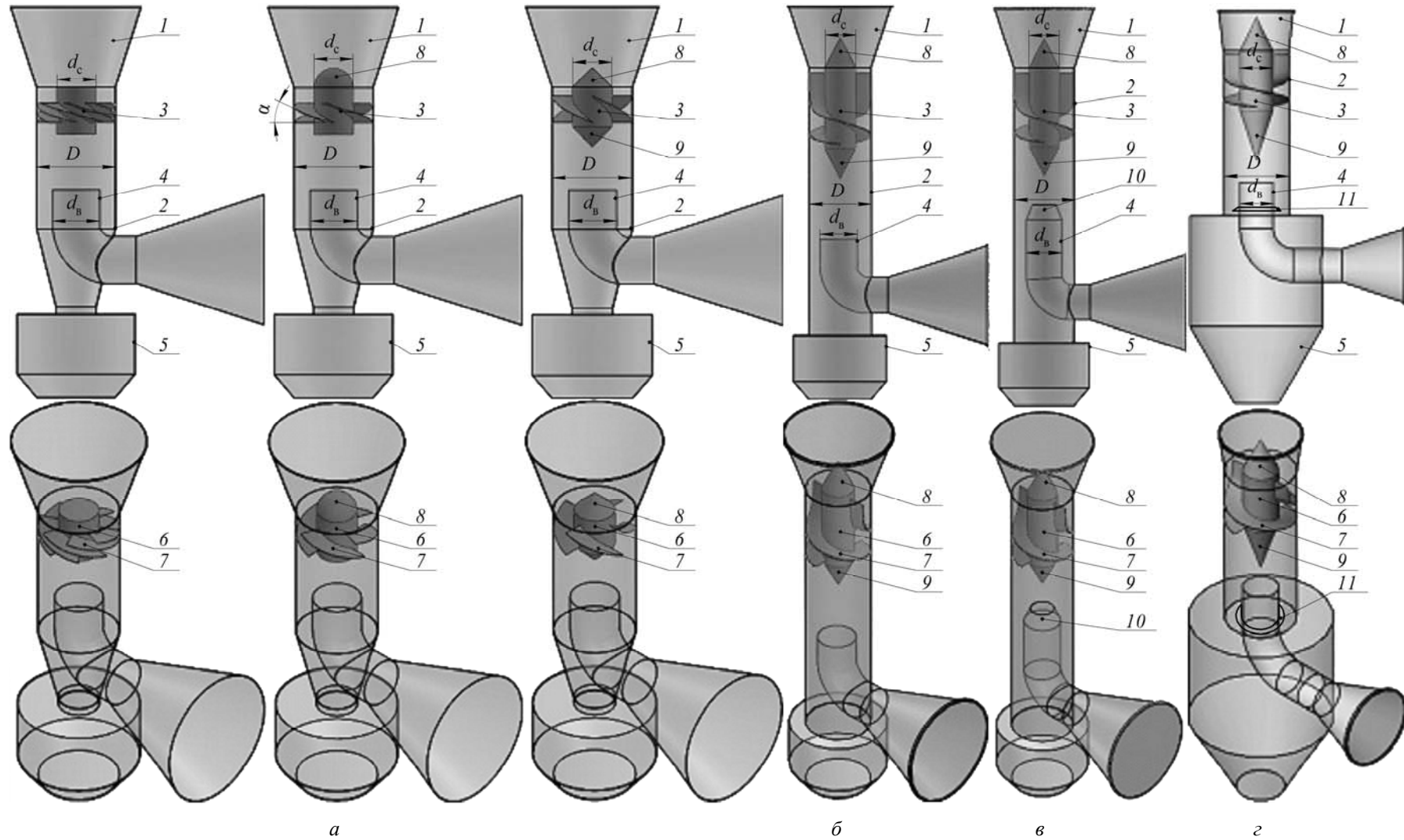


Рис. 1. Конструкции исследованных циклонов:

а – с завихрителем типа «розетка» и различными обтекателями; *б* – с завихрителем типа «винт» и цилиндрическим корпусом аппарата;

в – с диффузором на выхлопной трубе; *г* – с выводом газов через бункер и отбойным кольцом:

1 – входной патрубок; *2* – корпус аппарата; *3* – завихритель; *4* – патрубок вывода очищенного газа (выхлопная труба); *5* – бункер; *6* – цилиндрическая часть (сердечник) завихрителя; *7* – лопасти завихрителя; *8* – верхний обтекатель; *9* – нижний обтекатель; *10* – диффузор; *11* – отбойное кольцо;

D, *d_в*, *d_с* – диаметр циклона, выхлопной трубы и сердечника соответственно; α – угол наклона нижней кромки лопастей

Исследование закручивающего аппарата типа «винт» с различным углом наклона нижней кромки лопастей (в диапазоне 10–30°) и числом лопастей (от 2 до 4) показало, что наиболее предпочтительной является двухлопастная конструкция завихрителя с углом наклона нижней кромки лопастей 25–30°. При уменьшении угла наклона чрезмерно увеличивается тангенциальная скорость газа и, как следствие, гидравлическое сопротивление пылеуловителя. Кроме того, на выходе из закручивающего аппарата наблюдалось зависание частиц с образованием вращающегося в одной плоскости кольца пыли.

Удлинение цилиндрической части сердечника завихрителя не оказало существенного влияния на работу циклона, не предотвратив и образование кольцевого слоя пыли под завихрителем.

Изучение влияния высоты основного сепарационного пространства (расстояния между нижними кромками лопастей завихрителя и входом в патрубок выхода очищенного газа) с учетом данных литературных источников [10] позволило определить ее наиболее рациональное значение, примерно равное диаметру корпуса циклона.

Исследование работы пылеуловителя при различном диаметре патрубка выхода очищенного газа, принимавшемся в диапазоне от 0,4 до 0,6 диаметра циклона, показало, что уменьшение диаметра приводит к некоторому увеличению эффективности очистки и к существенному росту гидравлического сопротивления аппарата. Кроме того, как и в случае с уменьшенным углом наклона нижней кромки лопастей закручивающего аппарата наблюдалось зависание частиц с образованием вращающегося кольца пыли под завихрителем. Эффект образования кольца не наблюдался при диаметре патрубка, равном 0,6 диаметра корпуса циклона, поэтому этот размер и был принят как окончательный.

Установка диффузора на выхлопной трубе (рис. 1, в) оказала такое же влияние на работу пылеуловителя, как и обычное уменьшение диаметра трубы.

Сам выпускной патрубок очищенного газа было решено опустить ниже и осуществить его вывод из аппарата через стенку бункера (рис. 1, г), что позволило уменьшить высоту цилиндрической части корпуса и минимизировать негативное влияние горизонтальной части выпускного патрубка на интенсивность вращения газа у входа в него, в нижней части пылеуловителя. Кроме того, вывод выпускного патрубка через бункер позволит устранить конденсацию влаги в нем при очистке горячих га-

зов и уменьшить, а то и полностью устранить зависание уловленной пыли при ее выгрузке (в случае выгрузки пыли при работающем пылеуловителе или вскоре после выключения).

Для повышения эффективности работы вихревых и прямоочных пылеуловителей практикуется установка на наружной поверхности в верхней части выхлопной трубы отбойного кольца или пылеотбойной шайбы (рис. 1, з).

Результаты численного моделирования распределения давления, траекторий движения частиц газа и пыли в различных конструкциях прямоочного циклона представлены на рис. 2.

Исследования циклона с установленным отбойным кольцом подтвердили повышение эффективности пылеулавливания при использовании такого кольца. Однако при этом уменьшился объем газов, направляющийся в бункер с соответственным уменьшением интенсивности транспортировки им в бункер улавливаемых частиц. Учитывая одновременное сужение отбойным кольцом зазора для прохода газа с пылью между выхлопной трубой и стенкой корпуса и опасность прилипания и зависания пыли на самом кольце, было решено от него отказаться и использовать обычную выхлопную трубу.

На основании моделирования работы циклона с различной высотой нижнего конического обтекателя закручивающего аппарата (варьировалась в диапазоне от нуля до 2,5 диаметров сердечника) была выбрана его высота, равная 1,25 диаметра сердечника.

При определенных соотношениях диаметров сердечника завихрителя и выхлопной трубы наблюдался эффект образования кольца вращающейся под завихрителем пыли, в связи с чем был выбран диаметр цилиндрической части сердечника, равный 0,6 диаметра корпуса циклона.

Рекомендуемая условная скорость газа для прямоочных циклонов находится в диапазоне 5–8 м/с [10]. Для определения оптимальной скорости было проведено моделирование и анализ процесса очистки в указанном диапазоне скоростей с интервалом в 1 м/с.

Исследования показали, что для разработанного аппарата наибольшая эффективность пылеулавливания достигается в диапазоне скоростей 7–8 м/с. Увеличение скорости газа до верхней границы рекомендуемого диапазона также позволяет уменьшить диаметр и другие, связанные с ним, размеры пылеуловителя, а значит и его материалоемкость, массу и стоимость.

На основании проведенных исследований разработана новая конструкция прямоочного циклона для очистки горячих газов, представленная на рис. 3.

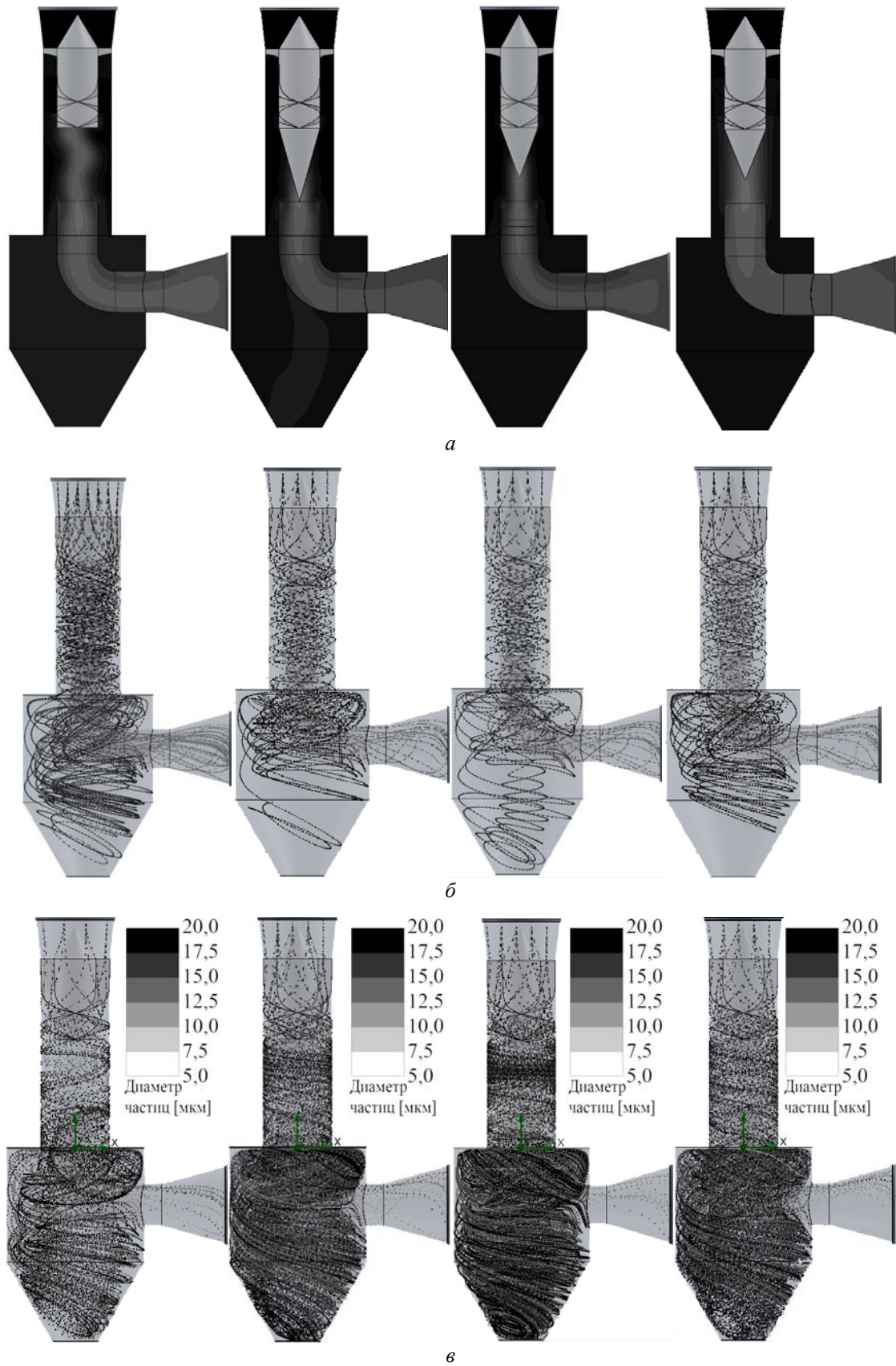


Рис. 2. Результаты исследований конструкций циклонов с установленным на выхлопной трубе отбойным кольцом и различными соотношениями диаметров сердечника, выхлопной трубы и высоты нижнего обтекателя:
a – распределение полного давления (более светлые области соответствуют более низкому давлению);
б – траектории движения частиц газа; *в* – траектории движения частиц пыли

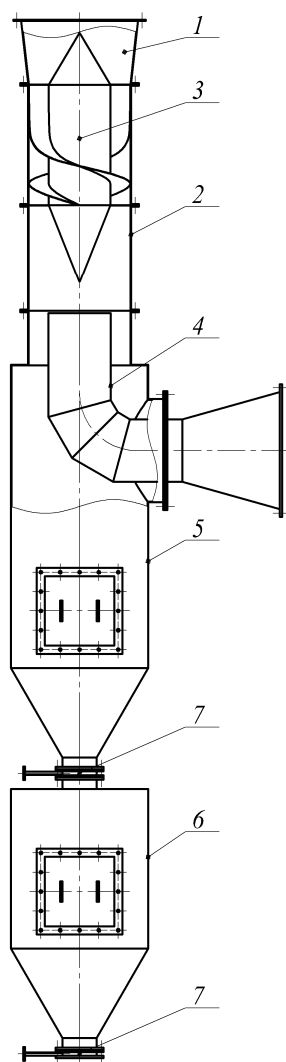


Рис. 3. Разработанная конструкция прямоточного циклонного пылеуловителя для очистки газов, отходящих из стекловаренной печи:

- 1 – входной патрубок; 2 – корпус циклона;
3 – закручивающий аппарат (завихритель);
4 – выхлопная труба; 5 – основной бункер;
6 – вспомогательный бункер; 7 – задвижка

Разработанный прямоточный циклон состоит из вертикального цилиндрического корпуса 2 с осесимметричным вводом потока через входной патрубок 1 и закручивающий аппарат 3, выхлопной трубы 4, отводящей очищенные газы через основной бункер 5. Учитывая высокую температуру выходящих из стекловаренной печи газов (порядка 600–700°C), для обеспечения непрерывной работы аппарат должен быть выполнен из соответствующей стали (например, марки 12X18H10T) и снабжен дополнительным бункером 6, расположенным под основным бункером 5,

и двумя задвижками 7. Это позволяет осуществлять выгрузку уловленной горячей пыли из основного бункера 5 в дополнительный бункер 6, где пыль охладится до требуемой для безопасной выгрузки температуры.

Заключение. Разработанный для очистки выходящих из стекловаренной печи газов прямоточный циклонный пылеуловитель обеспечивает улавливание слипающей пыли с эффективностью не менее 70% для пылевых частиц диаметром 10 мкм и более при гидравлическом сопротивлении, не превышающем 1400 Па.

Литература

1. Тимонин, А. С. Инженерно-экологический справочник: в 3 т. / А. С. Тимонин. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – Т. 1. – 917 с.
2. Швыдкий, В. С. Очистка газов: справ. изд. / В. С. Швыдкий, М. Г. Ладыгичев. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 640 с.
3. Тимонин, А. С. Основы конструирования и расчета химико-технологического и природоохранного оборудования: справ.: в 3 т. / А. С. Тимонин. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2002. – Т. 2. – 1025 с.
4. Коузов, П. А. Очистка газов и воздуха от пыли в химической промышленности / П. А. Коузов, А. Д. Мальгин, Г. М. Скрябин. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Химия, 1993. – 320 с.
5. Красовицкий, Ю. В. Обеспыливание промышленных газов в фаянсовом производстве / Ю. В. Красовицкий, А. В. Малинов, В. В. Дуров. – М.: Химия, 1994. – 272 с.
6. 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.
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. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий: в 2 ч. / Г. М. Островский [и др.]. – СПб.: Профессинал, 2006. – Ч. 2. – 916 с.
9. Штокман, Е. А. Очистка воздуха: учеб. пособие / Е. А. Штокман. – М.: Изд-во АСВ, 2007. – 312 с.
10. Лазарев, В. А. Циклоны и вихревые пылеуловители: справ. / В. А. Лазарев. – 2-е изд., перераб. и доп. – Н. Новгород: Фирма ОЗОН-НН, 2006. – 320 с.

Поступила 20.02.2013

УДК 621.561

С. В. Здитовецкая, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ);
В. И. Володин, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

КОМПЛЕКСНЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ПАРОКОМПРЕССИОННЫХ ТРАНСФОРМАТОРОВ ТЕПЛА

Разработан метод совместного численного анализа параметров цикла и теплообменного оборудования контура парокompрессионных трансформаторов тепла, учитывающий нестационарный режим работы и необратимые потери в аппаратах и трубопроводах контура. Метод реализован в виде пакета программ и может использоваться при проектировании или выборе трансформатора тепла с учетом хладагента и действительного оборудования, входящего в его состав.

The method of the joint numerical analysis of loop variables and the heatexchange equipment of a contour of vapor-compression transformers of heat, considering non-stationary operating mode and irreversible losses in devices and contour pipelines is developed. The method is realized in the form of the software package and can be used at design or a choice of the transformer of heat taking into account a coolant and the valid equipment entering into its structure.

Введение. В условиях широкого применения в различных отраслях промышленности парокompрессионных трансформаторов тепла, технические системы нового поколения должны иметь высокую надежность, длительный срок эксплуатации, невысокую металлоемкость. Трансформаторы тепла включают широкую номенклатуру устройств и в зависимости от области применения классифицируются на холодильные машины, тепловые насосы и комбинированные холодильно-нагревательные устройства.

В процессе внедрения или проектирования трансформатора тепла встает проблема выбора энергоэффективного устройства в целом или его комплектующих, в первую очередь, теплообменных аппаратов и компрессора. Сделать такой выбор достаточно сложно, потому что на эффективность влияют различные внутренние и внешние факторы, которые определяются условиями эксплуатации.

Наиболее успешно данную проблему можно решить, используя расчетные методы анализа и проектирования, которые позволяют провести исследование системы с учетом заданных требований. Анализ показал, что предлагаемые модели численного расчета не позволяют совместно рассчитывать параметры цикла и теплообменные аппараты контура, учитывать нестационарный режим работы и потери давления в элементах контура [1–7]. Таким образом, разработка комплексного метода анализа, который включает взаимосвязанный расчет параметров цикла и теплообменников контура парокompрессионных трансформаторов тепла, учитывает нестационарный режим, работу компрессора и потери давления в аппаратах и трубопроводах контура, является актуальной и представляет научный интерес.

Основная часть. Парокompрессионный трансформатор тепла представляет собой сложную техническую систему, включающую как основное, так и вспомогательное оборудование (рис. 1). К основному оборудованию относят испаритель, компрессор, конденсатор и терморегулирующий вентиль.

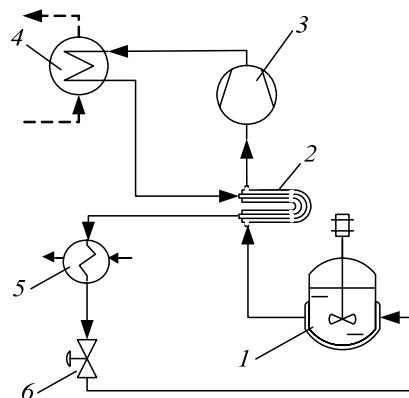


Рис. 1. Схема трансформатора тепла:
 1 – испаритель; 2 – регенератор;
 3 – компрессор; 4 – конденсатор;
 5 – охладитель;
 6 – терморегулирующий вентиль

Разработанный метод расчета представляет собой взаимосвязанные блоки для расчета элементов оборудования и контура трансформатора тепла. На рис. 2 представлена укрупненная схема комплексного расчета, которая показывает возможные направления исследования.

Расчетная схема образует замкнутую систему и позволяет осуществлять, как совместный расчет параметров цикла и теплообменников, входящих в контур, так и проектирование отдельных элементов оборудования.

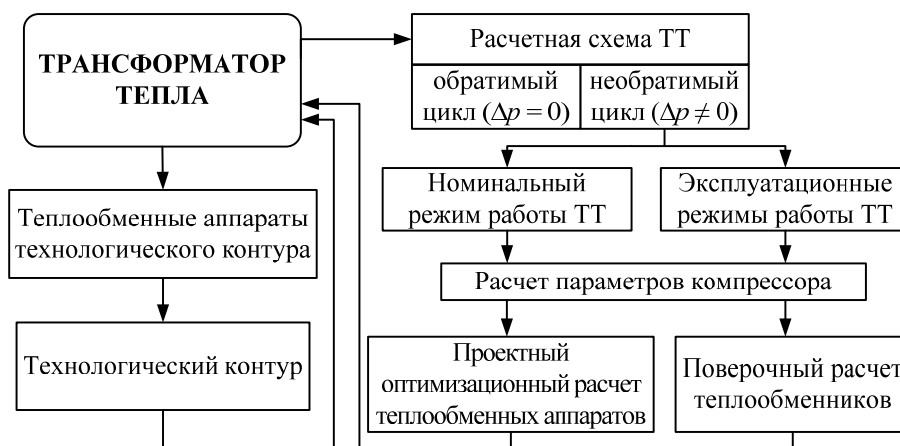


Рис. 2. Схема комплексного метода расчета трансформатора тепла

Комплексный метод расчета включает следующие пункты:

- определение параметров цикла при обратимом и необратимом сжатии рабочего вещества в компрессоре;
- расчет эксплуатационных режимов работы, т. е. совместный расчет параметров цикла и теплообменных аппаратов контура заданной конструкции в нестационарном или стационарном режиме с учетом действительной работы компрессора и потерь давления в элементах контура;
- комплексное расчетное проектирование, т. е. взаимосвязанный расчет параметров цикла с оптимизацией теплообменного оборудования контура с учетом действительной работы компрессора и потерь давления в элементах контура;
- индивидуальный проектный или поверочный расчет теплообменников трансформатора тепла и технологических контуров, связанных с источником и потребителем теплоты.

Принципиальным отличием представленного метода является возможность анализа работы трансформаторов тепла в нестационарном режиме, учет потерь давления в элементах контура и возможность унифицированного оптимизационного расчета теплообменных аппаратов различного конструктивного исполнения и назначения.

Теплообменное оборудование может иметь различное конструктивное исполнение, что потребовало разработки унифицированного подхода к методике его численного расчета, которая учитывает и нестационарный режим.

Основные теплообменные аппараты (испаритель и конденсатор) рассчитываются по двум участкам: с фазовым переходом и для однофазного потока. Каждый из участков описывается отдельными системами уравнений теплопередачи и теплового баланса. В этом случае общая поверхность теплообмена

$$F = F_I + F_{II}, \quad (1)$$

где F_I – поверхность участка кипения (конденсации), m^2 ; F_{II} – поверхность участка однофазного потока перегретого пара, m^2 .

При анализе работы трансформатора тепла в нерасчетных режимах граница между участками изменяется при $F = \text{const}$. Это позволяет получить адекватные результаты.

Нестационарный режим работы трансформатора тепла определяется работой испарителя и изменяющимися внешними условиями. Теплоперенос в испарителе описывается системой уравнений:

$$\frac{dQ}{d\tau} = k\Delta tF;$$

$$\frac{dQ}{d\tau} = \eta_1 G_1 [c_{p,1}(t_{1,1} - t_{1,2}) + h_{fg}(1-x)]; \quad (2)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \eta_2 M_2 c_{p,2},$$

где Q – теплота, Дж; τ – время, с; k – коэффициент теплопередачи, Вт/($m^2 \cdot K$); Δt – средний температурный напор, $^{\circ}C$; η – эффективность с учетом потерь при нагреве или охлаждении среды; G – массовый расход, кг/с; c_p – теплоемкость, Дж/(кг·K); t – температура, $^{\circ}C$; h_{fg} – теплота фазового перехода, Дж/кг; x – степень сухости пара; M – масса охлаждаемой среды, кг. Индексы: 1 – хладагент; 2 – охлаждаемый теплоноситель в испарителе или нагреваемый теплоноситель в конденсаторе; 1,1 – вход; 1,2 – выход.

При численном интегрировании принимается, что для достаточно малого интервала времени dt режим работы квазистационарный. Для исследуемых случаев минимальный интервал времени dt устанавливался в результате вычислительного эксперимента таким образом, чтобы конечный результат существенно не изменялся. На каждом временном интервале квазистационарной работы рассчитываются также конденсатор и вспомогательные аппараты.

Система уравнений (1)–(2) дополняется расчетом коэффициента теплопередачи и среднелогарифмического температурного напора с учетом поправки на схему течения рабочих сред [4]. Коэффициенты теплоотдачи для однофазных потоков и при конденсации рассчитываются по соотношениям, приведенным в [3–5], при кипении хладагентов – по данным [7, 8]. При проектном расчете трансформатора тепла замкнутая система уравнений решается относительно поверхности теплообмена, а при поверочном – находится тепловой поток как функция параметров источника и потребителя тепла. Одновременно с тепловым расчетом теплообменников определяются потери давления при течениях потоков рабочих сред, обусловленные сопротивлением трения и местными сопротивлениями. Эксплуатационные характеристики компрессора определяются на основании функциональных зависимостей коэффициента подачи, индикаторного и электромеханического КПД от степени сжатия.

Метод позволяет проводить также оптимизационные расчеты теплообменников. В зависимости от задачи проектирования в качестве показателя оптимальности выступают масса аппарата, тепловой поток или другой требуемый показатель. Явные ограничения на функцию цели определяют диапазон изменения конструктивных параметров, неявные – предельные значения потерь давления, мощности на прокачку теплоносителя, коэффициента оребрения для ребристых поверхностей теплообмена. Минимум функции цели находится итеративным методом сеток с переменным шагом.

Разработанный метод расчета реализован в виде пакета программ HEATTR [9, 10]. Пакет позволяет рассчитывать параметры работы трансформаторов тепла, выбирать наиболее оптимальные конструктивные решения при проектировании и выборе теплообменного оборудования.

Сформирована база данных с параметрами компрессорного оборудования и распространенных хладагентов R22, R134a, R218, R290, R600a, которая при необходимости может рас-

ширяться. Метод расчета применим в интервале температур хладагента от -40 до 150°C соответственно в испарителе и конденсаторе.

Достоверность разработанного метода анализа подтверждена сравнением с опытными данными в процессе проведения вычислительного эксперимента [11].

Проводилось сравнение данных для холодильно-нагревательной установки, полученных с помощью разработанного пакета программ, с данными, полученными с помощью программы Refrigeration Utilities [12], которая позволяет рассчитывать только параметры цикла и не учитывает работу оборудования, входящего в состав контура. Результаты сравнения приведены в таблице. Холодильно-нагревательная 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 оно перемешивается мешалкой. Теплота, отводимая от молока, с повышением потенциала в конденсаторе используется для нагрева воды, применяемой на технологические нужды. В исследуемой установке конденсатор представляет собой однозаходный змеевиковый теплообменник с вытеснителем. 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.

Для сравнения выбраны два квазистационарных режима, соответствующие 10 и 130 мин работы установки, которые приведены в таблице. Результаты сравнения параметров, соответствующие выбранным интервалам времени, согласуются удовлетворительно. Максимальное отклонение результатов по холодопроизводительности составляет 1,8%, а по теплопроизводительности – 1,9%.

Сравнение параметров цикла холодильно-нагревательной установки, полученных с помощью HEATTR и Refrigeration Utilities

Параметр	Время работы установки			
	10 мин		130 мин	
	HEATTR	Refrigeration Utilities	HEATTR	Refrigeration Utilities
Удельная холодопроизводительность, кДж/кг	152,0	153,7	145,2	147,8
Удельная теплопроизводительность, кДж/кг	189,20	191,02	203,39	207,38
Удельная работа, кДж/кг	37,82	37,28	58,21	59,54
Степень сжатия	2,81	2,79	4,58	4,56
Коэффициент преобразования	5,08	4,12	3,49	2,48

Заключение. Разработан комплексный метод, реализованный в виде пакета программ, для совместного анализа параметров цикла, теплообменных аппаратов и элементов обвязки контура пароконденсационных трансформаторов тепла с учетом нестационарного режима работы и необратимых потерь.

Данный метод анализа позволяет проектировать трансформаторы тепла и прогнозировать действительно достигаемые ими параметры с учетом конкретного оборудования в номинальном и нерасчетных режимах работы.

Литература

1. Быков, А. В. Холодильные машины и тепловые насосы / А. В. Быков, И. М. Калнинь, А. С. Крузе. – М.: Агропромиздат, 1988. – 286 с.
2. Бубялис, Э. Процессы энергопереноса в тепловых насосах / Э. Бубялис, В. Макарявичус; под ред. А. Жукаускаса. – Вильнюс: Мокслас, 1990. – 186 с.
3. Шавра, В. М. Основы холодильной техники и технологии пищевых отраслей промышленности / В. М. Шавра. – М.: ДеЛи принт, 2002. – 126 с.
4. Бажан, П. И. Справочник по теплообменным аппаратам / П. И. Бажан, Г. Е. Кавенец, В. М. Селиверстов. – М.: Машиностроение, 1989. – 367 с.
5. Гопин, С. Р. Воздушные конденсаторы малых холодильных машин / С. Р. Гопин, В. М. Шавра. – М.: Агропромиздат, 1987. – 149 с.
6. Теплообменные аппараты холодильных установок / Г. Н. Данилова [и др.]; под общ. ред. Г. Н. Даниловой. – Л.: Машиностроение, 1986. – 302 с.
7. Интенсификация теплообмена в испарителях холодильных машин / А. А. Гоголин [и др.]; под общ. ред. А. А. Гоголина. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. – 223 с.
8. Баттерворс, Д. Теплопередача в двухфазном потоке / Д. Баттерворс, Г. Хьюитт; под ред. Д. Баттерворса. – М.: Энергия, 1980. – 328 с.
9. 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. об-ний СНГ. – 2009. – № 5. – С. 85–90.
10. Пакет программ для расчета параметров пароконденсационных трансформаторов тепла: свидетельство № 402 / В. И. Володин, С. В. Здитовецкая; Белорус. гос. технол. ун-т. – № С20120010; заяв. 06.02.12; опубл. 01.03.12. – Минск, 2012. – С. 1.
11. Володин, В. И. Тепловой расчет теплообменной установки при нестационарном режиме работы / В. И. Володин, С. В. Здитовецкая // Heat and Mass Transfer: Proc. of V Int. Forum, Minsk, 24–28 May 2004, Vol. 10 [Электронный ресурс]. – Минск, 2004. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): зв., цв. – 6 с.
12. Интернет-портал Technical University of Denmark [Электронный ресурс]. – Copenhagen, 2011. – Режим доступа: <http://www.et.dtu.dk/Cool>. – Дата доступа: 01.09.2011.

Поступила 20.02.2013

УДК 621.577

С. О. Филатов, аспирант (БГТУ);

В. И. Володин, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

МЕТОД РАСЧЕТА И АНАЛИЗ СОВМЕСТНОЙ РАБОТЫ КОНТУРА ЦИРКУЛЯЦИИ ГРУНТОВЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ И ТЕПЛООВОГО НАСОСА

Разработан метод теплового расчета совместной работы контура циркуляции вертикальных грунтовых теплообменников и теплового насоса в квазистационарном режиме. На основе разработанного метода исследовано влияние на энергетическую эффективность теплового насоса конструктивных параметров теплообменной аппаратуры, перегрева хладагента в испарителе, температур источника и потребителя теплоты.

The method of heat calculation of the joint work of borehole heat exchangers and heat pump circuits in quasi-stationary regime is developed. The effect of the heat pump efficiency heat exchangers design values, refrigerant superheating in evaporator, temperatures of heat sources and consumer was analyzed by the developed method.

Введение. Одной из проблем современного общества является истощение ископаемых энергетических ресурсов и необходимость поиска новых способов производства энергии. Одним из решений данной проблемы является использование возобновляемых источников энергии. Этот вопрос актуален и для Республики Беларусь.

Национальная программа развития местных и возобновляемых энергоисточников на 2011–2015 гг. [1] предполагает до 2015 г. введение в эксплуатацию тепловых насосов (ТН) суммарной тепловой мощностью порядка 8,9 МВт, часть из которых составят компрессионные тепловые насосы для утилизации низкопотенциальной теплоты грунта.

Экономическая целесообразность использования таких установок в системах теплоснабжения определяется их энергетической эффективностью. Показателем энергетической эффективности ТН принято считать коэффициент трансформации ϕ . Для достижения высоких коэффициентов трансформации ТН необходимо на этапе их проектирования учитывать ряд факторов, например конструктивные особенности теплообменной аппаратуры, перегрев хладагента в испарителе, температуру окружающей среды, режим работы потребителя теплоты.

В настоящем исследовании ставится задача разработки метода расчета совместной работы контура циркуляции грунтовых теплообменников и ТН как части системы теплоснабжения, который позволит учесть размеры труб испарителя, перегрев хладагента в испарителе, а также температуры источника и приемника теплоты. Исследование проводится численным моделированием.

Описание объекта исследования. Исследуется система, состоящая из контура ТН и нескольких вертикальных грунтовых теплообменников (ВГТО) (рис. 1).

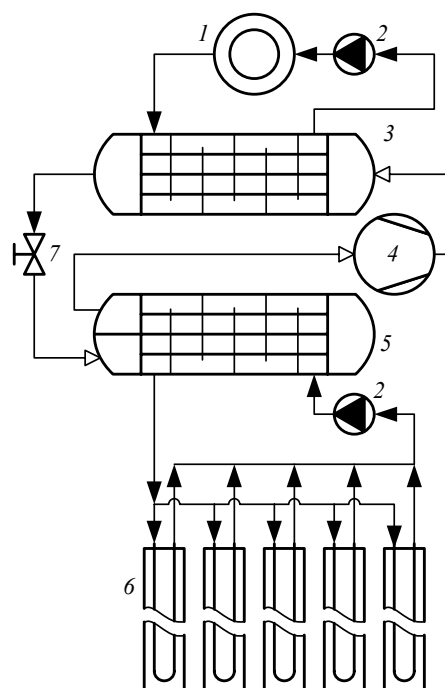


Рис. 1. Принципиальная схема системы теплоснабжения на основе утилизации низкопотенциальной теплоты грунта:
1 – потребитель тепловой энергии; 2 – насос;
3 – конденсатор; 4 – компрессор; 5 – испаритель;
6 – ВГТО; 7 – терморегулирующий вентиль

Система работает следующим образом. В первом контуре теплота, отведенная в ВГТО от грунта, передается промежуточным теплоносителем в испарителе к кипящему хладагенту. Во втором контуре хладагент после испарителя в перегретом состоянии поступает в компрессор, где сжимается до давления, соответствующего необходимой температуре насыщения в конденсаторе. Пары хладагента поступают в конденсатор, где происходит их охлаждение и конденсация. После конденсатора жидкий хладагент поступает в терморегули-

рующийся вентиль, в котором происходит расширение хладагента до давления в испарителе. На выходе испарителя поддерживается постоянный перегрев хладагента.

Математическое описание совместной работы ВГТО и испарителя ТН. Для определения параметров совместной работы испарителя ТН и нескольких ВГТО используется метод, предложенный в работах [2] и [3], согласно которому общее решение задачи теплообмена в ВГТО для условия переменной температуры поверхности скважины [4] приводится к частному решению для постоянной температуры. В этом случае температура теплоносителя на выходе из ВГТО определяется по формуле

$$t_1'' = At_1' + Bt_b, \quad (1)$$

где A, B – коэффициенты; t_1' – температура теплоносителя на входе ВГТО, °С; t_b – температура стенки скважины (температура прилегающего грунта), °С.

Коэффициенты A и B , входящие в уравнение (1), зависят от теплофизических свойств теплоносителя грунтового контура и материалов ВГТО, его геометрических размеров, режима течения теплоносителя.

Уравнение (1) дополняется уравнениями для испарителя:

$$Q = G_1 c_1 (t_1'' - t_1'), \quad (2)$$

$$Q = G_2 (h_2'' - h_2'), \quad (3)$$

$$Q = F \alpha_1 (t_{1cp} - t_{w1}), \quad (4)$$

$$G_2 r dx = \frac{(t_{w1} - t_s) dF_k}{\frac{d_{нар}}{\alpha_2 d_{вн}} + \frac{d_{нар}}{2\lambda_w} \ln \frac{d_{нар}}{d_{вн}}}, \quad (5)$$

$$G_2 c_2 dt_2 = \frac{(t_{w1} - t_2) dF_n}{\frac{d_{нар}}{\alpha_2 d_{вн}} + \frac{d_{нар}}{2\lambda_w} \ln \frac{d_{нар}}{d_{вн}}}, \quad (6)$$

где Q – тепловой поток, Вт; G_1 – массовый расход промежуточного теплоносителя в испарителе, кг/с; c_1 – теплоемкость промежуточного теплоносителя, Дж/(кг·К); G_2 – массовый расход хладагента, кг/с; h_2'', h_2' – энтальпия хладагента на выходе и входе испарителя соответственно, Дж/кг; $F = F_k + F_n$ – площадь наружной поверхности труб испарителя, м², F_k – площадь поверхности труб участка кипения, м², F_n – площадь поверхности труб участка перегрева, м²; α_1 – средний коэффициент теплоотдачи теплоносителя в межтрубном пространстве, Вт/(м²·К); t_{1cp} – средняя температура теплоносителя, °С; t_{w1} – средняя температура наружной поверхно-

сти труб испарителя, °С; r – теплота парообразования хладагента, Дж/кг; x – массовое расхождение паросодержание; t_s – температура кипения хладагента, °С; $d_{нар}$ – наружный диаметр труб испарителя, м; α_2 – локальный коэффициент теплоотдачи со стороны хладагента, Вт/(м²·К); $d_{вн}$ – внутренний диаметр труб испарителя, м; λ_w – теплопроводность материала труб испарителя, Вт/(м·К); c_2 – теплоемкость хладагента, Дж/(кг·К); t_2 – температура хладагента, °С.

Средний коэффициент теплоотдачи теплоносителя в межтрубном пространстве кожухотрубного испарителя с сегментными перегородками рассчитывается по методике работы [5] с учетом схемы течения рабочих сред и перетечек теплоносителя. Уравнение (5) справедливо для участка кипения хладагента, а уравнение (6) – для участка перегрева.

Локальный коэффициент теплоотдачи хладагента внутри труб испарителя для области кипения определяется по принципу суперпозиции макро- и микроконвективного коэффициента теплоотдачи по методике, представленной в [5]. В этом случае коэффициент теплоотдачи равен

$$\alpha_2 = \sqrt[3]{\alpha_k^3 + \alpha_B^3}, \quad (7)$$

где α_k – коэффициент теплоотдачи макроконвекцией, Вт/(м²·К); α_B – коэффициент теплоотдачи микроконвекцией, Вт/(м²·К).

Режимы течения парожидкостной смеси хладагента в трубах и составляющие уравнения (7) определяются по методике работы [5]. Локальный коэффициент теплоотдачи со стороны хладагента для области перегрева пара рассчитывается по уравнениям подобия для вынужденной конвекции в каналах [5].

Математическое описание контура теплового насоса. Принимается, что в конденсаторе ТН хладагент конденсируется полностью. Исходя из изохорного процесса дросселирования, определяется паросодержание хладагента на выходе из терморегулирующего вентиля, а соответственно, и на входе в испаритель ТН

$$x_2' = \frac{h_3'' - h_2^{liq}}{r_2}, \quad (8)$$

где h_3'' – энтальпия хладагента на выходе конденсатора, Дж/кг; h_2^{liq} – энтальпия насыщенной жидкости хладагента при давлении в испарителе, Дж/кг; r_2 – теплота парообразования хладагента при давлении в испарителе, Дж/кг.

Массовый расход хладагента

$$G_2 = \lambda V_h \rho_2'', \quad (9)$$

где λ – коэффициент подачи компрессора; V_h – объем, описываемый поршнями компрессора в единицу времени, м³/с; ρ''_2 – плотность паров хладагента на выходе испарителя (на входе в компрессор), кг/м³.

Коэффициент подачи компрессора

$$\lambda = a \frac{p_c}{p_e} + b, \quad (10)$$

где a , b – коэффициенты, характерные для конкретной модели компрессора; p_c – давление в конденсаторе, Па; p_e – давление в испарителе, Па.

Метод совместного решения. Исходными данными для расчета являются теплофизические свойства материалов и сред, температура поверхности скважин, размеры поверхностей теплообмена, величина перегрева в испарителе, температура конденсации.

Система уравнений (1)–(10) решается численно по итеративному методу Ньютона. При этом уравнения (5) и (6) решались методом конечных разностей.

Далее для определения потребляемой мощности компрессора и теплопроизводительности ТН производится расчет параметров хладагента на входе и выходе конденсатора.

Энтальпия хладагента на выходе компрессора

$$h'_3 = h''_2 + \frac{h''_2 - h'_{3i}}{\eta_i}, \quad (11)$$

где h'_{3i} – энтальпия хладагента в конце адиабатного сжатия в компрессоре, Дж/кг; η_i – внутренний индикаторный КПД компрессора.

Потребляемая электрическая мощность компрессора

$$N = G_2 \frac{h'_3 - h''_2}{\eta_{em}}, \quad (12)$$

где η_{em} – электромеханический КПД компрессора (принимается равным 0,85).

Теплопроизводительность ТН

$$Q_c = G_2 (h'_3 - h''_3). \quad (13)$$

Коэффициент трансформации ТН

$$\varepsilon = \frac{Q_c}{N}. \quad (14)$$

Результаты численного моделирования.

На основе разработанного метода проведено численное исследование пароконденсационного ТН системы теплоснабжения на основе утилизации низкопотенциальной теплоты грунта.

Количество ВГТО составляло 5, их длина – 50 м, диаметр скважин – 160 мм, тип ВГТО – с двумя U-образными трубами 32×3 мм из поли-

этилена, диагональное расстояние между трубами – 80 мм. Теплопроводность труб принималась равной 0,38 Вт/(м·К); теплопроводность заполнителя скважины – 2,3 Вт/(м·К). Общий расход теплоносителя контура грунтовых теплообменников равен 0,8 кг/с. Теплоноситель контура циркуляции ВГТО – водный раствор этиленгликоля. Теплофизические свойства теплоносителя грунтового контура берутся из работы [6].

Испаритель представляет собой кожухотрубный теплообменник с сегментными перегородками с кипением в U-образных трубах, разбивкой труб по вершинам правильных треугольников. Количество труб составляет 40. Кожух теплоизолирован.

В качестве хладагента используется R134a, теплофизические свойства которого в состоянии насыщения берутся по справочным данным работы [5]. Удельный объем, энтальпия и энтропия в области перегретого пара рассчитываются с использованием уравнения состояния R134a, предложенного в работе [7].

В тепловом насосе используется компрессор 1П10 с объемом, описываемым поршнями в единицу времени, 0,00911 м³/с.

Влияние конструктивных параметров испарителя. Исследовано влияние длины и диаметра труб испарителя на теплопроизводительность и коэффициент трансформации ТН. Для трех типоразмеров стальных труб 10×1, 12×1 и 16×1,5 мм варьировалась активная длина труб испарителя l от 0,5 до 2 м. Количество сегментных перегородок принималось таким, чтобы расстояние между ними изменялось в незначительном диапазоне (83–95 мм). При этом коэффициент теплоотдачи в межтрубном пространстве изменялся в диапазоне 3000–3500 Вт/(м²·К). Средняя температура стенки скважин принималась равной 5°C, температура конденсации – 50°C. Перегрев хладагента в испарителе поддерживался равным 5°C. На рис. 2 показано изменение φ в зависимости от длины труб испарителя.

Из рис. 2 видно, что при увеличении длины труб от 0,5 до 2 м φ увеличивается на 45%. Максимальный коэффициент трансформации соответствует трубам 10×1 мм. При этом Q_c изменяется от 7,1 до 11,2 кВт (увеличение 58%), а характер ее изменения аналогичен характеру изменения φ . Уменьшение φ и Q_c для труб большего диаметра объясняется тем, что с ростом диаметра труб испарителя снижается скорость движения хладагента, что приводит к смене режима течения парожидкостной смеси. Так, в рассматриваемых условиях для труб 10×1 мм имеет место волновой режим течения, переходящий в кольцевой. В трубах 16×1,5 мм имеет место расщепленный режим течения, характеризующийся

меньшими значения коэффициента теплоотдачи со стороны хладагента и неполным смачиванием внутренней поверхности труб. Снижение коэффициента теплоотдачи в трубах испарителя сопровождается увеличением температурного напора, необходимого для поддержания хладагента на выходе в перегретом состоянии с заданной величиной перегрева.

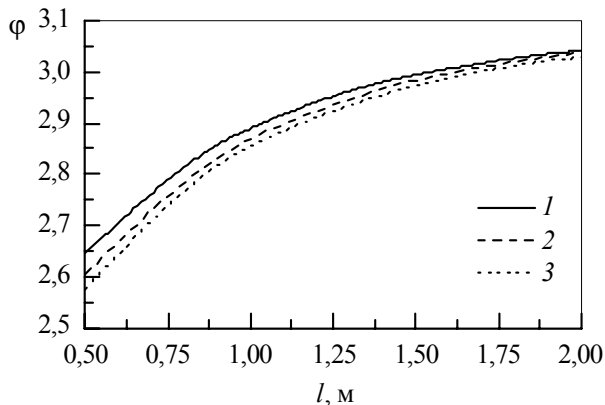


Рис. 2. Изменение коэффициента трансформации ϕ в зависимости от длины труб испарителя с размерами: 1 – 10×1 мм; 2 – 12×1 мм; 3 – $16 \times 1,5$ мм

Влияние перегрева хладагента. Для надежной работы поршневого компрессора хладагент на входе должен поддерживаться в перегретом состоянии. Для оценки влияния величины перегрева хладагента в испарителе ТН на ϕ и Q_c был проведен численный эксперимент. Средняя температура поверхности скважин и температура конденсации принимались, как в предыдущем исследовании. Длина труб испарителя принималась равной 1,5 м, количество сегментных перегородок – 15, трубы в испарителе – 10×1 мм. Величина перегрева изменялась от 2 до 15°C . На рис. 3 представлено изменение Q_c в зависимости от величины перегрева хладагента на выходе из испарителя.

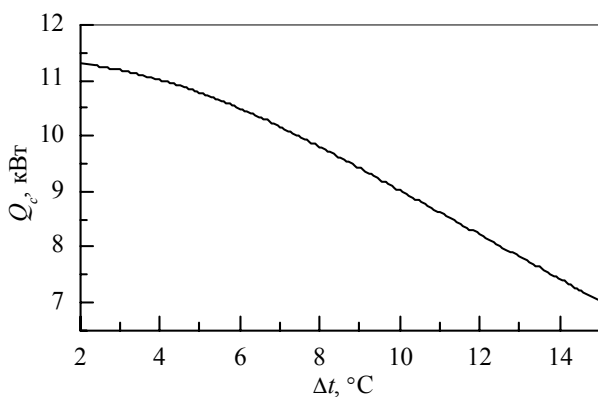


Рис. 3. Изменение теплопроизводительности Q_c в зависимости от перегрева хладагента Δt на выходе испарителя

На рис. 3 наблюдается уменьшение Q_c на 39% (с 11,5 до 7 кВт) при увеличении перегрева от 2 до 15°C . Такому падению Q_c соответствует уменьшение ϕ на 13% (с 3 до 2,6). Характер изменения ϕ аналогичен характеру изменения Q_c .

Уменьшение ϕ и Q_c связано с тем, что с увеличением перегрева хладагента уменьшается площадь участка кипения и средняя теплоотдача со стороны хладагента. Это компенсируется увеличением температурного напора в испарителе за счет уменьшения давления p_e , что приводит к увеличению степени сжатия и соответствующему падению ϕ и Q_c .

Влияние температур приемника и источника теплоты. Одним из факторов, который существенно влияет на эффективность работы ТН, является температурный уровень источников и приемников теплоты. Уменьшение разности температур потребителя (система теплоснабжения) и источника теплоты (грунтовой массив) сопровождается увеличением ϕ и Q_c . Разработанная численная модель позволяет количественно оценить зависимость ϕ и Q_c от этого фактора. В рассматриваемой задаче температура потребителя теплоты определяет температуру конденсации хладагента в конденсаторе, которая задается. Температура источника теплоты соответствует средней температуре поверхности скважин ВГТО.

Проведен следующий численный эксперимент. Исходные данные: длина труб – 2 м; количество сегментных перегородок – 20; трубы испарителя – 10×1 мм; перегрев в испарителе – 5°C . Температура поверхности скважины ВГТО (грунта) изменялась от -5 до 11°C . Такой диапазон температур грунта характерен для рассматриваемых систем и обусловлен постепенным снижением температуры вследствие охлаждения [8, 9]. Температура конденсации изменялась от 30 до 50°C . Результаты расчета приведены на рис. 4 и 5.

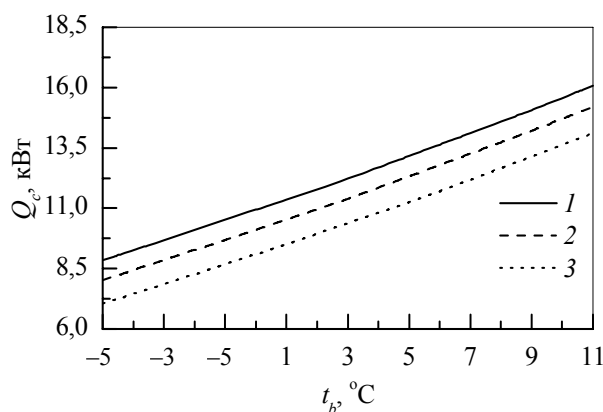


Рис. 4. Изменение Q_c в зависимости от температуры поверхности скважин ВГТО при температуре конденсации: 1 – 30°C ; 2 – 40°C ; 3 – 50°C

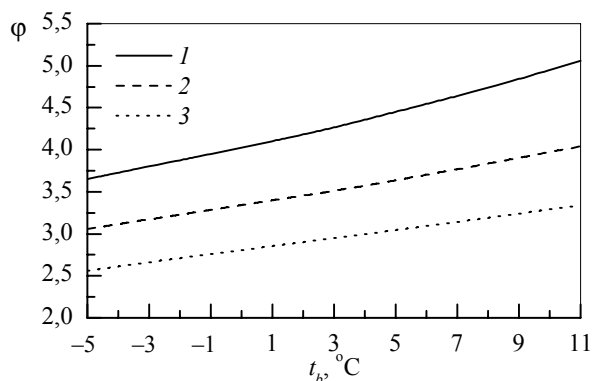


Рис. 5. Изменение ϕ в зависимости от температуры поверхности скважин ВГТО при температуре конденсации: 1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C

Из рис. 3 и 4 видна существенная зависимость параметров работы ТН от температуры стенки скважины (грунта). С уменьшением температуры грунта с 11 до -5°C происходит уменьшение Q_c на 45–50%, а ϕ – на 21–27% в зависимости от температуры конденсации. С уменьшением температуры конденсации от 50 до 30°C Q_c увеличивается на 14–26%, а ϕ – на 42–55%.

Заключение. Разработан метод расчета совместной работы контуров ВГТО и компрессионного ТН, позволяющий проводить численные исследования с оценкой влияния конструктивных и режимных параметров на коэффициент трансформации и теплопроизводительность.

В рассматриваемых условиях при изменении длины труб испарителя с 0,5 до 2 м происходит увеличение коэффициента трансформации и теплопроизводительности на 45 и 58% соответственно. Увеличение диаметра труб с 10 до 16 мм приводит к незначительному уменьшению энергетических показателей ТН. С ростом перегрева хладагента с 2 до 15°C наблюдается падение коэффициента трансформации и теплопроизводительности на 13 и 39% соответственно. Уменьшение температуры грунта с 11 до -5°C приводит к снижению теплопроизводительности на 45–50% и коэффициента трансформации на 21–27%. При снижении температуры конденсации с 50 до 30°C происходит увеличение теплопроизводительности на 14–26% и коэффициента трансформации на 42–55%. Полученные данные следует учитывать при проектировании и оценке энергетической эффективности систем теплоснабжения с грунтовыми тепловыми насосами.

Литература

1. Об утверждении Национальной программы развития местных и возобновляемых энергоисточников на 2011–2015 годы и признании утратившим силу постановления Совета Министров Республики Беларусь от 7 декабря 2009 г. № 1593: постановление Совета Министров Респ. Беларусь, 10 мая 2011 г., № 586 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. – 2011. – № 56.
2. Филатов, С. О. Численное моделирование совместной работы утилизатора теплоты грунта с теплоприемником / С. О. Филатов, В. И. Володин // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 179–183.
3. Филатов, С. О. Численное моделирование контура испарителя и грунтового теплообменника / С. О. Филатов, В. И. Володин // XIV Минский междунар. форум по тепло- и массообмену: тез. докладов и сообщений, Минск, 10–13 сент. 2012 г.: в 2 т. / Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова. – Минск, 2012. – Т. 2. – С. 177–181.
4. Eskilson, P. Thermal analysis of heat extraction boreholes: Ph. D. thesis / P. Eskilson. – Lund: Lund Institute of Technology, 1987. – 267 p.
5. VDI-Wärmeatlas / V. Gnielinski [et al.]. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – 1445 p.
6. Бажан, П. И. Справочник по теплообменным аппаратам / П. И. Бажан, Г. Е. Каневец, В. М. Селиверстов. – М.: Машиностроение, 1989. – 367 с.
7. Tillner-Roth, R. An International Standard Formulation for the Thermodynamic Properties of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) for Temperatures From 170 K to 455 K and Pressures up to 70 MPa / R. Tillner-Roth, H.-D. Baehr // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1994. – Vol. 23, No. 5. – P. 657–729.
8. Тарасова, В. А. Моделирование тепловых режимов совместной работы грунтового теплообменника и теплонасосной установки / В. А. Тарасова, Д. Х. Харлампиди, А. В. Шерстюк // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2011. – Т. 53, № 5/8. – С. 34–40.
9. Филатов, С. О. Влияние теплоприемника теплонасосной системы теплоснабжения на температурный режим грунта / 62-я науч.-техн. конф. студентов и магистрантов: сб. науч. работ: в 3 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2011. – Ч. 1. – С. 263–266.

Поступила 22.02.2013

УДК 536.24

А. А. Андрижиевский, доктор технических наук, профессор (БГТУ);

В. В. Дударев, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);

А. Б. Сухоцкий, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

ТЕСТИРОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РЕБРИСТЫХ ТРУБ ПО ВЕЛИЧИНЕ ТЕРМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО КОНТАКТА НЕСУЩЕЙ ТРУБЫ И ОРЕБРЕННОЙ ОБОЛОЧКИ

Представлены результаты экспериментального изучения теплотехнических характеристик биметаллических ребристых труб и зависимости термических сопротивлений в местах сопряжения поверхностей теплообмена от тепловой нагрузки и условий охлаждения.

The results of an experimental study of thermal characteristics of bimetallic finned tubes and dependence of thermal resistances in places of interface of heat exchange surfaces from heat stress and thermal are presented.

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 сокращения 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 позволят значительно сократить весь производственный цикл от проектирования до внедрения.

Постановка задачи исследования. В основу 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 устранена посредством решения обратных или прямых задач теплообмена на основе многомерных вычислительных аналогов с использованием тестовых испытаний промышленных образцов теплообменных поверхностей или прямых определений термических сопротивлений в специализированных экспериментальных исследованиях.

В нашей работе представлены результаты экспериментального изучения теплотехнических характеристик биметаллических ребристых труб и, в частности, зависимости термических сопротивлений в местах сопряжения поверхностей теплообмена от тепловой нагрузки и условий охлаждения. Эти результаты не только представляют самостоятельный интерес, но и могут быть использованы в качестве исходных данных при решении прямых и обратных задач теплообмена в рамках верификации соответствующих вычислительных аналогов [1].

Описание объекта исследования. Биметаллические ребристые трубы (БРТ), состоящие из гладкой стальной трубы и алюминиевой оболочки из накатных ребер (рис. 1), применяются в теплообменных секциях аппаратов воздушного охлаждения (АВО) топливно-энергетического комплекса, на компрессорных станциях магистральных газопроводов, на нефтеперерабатывающих заводах, также в качестве калориферов, например в системах вентиляции или в конденсаторах холодильных установок.

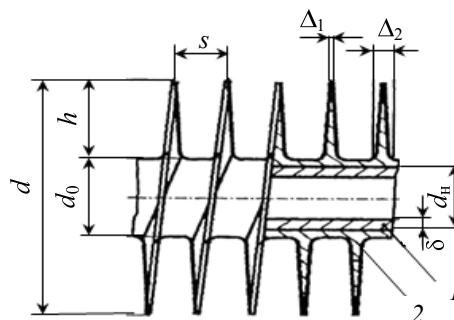


Рис. 1. Биметаллическая ребристая труба:
1 – гладкая стальная труба; 2 – алюминиевая ребристая оболочка; d – наружный диаметр ребра; h , s , $\Delta = 0,5(\Delta_1 + \Delta_2)$ – соответственно высота, шаг и средняя толщина ребра; $d_0 = d - 2h$ – диаметр ребра по его основанию; d_n – наружный диаметр гладкой трубы; δ – толщина гладкой трубы

Сочетание двух конструктивных элементов в БРТ, выполненных из разных материалов с существенно различающимися коэффициентами линейного расширения (у алюминия его значение в 2 раза выше, чем у стали), приводит к ослаблению механического контакта при нагревании БРТ горячим теплоносителем изнутри трубы.

Различие термодформаций несущей трубы и алюминиевой оребренной оболочки приводит в процессе эксплуатации БРТ к увеличению микроразрывов, возникающих при накатке алюминиевых ребер, что создает дополнительное термическое контактное сопротивление (ТКС), рассчитываемое по соотношению

$$R_k = \frac{\Delta T_k}{q_k}, \quad (1)$$

где ΔT_k – температурный перепад между поверхностями контакта, К; q_k – плотность теплового потока через зону контакта, Вт/м².

В работе [2] приведен метод расчета натяга между соприкасающимися поверхностями стальной трубы и алюминиевого ребрения. Согласно этой методике, для расчета деформации натяга и контактного давления необходимо знать ТКС, величина которого зависит как от конструктивных параметров БРТ, так и от особенностей технологии накатки ребер.

Тепловые испытания серии БРТ, проведенные в данной работе, показали, что зависимость ТКС от температуры в контакте носит линейный характер. Таким образом, для тестирования БРТ после изготовления, а затем и во время эксплуатации необходим надежный и удобный экспресс-метод определения ТКС. Создание такого метода являлось целью данной работы.

Отработка экспресс-метода определения ТКС осуществлялась на базе четырехрядного шахматного пучка равнобедренной компоновки с поперечным и диагональным шагами $s_1 = s'_2 = 33$ мм (рис. 2).

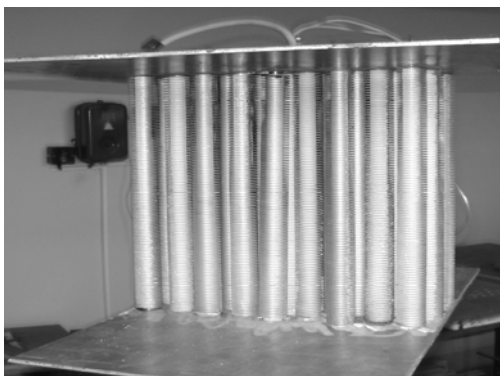


Рис. 2. Опытный трубный пучок из БРТ

Пучок собирался из БРТ следующих параметров (рис. 1): $d = 26$ мм; $h = 5,75$ мм; $s = 2,7$ мм; $\Delta = 0,33$ мм; $d_0 = d - 2h = 14,5$ мм. Наружный диаметр стальной несущей трубы $d_k = 12$ мм, а толщина стенки $\delta_1 = 1,25$ мм. Ребра алюминиевые накатные однозаходные.

Длина рабочего участка каждой трубки пучка составляет 300 мм. Данный тип труб изготавливается промышленным способом и широко применяется на практике.

При сборке пучка, в его первом или третьем ряду, предусмотрена возможность монтажа БРТ-калорифера, представляющего собой пароэлектрический мини-котел. Источником генерируемой калорифером теплоты является электроэнергия. Электрическая мощность, подводимая

к БРТ-калориферу, регулируется реостатом и измеряется электрокомплексом К-505.

Для испытания описанного выше трубного пучка из БРТ использовался экспериментальный стенд по определению аэродинамических и тепловых характеристик пучков биметаллических ребристых труб.

Для измерения температуры в зоне контакта БРТ-калорифера применялись термоэлектрические преобразователи, соединенные с регистрирующим милливольтметром типа В7-35 через низкоомный переключатель.

Методика измерения контактного сопротивления. Графическое пояснение методики определения ТКС по соотношению (1) дает рис. 3.

Входящая в это соотношение величина температурного перепада между поверхностями контакта $\Delta T_k = t_{k1} - t_{k2}$ определялась как разность температур наружной поверхности несущей стальной трубы t_{k1} и внутренней поверхности ребристой алюминиевой оболочки t_{k2} , которые рассчитывались по формулам:

$$\begin{cases} t_{k1} = \frac{t_{ст}^H + t_{ст}^B}{2} - q_k \left(\frac{\delta_{ст} - \delta_3}{\lambda_{ст}} \right), \\ t_{k2} = \frac{t_{ал}^H + t_{ал}^B}{2} + q_k \left(\frac{\delta_{ал} - \delta_3}{\lambda_{ал}} \right), \end{cases}$$

где $t_{ст}^H$, $t_{ст}^B$ и $t_{ал}^H$, $t_{ал}^B$ – соответственно температуры, измеренные четырьмя медь-константановыми термоэлектрическими преобразователями, горячие спаи которых заложены по концам трубы снаружи у основания ребер и на границе контакта основной трубы и алюминиевой оболочки; $\delta_{ст}$, $\delta_{ал}$, δ_3 – толщина несущей стальной трубы и ребристой алюминиевой оболочки, глубина заделки термопар; $\lambda_{ст}$, $\lambda_{ал}$ – теплопроводность стали и алюминия.

Плотность теплового потока в контактной зоне определяли как

$$q_k = \frac{Q}{F_k},$$

где тепловой поток через зону контакта рассчитывается по уравнению теплового баланса:

$$Q = W - Q_{\Sigma\text{пот}},$$

W – электрическая мощность, превращенная в БРТ-калорифере в теплоту:

$$Q_{\Sigma\text{пот}} = Q_{эл} + Q_{\text{тор}} + Q_{\text{луч}},$$

где $Q_{\Sigma\text{пот}}$ – суммарные тепловые потери; $Q_{эл}$ – расход энергии на процесс электролиза; $Q_{\text{тор}}$ – потери теплоты на торцах БРТ-калорифера и в гидрозатворе; $Q_{\text{луч}}$ – тепловой поток, отводимый от БРТ-калорифера излучением. Суммарные тепловые потери, определенные в процессе тестирования оборудования, составили $Q_{\Sigma\text{пот}} = 20\%$.

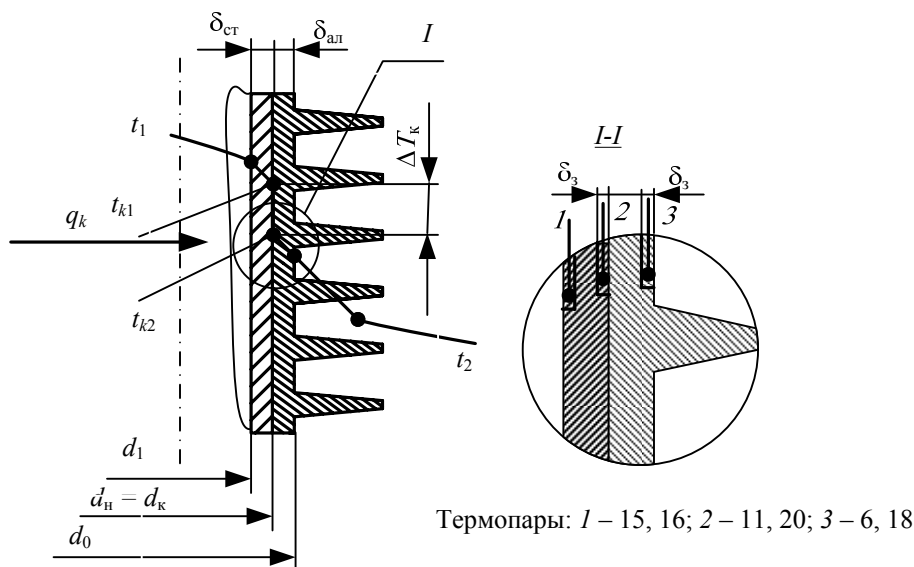


Рис. 3. Схема распределения температуры по сечению биметаллической оребренной трубы:
 t_1 – температура греющего теплоносителя;
 t_2 – температура обтекающего потока газа (воздуха)

Площадь контакта основной трубы и оребренной оболочки для труб исследуемого пучка определялась по формуле $F_k = \pi d_n l_{тр}$ и равнялась $1,13 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$.

Результаты исследования. Тестирование качества контакта несущей трубы и алюминиевой оребренной оболочки (рис. 1, 3) по изложенной методике проводилось при следующем тепловом и аэродинамическом режиме: генерируемое в калориметре количество теплоты варьировалось в диапазоне $Q = 210\text{--}670 \text{ Вт}$; интервал чисел Рейнольдса для воздушного потока составлял $Re \cong 2000\text{--}9000$.

Результаты обобщения экспериментальных исследований представлены на рис. 4. Каждое обозначение точек соответствует своей серии эксперимента.

Как следует из рис. 4, зависимость $R_k = f(\Delta T_k)$ носит линейный характер, т. е. может быть в первом приближении описана уравнением прямой линии.

Для испытанного типоразмера БРТ (рис. 1) данное уравнение имеет вид

$$R_k = 3,2 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta T_k,$$

где ΔT_k – перепад температур в месте контакта.

С учетом полученной зависимости по изложенным в [2] методикам проведен оценочный расчет ряда характеристик:

– толщины эквивалентной воздушной прослойки в месте контакта сопряженных теплообменных поверхностей:

$$\delta_b = R_k \cdot \lambda_b = 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot 3,05 \cdot 10^{-2} = 9,8 \text{ мкм},$$

где ТКС соответствует $\Delta T_k = 10^\circ \text{С}$, а теплопроводность воздуха λ_b в прослойке выбиралась по средней температуре контакта $T_k = 80^\circ \text{С}$;

– температурной деформации стальной трубы в зоне контакта:

$$\begin{aligned} \Delta_{ст} &= \alpha_{ст} r_n (T_k - T_{oc}) = \\ &= 12 \cdot 10^{-6} \cdot 6 \cdot 10^{-3} \cdot (80 - 19) = 4,4 \text{ мкм}, \end{aligned}$$

где $\alpha_{ст} = 12 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ – коэффициент температурного расширения для стали; $r_n = 6 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ – наружный радиус стальной трубы; $T_{oc} = 19^\circ \text{С}$ – измеренная в ходе эксперимента температура окружающей среды;

– температурной деформации алюминиевой обечайки в зоне контакта:

$$\begin{aligned} \Delta_{ал} &= \alpha_{ал} r_n (T_k - T_{oc}) = \\ &= 22,9 \cdot 10^{-6} \cdot 6 \cdot 10^{-3} \cdot (80 - 19) = 8,4 \text{ мкм}; \end{aligned}$$

– температурного зазора из-за разности деформаций стали и алюминия в зоне контакта:

$$\Delta_T = \Delta_{ал} - \Delta_{ст} = 8,4 - 4,4 = 4 \text{ мкм}.$$

Полученные экспериментальные результаты по порядку величины Δ_T согласуются с данными других исследований [2].

Для подтверждения достоверности расчетов в ходе исследования ТКС БРТ, а также возможности построения их вычислительных аналогов снимались профилограммы контактирующих поверхностей из стали и алюминия (рис. 5).

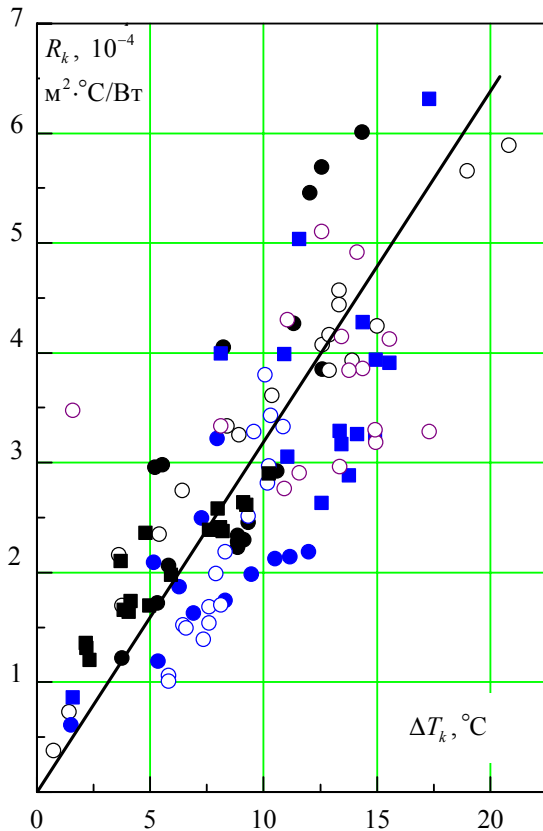


Рис. 4. Экспериментальная зависимость термического контактного сопротивления от величины температурного перепада в контакте (обозначение точек соответствует отдельной серии эксперимента)

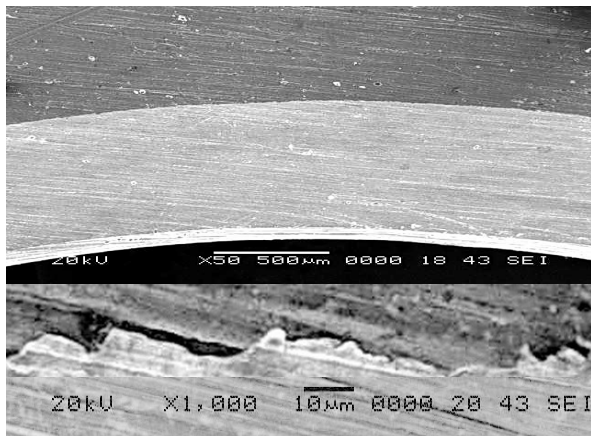


Рис. 5. Электронная фотография контактной поверхности при различных (50- и 1000-кратных) увеличениях

Как видно из рис. 5, контактная поверхность имеет сложную структуру с взаимными проникновениями отдельных слоев и воздушными прослойками с условной толщиной порядка $\delta_b = 5\text{--}10$ мкм.

Приняв $\lambda_b = 2,59 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м²·°С) при 20°С, получим соответствующее данной температуре значение ТКС:

$$R_k = \frac{\delta_b}{\lambda_b} = \frac{10 \cdot 10^{-6}}{2,59 \cdot 10^{-2}} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{°С/Вт},$$

которое согласуется с профилограммами контактирующих поверхностей исследованных образцов БРТ.

Заключение. Выполнено экспериментальное изучение теплотехнических характеристик БРТ и, в частности, зависимости термических сопротивлений мест сопряжения поверхностей теплообмена от тепловой нагрузки и условий охлаждения.

Полученные значения контактных сопротивлений, включая и температурные зазоры вследствие разности деформаций стали и алюминия в зоне контакта, согласуются как с данными других авторов, так и профилограммами контактирующих поверхностей исследованных образцов БРТ.

Результаты данного исследования не только представляют самостоятельный интерес, но и могут быть использованы в качестве исходных данных при решении прямых и обратных задач теплообмена в рамках верификации соответствующих вычислительных аналогов.

Литература

1. Андрижиевский, А. А. Разработка и верификация пространственного вычислительного аналога биметаллической контактной поверхности теплообмена / А. А. Андрижиевский, А. П. Вороницкая, А. Г. Лукашевич // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорг. в-в. – С. 150–153.
2. Кунтыш, В. Б. Термическое контактное сопротивление биметаллической ребристой трубы и метод расчета натяга между соприкасающимися поверхностями / В. Б. Кунтыш, Н. Н. Стенин // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 1997. – № 6. – С. 42–45.

Поступила 22.02.2013

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)

МНОГОМЕРНАЯ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ АНАЛИЗА ТЕПЛОМАССОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В БАСЕЙНАХ ВЫДЕРЖКИ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА АЭС

Приведена модель для оценки процессов тепломассопереноса в бассейнах выдержки отработавшего ядерного топлива АЭС с реактором типа ВВЭР-1200 при различных степенях заполнения. Для расчета процессов переноса в стеллажах бассейна выдержки принята модель пористого тела, которая позволила провести модельное описание сложных конструкций. Показано, что чрезмерная плотная упаковка «свежих» тепловыделяющих сборок (ТВС) для принятой конструкции бассейна выдержки может привести к значительному повышению температуры отработавшего ядерного топлива. Согласно результатам численного моделирования, степень заполнения стеллажей с ТВС не должна превышать 20% для свежевыгруженного топлива АЭС.

A model for estimation of heat and mass transfer processes in the basins of the extracts of spent nuclear fuel from NPP reactor VVER-1200 with varying degrees of filling is presented. For the calculation of transport processes in the racks of basins of the extracts the porous body model is proposed, which allowed to carry out a model description of complex constructions. It is shown that excessive tight pack of “fresh” spent nuclear fuel can lead to a significant rise in temperature of the one. According to the results of numerical simulation of the filling levels of spent nuclear fuel not exceed 20% for “fresh” fuel.

Введение. Необходимым условием строительства и эксплуатации ядерного объекта является система хранения отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

Многолетний опыт «мокрого» хранения ОЯТ в бассейнах выдержки (БВ) доказал его надежность и удобство, особенно для уменьшения уровня радиационных нагрузок и тепловыделения отработавшего топлива непосредственно после выгрузки из реактора [1–3].

Развитие систем БВ сопровождается двумя тенденциями: с одной стороны, введением различных устройств и конструкций, направленных на повышение уровня безопасности процесса хранения; с другой – тенденцией к снижению затрат на хранение ОЯТ, что сводится преимущественно к максимально плотной упаковке ОТВС в стеллажах БВ (рис. 1).

Проект АЭС с ВВЭР-1200 предусматривает уплотненное хранение ОТВС, что вызвано целями экономики при необходимости хранения ОЯТ в бассейне не менее 10 лет. Общая емкость стеллажей БВ для ТВС и герметичных пеналов составляет 756 ячеек. При таком способе хранения теплоотвод затрудняется малым пространством для циркуляции воды между шестигранными трубами стеллажей хранения.

Чрезмерная высокая температура воды в отсеках БВ может привести к кипению с последующей деструкцией топливного элемента или к снижению плотности окружающей ТВС среды с возможностью возникновения самопроизвольной ядерной реакции.



Рис. 1. Конструкция из скрепленных стеллажей для размещения ОТВС в бассейне выдержки на АЭС с ВВЭР-1200

При возникновении кризиса теплообмена начинается разогрев поверхности оболочки тепловыделяющего элемента (ТВЭЛ) до высоких температур, при которых происходит химическая реакция окисления циркония при взаимодействии с водой. При этом освобождается водород, образующий взрывоопасную «гремучую смесь» с кислородом. Интенсивность данной реакции при невысоких температурах 0–350°C чрезвычайно мала. При температурах больше 400°C интенсивность этой реакции возрастает и начинается заметное окисление циркония, что ухудшает термомеханические свойства материала оболочки.

Помимо химических взаимодействий повышение температуры оболочки само по себе при-

водит к изменению термомеханических свойств. При температуре выше 350°C прочностные свойства оболочки несколько ухудшаются, а пластические увеличиваются. Наиболее резко свойства оболочки изменяются в интервале температур от 400 до 500°C.

Постановка задачи исследования. Как видно из описанных выше особенностей поведения циркония при изменении температуры, существуют три уровня температурных показаний состояния оболочки.

Первый уровень – 350°C – означает некоторое ухудшение прочностных свойств.

Второй уровень – 450°C – означает резкое ухудшение прочностных свойств и заметное окисление циркония при взаимодействии с водой.

Третий уровень – 1000–1200°C – означает цепную химическую пароциркониевую реакцию. Этот уровень температур означает быстрое разрушение оболочки и вывод из строя одного из основных барьеров ядерной безопасности в реакторах ВВЭР.

Таким образом, возникает проблема обеспечения безопасности хранения ОЯТ посредством выбора оптимальных конструктивных и режимных параметров системы охлаждения в условиях плотной упаковки ОТВС в стеллажах БВ.

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].

Таким образом, охлаждение ОТВС происходит двумя путями:

1) за счет вынужденной конвекции вентилируемого воздуха над поверхностью воды в верхней части БВ;

2) за счет принудительной циркуляции охлаждающей воды.

Метод анализа. Основой методик анализа БВ и ТВС могут служить их численные модельные аналоги 3D.

Подобные модельные аналоги должны быть построены применительно к сложным пространственным геометрическим структурам и описывать различные режимы теплоотвода с учетом как конвективного переноса, так и эффекта испарения.

В основу таких методик должны быть положены 2D и 3D нестационарные уравнения сохранения при начальных и граничных условиях, соответствующих реальным условиям хранения ОЯТ в БВ.

В данной работе в рамках формализованных шаблонов программного пакета COMSOL Multiphysics разработан модельный аналог сис-

темы временного хранения и охлаждения ОЯТ в приреакторном БВ (рис. 2).

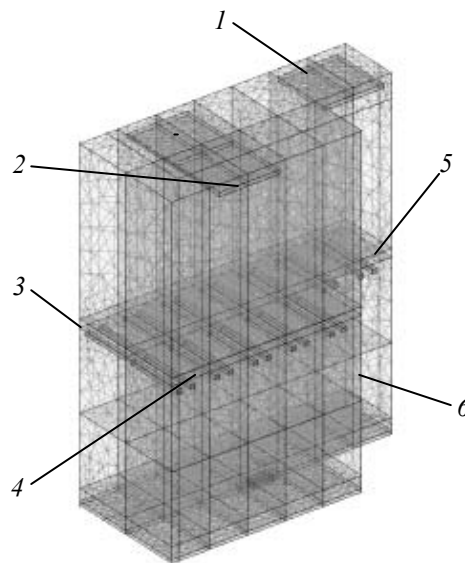


Рис. 2. Модельный аналог и расчетная сетка БВ (геометрические параметры – 6×13×17 м):

- 1 – входной воздушный вентиляционный канал;
2 – выходной воздушный вентиляционный канал;
3 – патрубок подвода охлаждающей воды в отсек;
4 – патрубок отвода воды из отсека;
5 – уровень воды в отсеке;
6 – место расположения ОТВС в отсеке

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 осуществляется, соответственно, только через вентиляционные каналы.

При этом учитывались два механизма теплосъема: за счет конвекции в верхней части БВ и принудительного впрыска и забора воды через дренажный коллектор и штатный забор вблизи верхнего уровня жидкости. Радиационный теплообмен не рассматривался.

Общая модель описания процессов переноса строилась на основе решения нестационарных уравнений сохранения количества движения, массы и тепловой энергии в виде [4]

$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} - \nabla \left[\eta (\nabla U + (\nabla U)^T) \right] + \rho U \nabla U + \nabla P = 0,$$

$$\nabla U = 0,$$

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla T \right) = \nabla (\lambda \nabla T) + \varepsilon Q_V,$$

где ρ – плотность среды; U – скорость потока; η – коэффициент динамической вязкости; P – гидростатическое давление; T – температура; C_p – удельная теплоемкость; \vec{u} – вектор скорости; λ – коэффициент теплопроводности; Q_V – объемный тепловой источник. Верхний индекс T – турбулентная составляющая, определяемая согласно модели турбулентности $k-\epsilon$ в интерпретации COMSOL Multiphysics.

Для описания процессов переноса в отсеках БВ (рис. 3) с различной степенью конструктивного заполнения $(1-\epsilon)$ было принято уравнение Бринкмана в следующем виде

$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} - \frac{1}{(1-\epsilon)} \nabla \left[\eta (\nabla U + (\nabla U)^T) \right] + \frac{\eta}{k} U + \nabla P = 0,$$

где $(1-\epsilon)$ – степень конструктивного заполнения отсека БВ при средней доле проходного сечения ϵ ; k – коэффициент проницаемости, в расчетах было принято $k = 0,01$.

Введение понятия пористости позволило единым методом учитывать процессы переноса в сложной конструкции стеллажа ОТВ в широком диапазоне степени конструктивного заполнения $(1-\epsilon)$. Стеллажи и отсеки для хранения ОТВС можно рассматривать как гетерогенные среды с множеством неоднородностей в виде меняющихся проходных сечений. Очевидно, что рассмотрение каждой отдельной неоднородности не представляется возможным. Выход из этого затруднения состоит в том, чтобы моделировать реальный гетерогенный отсек с различным уровнем заполнения ОТВС $(1-\epsilon)$, заменяя его эффективной гомогенной средой, обладающей теми же макроскопическими свойствами и поведением при внешнем воздействии, что и реальный объект.

В рассматриваемом в данной работе методе макроскопические транспортные свойства и поведение материала отсека БВ для хранения ОТВС выводятся, исходя из его структурного заполнения объема. Возможность выделения представительного пористого объема крайне существенна для организации вычислительных экспериментов при различных степенях заполнения БВ.

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.

Суммарный тепловой поток в приближении метода приведенной пленки вблизи поверхности БВ определялся как [6]

$$q_{sum} = \frac{Nu}{L} \left[\lambda_{mix} (T_{sf} - T_{\infty}) + D'' \rho_{mix} k \ln \left(\frac{(m_{mix} (1 - c''))_{\infty}}{(m_{mix} (1 - c''))_{sf}} \right) \right],$$

где Nu – число Нуссельта; L – характерный линейный масштаб процессов у поверхности; λ_{mix} – коэффициент теплопроводности паровоздушной смеси; T_{sf} – температура насыщения (у поверхности); T_{∞} – температура на удалении от поверхности; D'' – коэффициент диффузии пара в воздухе; ρ_{mix} – плотность паровоздушной смеси; k – скрытая теплота парообразования; m_{mix} – масса паровоздушной смеси.

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. Численное моделирование тепломассообменных процессов при хранении ОЯТ в бассейне выдержки было реализовано для трех случаев:

- минимальная пористость (максимальное заполнение) – 20% при сливе через нижний дренажный коллектор;
- минимальная пористость – 20% при отборе воды через патрубок в верхней части отсека;
- варианты расчеты при различных значениях пористости (в процентах) и при отборе воды через патрубок в верхней части отсека с целью контроля, чтобы максимальная температура ОТВС не достигла точки кипения.

Проведенные вычислительные эксперименты позволили качественно и количественно оценить тепломассообменные процессы в системе хранения ОТВС.

Результаты модельных экспериментов представлены на рис. 3–5.

Эффективность развития массовых потоков в жидкости и парогазовой зоне в зависимости от организации циркуляционного охлаждения ТВС с нижним и верхним подводом охлаждающей воды проиллюстрирована на рис. 3. Как видно, в БВ можно выделить две зоны конвективных потоков. В верхней части присутствует зона с вынужденным газовым потоком. Принудительная циркуляция воздушного потока предназначена для удаления паров воды и частичного конвективного теплообмена.

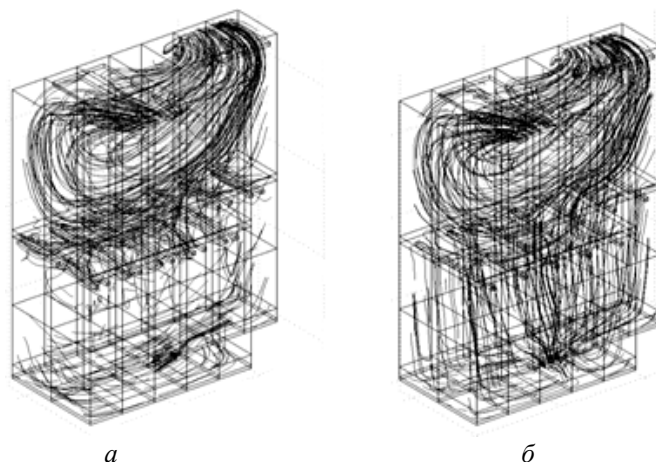


Рис. 3. Пространственное распределение векторов и функций тока в слое жидкости и газовой области БВ (геометрические параметры согласно рис. 2):
 а – при заборе воды только через верхний патрубок;
 б – при заборе воды только через нижнее дренажное отверстие

Основной теплосъем от ОТВС проводится в слой жидкости с последующим теплоотводом или через нижний дренажный коллектор, или через заборные патрубки. При этом первый вариант (рис. 3, а) является запасным по требованиям системы безопасности. Однако такой вариант теплосъема наиболее эффективен и достаточен, так как имеется принудительная циркуляция воды через стеллажи с ОТВС. Во втором варианте (рис. 3, б) последующий теплоотвод идет через отборные патрубки и внешний воздушный поток. Данный вариант является более теплонапряженным для ОТВС, так как теплосъем от ОТВС проводится через естественную конвекцию в стесненной области.

Как следует из расчета тепловых процессов в БВ можно выделить 3 характерные температурные зоны (рис. 4):

- верхняя холодная зона с циркулирующей воздушного потока;
- средняя (промежуточная) зона;
- нижняя горячая зона, в которой расположены ОТВС с остаточным тепловыделением.

Промежуточный слой воды служит зоной смешанного теплообмена между внешним холодным воздухом и горячими ОТВС. Кроме того, в этом слое происходит подмешивание воды из системы внешнего охлаждения.

Как показали модельные вычислительные эксперименты, верхний отвод воды из БВ не всегда является достаточным вариантом охлаждения ОТВС (рис. 5).

Так, в случае полного заполнения отсека БВ (проходное сечение только 20% и исходное остаточное тепловыделение 1 кВт/м^3) свободного пространства явно недостаточно для достижения безопасной температуры ОТВС (рис. 5, б).

В этом случае отмечается аномально высокая температура, вплоть до 780 К. Аномально высокая температура в отсеке с ОТВС может быть снижена до допустимых значений при организации штатного теплосъема через дренажный коллектор (рис. 5, а).

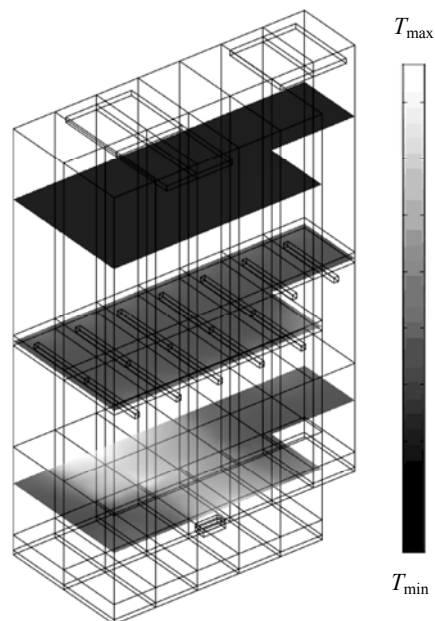


Рис. 4. Характерные температурные зоны БВ (диапазон температур 288–328 К)

При организации штатной системы охлаждения через водозаборные патрубки допустимая температура ОТВС может быть достигнута только при заполнении отсека стеллажами с ОТВС не выше 20% (рис. 5, в). Получаемое в данном случае свободное сечение 80% является достаточным для формирования теплосъема от естественной конвекции.

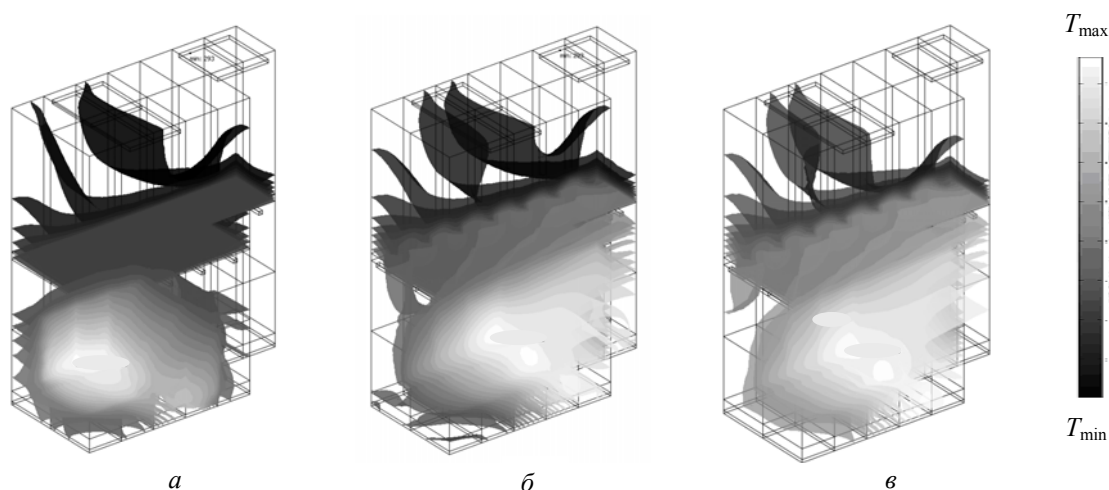


Рис. 5. Пространственное распределение поля температур в БВ (геометрические параметры согласно рис. 2):

- a* – минимальная пористость (максимальное заполнение) 20% при сливе через нижний дренажный коллектор; максимальная температура ОТВС; диапазон температур 288–328 К;
б – минимальная пористость 20% при отборе воды через патрубок в верхней части отсека; максимальная температура ОТВС является аномально высокой; диапазон температур 288–806 К;
в – варианты расчеты при различных значениях пористости (в процентах) и при отборе воды через патрубок в верхней части отсека с целью контроля, чтобы максимальная температура ОТВС не достигла точки кипения; диапазон температур 288–369 К

Заключение. В рамках среды разработки вычислительных программ COMSOL создан компьютерный модуль расчета процессов тепломассопереноса в бассейне выдержки отработанного топлива с учетом неравномерного заполнения и неравномерного тепловыделения в ТВС.

Для расчета гидродинамических характеристик в отсеках с тепловыделяющими сборками предложена модель пористого тела. Получены расчетные значения полей скоростей и температур в бассейне выдержки.

Проведены варианты расчеты по сравнительной оценке различных условий охлаждения и максимальной температуре ОТВС. Определено, что принудительная прокачка воды через стеллажи существенно снижает максимальную температуру ОТВС даже при его максимальном заполнении. В тоже время забор и ввод воды через верхнюю часть отсека с ОТВС приводит к тому, что теплосъем с ОТВС происходит только вследствие естественной конвекции в стесненной конструкции стеллажа.

В результате вариантов расчетов была определена максимальная степень заполнения $((1 - \epsilon) = 20\%)$ отсека стеллажей ОТВС в БВ, которая не приводит к росту температуры выше точки кипения при варианте с наихудшей организацией теплосъема.

Разработанный вычислительный шаблон и результаты данного исследования могут быть использованы для проведения экспертизы 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. – 107 с.
2. Хранение отработавшего ядерного топлива энергетических реакторов / В. И. Калинин [и др.]. – СПб.: ОАО «Головной институт «ВНИПИЭТ», 2009. – 107 с.
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. Андрижиевский, А. А. Оценка условий теплообмена в бассейне выдержки отработавшего ядерного топлива с учетом эффекта испарения / А. А. Андрижиевский, А. Г. Трифионов, Т. Ю. Пронкевич // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 145–149.

Поступила 22.02.2013

УДК 621.311.001.57

В. А. Рак, аспирант (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси);
Б. И. Попов, кандидат технических наук,
заведующий лабораторией (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси)

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ РАБОТЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ ЭНЕРГОСИСТЕМЫ

Описаны алгоритмы расчета основных параметров энергетических установок, которые будут использоваться в программном комплексе поддержки принятия решений по стратегии развития топливно-энергетического комплекса Республики Беларусь. Рассмотрен общий вид алгоритма, а также особенности расчета основных параметров котельной установки, энергоблоков с конденсационными турбинами, турбинами с противодавлением и турбинами с теплофикационным отбором пара. Приведены результаты верификации предложенных расчетов методом сравнения результатов расчетов с паспортными данными реальных установок.

The algorithms of key parameters of power plants that will be used in a developed software system to support decision-making on development strategy energy system of Belarus are described. A general view of the algorithm and features of key parameters of the boiler, a condensing turbine, a back pressure turbine and a co-generation heat turbine are described. The results of the verification of the proposed models by comparing the calculation results with the published data of real installations are presented.

Введение. В Институте энергетики Национальной академии наук Беларуси разрабатывается программный комплекс поддержки принятия решений по стратегии развития топливно-энергетического комплекса Республики Беларусь. Данный комплекс состоит из множества модулей. Один из основных модулей – модуль оптимизации энергосистемы. В настоящее время для выполнения работ по прогнозированию и оптимизации энергосистемы в Беларуси используются программные продукты сторонних разработчиков, такие как LEAP, разработанный Стокгольмским институтом окружающей среды [1], MESSAGE [2] и WASP [3], распространяемые МАГАТЭ. Однако все перечисленные программные продукты имеют общий недостаток: они либо вообще не учитывают работу теплоэлектроцентралей (далее – ТЭЦ), либо моделируют их работу очень упрощенно. Для большинства стран Европы и мира такое упрощение достаточно обосновано. Оно существенно упрощает расчет без значительного снижения его точности.

Однако для энергосистемы Беларуси, где более половины электрической энергии вырабатывается на ТЭЦ, данные допущения приводят к существенным ошибкам в расчетах. Именно поэтому для условий республики необходим более подробный расчет работы ТЭЦ, а также учет как электро-, так и теплоснабжения.

Новизна предлагаемого программного модуля состоит в том, что он выполняет оптимизацию структуры энергосистемы с учетом возможностей работы не только конденсационных энергетических установок (далее – КЭС), но и ТЭЦ и котельных установок, учитывая как те-

пловую, так и электрическую нагрузку потребителей.

На данном этапе создания модуля разработаны алгоритмы расчета котельной установки, конденсационной турбины, теплофикационной турбины с противодавлением и с промежуточным отбором пара.

В данной работе приведены алгоритмы расчета перечисленных энергетических установок и выполнено сравнение полученных результатов расчетов с паспортными данными реальных установок.

Основная часть. В основе предлагаемого модуля лежит подход разделения модели энергосистемы на уровни управления, которые соответствуют уровням управления реальной энергетической системой.

Первый уровень программного модуля должен выполнять те же функции и иметь такие же свойства, как и реальный энергоблок.

На втором уровне располагается диспетчер энергосистемы, который выполняет функции управляющего режимами работы различных энергетических установок и оптимальным распределением нагрузки между энергоблоками.

Механизм задания исходных данных для расчета энергетических установок накладывает определенные ограничения на их архитектуру. Входные и выходные параметры должны быть одинаковыми для всех алгоритмов расчета установки, что позволяет разработать общий алгоритм распределения нагрузки для всех типов энергетических установок. Это, в свою очередь, позволит добавлять в программный модуль новые типы энергоустановок без изменения алгоритма распределения нагрузки.

В реальной энергосистеме диспетчер задает каждой энергетической установке текущую электрическую и тепловую мощность с учетом ее экономических и технических характеристик. Аналогичный подход будет реализован при расчете энергетических установок. Начальными данными для расчета каждого типа энергетических установок являются: установленная электрическая и (или) тепловая мощность, стоимость строительства, период строительства, стоимость снятия с эксплуатации, период снятия с эксплуатации, нормы постоянных и переменных затрат, период планово-предупредительного ремонта, период эксплуатации энергоустановки, год ввода в эксплуатацию, тип установки и ее идентификационный номер, необходимый для однозначного определения установки среди набора других

Управление с уровня диспетчера обеспечивается через задание таких параметров, как текущая тепловая и (или) электрическая мощность и доступность блока. Доступность блока – параметр, которым определяется, находится ли энергетическая установка в рабочем состоянии в расчетный период времени или в плановом либо аварийном ремонте.

Для учета технических ограничений на режимы работы энергетических установок, аналогичные ограничения введены в каждый расчет. Это позволяет исключить превышения номинальной мощности (за исключением аварийных режимов работы энергосистемы, когда мощность может превышать номинальную на некоторую величину), работу на мощности ниже технического минимума установки или при расходе пара на турбину, превышающем максимальный, и т. д.

Результатами расчетов являются экономические параметры работы энергоустановки: постоянные и переменные затраты на час работы установки на данной мощности, топливные и общие финансовые затраты на эксплуатацию данной установки. На основании этих результатов в дальнейшем будет разрабатываться оптимальный график распределения нагрузки.

Расчет постоянных затрат на час эксплуатации установки в долларах США рассчитывается по формуле

$$c_f = \frac{P_{inst} r_f}{8760}, \quad (1)$$

где P_{inst} – установленная мощность установки, МВт; r_f – норма постоянных затрат, долл. США/кВт·ч.

Переменные затраты на час эксплуатации станции на данной мощности, долл. США/МВт·ч определяются по формуле

$$c_v = P r_v, \quad (2)$$

где P – текущая мощность установки, МВт; r_f – норма переменных затрат на единицу установленной мощности, долл. США/МВт·ч.

Расчет расхода топлива на час работы станции и, соответственно, затрат на покупку топлива различен для установок различного типа.

Так как для разных энергетических установок может быть использовано разное топливо, то вводится понятие «единица измерения топлива», которая зависит от вида используемого топлива. Так, для газа это метр кубический, для нефти – тонна и т. д. Расход топлива измеряется в каждой установке в единицах измерения топлива для каждого часа эксплуатации.

Рассмотрим все типы установок в отдельности с точки зрения расчета потребления топлива. Так как паспортные данные установок содержат расход пара (для турбин) или топлива (для котлов) на номинальной мощности, то именно по этим параметрам и будет проходить сравнение результатов расчетов с реальными объектами.

Котельная установка. Расчет котельной установки является наиболее простым. Она не имеет турбины и вырабатывает только тепловую энергию. В котельной происходит простое преобразование энергии топлива в энергию пара или горячей воды с учетом потерь.

Энергия, поступающая в котел с топливом, разделяется на потери энергии в котле и полезную энергию, отдаваемую потребителю.

Потери энергии определяются через КПД котла, при этом КПД меняется в зависимости от нагрузки. Расход топлива на часовую работу котла на заданной мощности определяется по формуле [4]

$$B = \frac{3600H}{H_1^c n}, \quad (3)$$

где H – тепловая мощность котла, МВт; H_1^c – удельная низшая теплотворная способность топлива, МДж/ед. измерения топлива; n – КПД котла.

Затраты на топливо для часовой работы котельной на текущей мощности, в долларах США, так же как и для других станций, рассчитываются по формуле

$$c = BS, \quad (4)$$

где S – цена топлива за единицу измерения топлива, долл. США/ед. топлива.

В качестве примера для расчета выбрана котельная установка с водогрейным котлом КВа-4,0 мощностью 4,0 МВт (3,44 Гкал) [5]. В качестве топлива используется природный газ с низшей удельной теплотворной способностью 33,287 МДж/м³.

Для проверки точности расчета выполнено сравнение результатов расчета с паспортными

данными котельного агрегата. Расчеты показали, что на номинальной мощности котел с такими параметрами потребляет 470 м³ природного газа, что отличается от паспортных данных на 1,5%. Согласно технической документации, потребление природного газа данным котлом на номинальной мощности составляет 463 м³ природного газа.

Энергоблок с конденсационной турбиной.

Энергоблоки с конденсационной турбиной вырабатывают только электрическую энергию. Энергия топлива в данной модели преобразовывается в пар с определенными параметрами, при этом учитываются потери в котле. Далее пар подается в турбину, где из него вырабатывается электроэнергия и отдается в сеть. Учет потери энергии пара при проходе через турбину рассчитывается с использованием внутреннего адиабатного КПД турбины. Далее отработанный пар поступает в конденсатор. Расход пара на часовую работу турбины на текущей мощности в тонах определяется по формуле [6]

$$G = \frac{3600P}{(h_o - h_k)n_{in}^a}, \quad (5)$$

где h_o – энтальпия перегретого пара, кДж/кг; h_k – энтальпия пара в конденсаторе, кДж/кг; n_{in}^a – внутреннее адиабатное КПД турбины.

Расход топлива на котел, который производит требуемый для турбины пар, рассчитывается по формуле

$$B = G \frac{(h_o - h_r)}{H_1^c n}, \quad (6)$$

где h_r – энтальпия воды из конденсатора, кДж/кг.

Расходы на топливо определяются по формуле (4). Для проверки точности расчета выполнено сравнение результатов расчета с паспортными данными паровой конденсационной турбины К-300-240 [7]. Турбины такого типа установлены на Лукомльской ГРЭС. В связке с такими турбинами работают котлы марки ТГМП-314 [8]. Расчетное общее потребление топлива на мощности 300 МВт составляет 88,6 тыс. м³ природного газа при технических данных в 82,2 тыс. м³. Отличие от паспортных данных – 7,8%.

Энергоустановка с турбиной с противодавлением. Энергоустановка с турбиной с противодавлением вырабатывает как электрическую, так и тепловую энергию. Однако производство тепловой энергии жестко связано с выработкой электроэнергии. Расчет работы установки с турбиной с противодавлением подобен расчету работы конденсационной турбины. Существенным отличием является лишь то, что пар с турбины выбрасывается не в конденсатор, а выдается в сеть. Энергия топлива в данной

модели преобразовывается в пар с определенными параметрами, при этом учитываются потери в котле. Далее пар подается в турбину, где из него вырабатывается электроэнергия и отдается в сеть. При этом учитывается, что процессы расширения газа в турбине не являются идеальными. Расход пара в тоннах в час на работу турбины с противодавлением по электрическому графику рассчитывается по формуле

$$G = \frac{3600P}{(h_o - h_v)n_{in}^a}, \quad (7)$$

где h_v – средняя энтальпия пара на выходе турбины, кДж/кг.

Расход пара в тоннах в час на работу турбины по тепловому графику определяется по формуле

$$G = \frac{3600H}{(h_v - h_f)}, \quad (8)$$

где h_f – энтальпия конденсата на выходе из теплофикационного теплообменника, кДж/кг. Потребление топлива установкой с турбиной с противодавлением определяется по формуле (6).

В качестве примера для расчета выбрана турбина Р-50-130 [7]. Параметры пара на выходе турбины приняты равными 1 МПа и температура 270°C. Расход пара через турбину составляет 467,7 т/ч, на номинальной мощности. Согласно паспортным данным, номинальный расход пара 490 т/ч. В итоге отличие от паспортных данных на 4,5%.

Энергоустановка с турбиной с теплофикационным отбором. Установка с турбиной с теплофикационным отбором представляет собой совокупность цилиндров высокого, среднего и низкого давления. Острый пар из котла проходит через цилиндры высокого и среднего давления, вырабатывая электроэнергию. Затем часть пара отбирается в теплофикационном отборе на нужды тепловых потребителей. Остальная часть проходит в цилиндр нижнего давления, где оставшаяся внутренняя энергия пара преобразовывается в электроэнергию и сбрасывается в конденсатор.

При выполнении расчетов первоначально определяется расход пара, который необходимо подать на турбину, чтобы обеспечить тепловую нагрузку потребителей. Этот расход пара рассчитывается по формуле

$$G_T = \frac{3600H}{(h_t - h_r)}, \quad (9)$$

где h_t – энтальпия пара в теплофикационном отборе, кДж/кг. При прохождении полученного количества пара через турбину вырабатывается электрическая энергия в количестве, равном

$$P_T = \frac{G_T n_{in}^a (h_t - h_r)}{3600}. \quad (10)$$

Полученная электрическая мощность является минимальной при обеспечении требуемой тепловой мощности.

В случае если требуемая электрическая мощность больше минимальной, в турбину подается дополнительный пар, который проходит через все цилиндры турбины и сбрасывается в конденсатор. Дополнительная мощность, которую необходимо выработать в конденсационном режиме для обеспечения всей нагрузки, равна

$$P_k = P - P_T. \quad (11)$$

Дополнительный расход пара, который необходимо подать в турбину для обеспечения нагрузки, равен

$$G = \frac{3600 P_k}{(h_o - h_k) n_{in}^a}. \quad (12)$$

Общий расход пара равен сумме основного и дополнительного расходов пара. Расчет потребления топлива на работу энергетической установки данного типа рассчитывается по формуле (6).

В качестве примера для расчета выбрана турбина Т-120/140-12,8 [7]. Согласно паспортным данным, расход пара на эту турбину на номинальной мощности равен 470 т/ч. В результате расчетов получено значение в 483 т/ч на номинальной мощности, что отличается от паспортных данных на 2,7%.

Заключение. В приведенной статье рассмотрены алгоритмы расчетов различных параметров котельной установки и энергетических установок с конденсационной турбиной, турбиной с противодавлением и теплофикаци-

онным отбором. Результаты расчетов показали высокую точность предложенных алгоритмов. Разработанные алгоритмы установок с турбиной с противодавлением и промежуточным отбором позволят в дальнейшем моделировать работу ТЭЦ в энергосистеме, что существенно повысит точность схемы развития энергосистемы.

Литература

1. Long-Range Energy Alternatives Planning System. User Guide / Stockholm Environmental Institute. – Boston Center, USA. – 2006. – 264 p.
2. Model for Energy Supply Strategy Alternatives and their General Environmental Impacts. User's Manual. – Vienna: IAEA, 2003. – 232 p.
3. Wien Automatic System Planning (WASP) package: A Computer Code for Power Generating System Expansion Planning. Version WASP-III Plus: User's Manual. – Vienna: IAEA, 1995. – Vol. 1–2. – 426 p.
4. Зах, Р. Г. Котельные установки / Р. Г. Зах. – М.: Энергия, 1968. – 352 с.
5. Котельный завод «Росэнергопром» [Электронный ресурс] / Котельный завод «Росэнергопром». – Барнаул, 2011. – Режим доступа: <http://www.kvzr.ru/boiler-fired-kva-40.html>. – Дата доступа: 11.02.2013.
6. Костюк, А. Г. Турбины тепловых и атомных электрических станций / А. Г. Костюк, В. В. Фролов. – М.: МЭИ, 2001. – 490 с.
7. ОАО «Силловые машины» [Электронный ресурс] / ОАО «Силловые машины». – М.: СПб., 2010. – Режим доступа: <http://www.power-m.ru/products>. – Дата доступа: 11.02.2013.
8. Инструкция по эксплуатации котла ТГМР-314 [Электронный ресурс] / Инструкция по эксплуатации котла ТГМР-314. – Режим доступа: http://kafedra.asutp.locum.ru/sau/TGMP_314_instruction.pdf. – Дата доступа: 11.02.2013.

Поступила 22.02.2013

УДК 502.174.1

Е. В. Опимах, магистрант (БГТУ);**А. Э. Левданский**, доктор технических наук, заведующий кафедрой (БГТУ)**РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ
АКРИЛОНИТРИЛБУТАДИЕНСТИРОЛА И ПОЛИАМИДА МЕТОДОМ ФЛОТАЦИИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
СУЛЬФАНОЛА И СИНТАНОЛА**

Рассмотрен способ флотационного разделения смеси широко используемых полимеров акрилонитрилбутадиенстирола и полиамида. Эксперименты были выполнены на лабораторном флотационном аппарате колонного типа с пневматической аэрацией пульпы. Представлены расчетные формулы основных показателей флотации. При этом были получены закономерности влияния концентрации поверхностно-активных веществ и расхода воздуха на чистоту концентрата и извлечение флотируемого компонента. Определены оптимальные параметры процесса флотации смеси полимеров. Сделаны выводы о том, что флотационное разделение полимеров, основанное на их избирательной смачиваемости, является перспективным направлением при переработке смешанных пластмассовых отходов.

A method for flotation separation of a mixture of widely used polymers acrylonitrile butadiene styrene and polyamide. The experiments were performed on a laboratory flotation turrets with air aeration of the pulp. Presented formulas key indicators flotation. In this case, we obtained the effect of the concentration of surface-active substances, and the air flow to the purity concentrate and extraction of float component. Were found optimal conditions for the flotation process the polymer mixture. It is concluded that the flotation separation of polymers based on their selective wettability is promising for the processing of mixed plastic waste.

Введение. В последние годы проблема утилизации пластмассовых отходов стала занимать одно из важнейших мест в мире. Это объясняется значительным ростом производства полимерных материалов и расширением областей их применения в различных отраслях. Основное количество отходов уничтожают захоронением, затоплением или сжиганием.

Вместе с тем пластмассовые отходы являются дополнительными источниками сырьевых ресурсов и энергетических запасов. Повторное использование пластмасс для получения полезных продуктов и изделий – основное направление в решении проблемы отходов.

Проблем, связанных с утилизацией полимерных отходов, достаточно много. Они имеют свою специфику, но их нельзя считать неразрешимыми. Наибольшие трудности связаны с переработкой и использованием смешанных отходов. Причина этого в несовместимости термопластов, входящих в состав бытового мусора, что требует их постадийного выделения.

Разделение смешанных (бытовых) отходов термопластов по видам проводят следующими основными способами: флотационным, разделением в тяжелых средах, аэросепарацией, электросепарацией, химическими методами и методами глубокого охлаждения.

В настоящее время при переработке полимеров широко применяются флотационные ванны для сепарации материалов только с разными относительными плотностями, как например, полипропиленовые и полиэтиленовые колпач-

ки, отрывные кольца, этикетки, которые легче воды, удаляются с ее поверхности. А материал, осевший на дне, передается для дальнейшей обработки в моечно-сушильный комплекс.

Свойство избирательной смачиваемости полимеров в таких ваннах не используется. Однако в литературе встречается информация о том, что флотационное разделение пластмасс производится при добавлении в воду поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые избирательно изменяют их гидрофильные свойства [1].

Основная часть. Целью работы являлось экспериментальное нахождение зависимостей процесса флотации смеси широко используемых полимеров акрилонитрилбутадиенстирола и полиамида от концентрации ПАВ и расхода воздуха.

Акрилонитрилбутадиенстирол (АБС) – ударопрочная техническая термопластическая смола плотностью 1020–1110 кг/м³. Применение: крупные детали автомобилей, корпуса крупной бытовой техники, радио- и телеаппаратуры, деталей электроосветительных и электронных приборов, пылесосов, кофеварок, телефонов, факсовых аппаратов, компьютеров, мониторов, принтеров, калькуляторов, другой бытовой и оргтехники, спортивного инвентаря и др.

Полиамид (ПА) – пластмассы на основе линейных цепей амидных групп плотностью 1100–1150 кг/м³. Они используются в машиностроении, автомобильной и текстильной промышленности, медицине и других областях.

Эксперименты были выполнены на лабораторном флотационном аппарате колонного типа

с пневматической аэрацией пульпы, схема которого представлена на рис. 1.

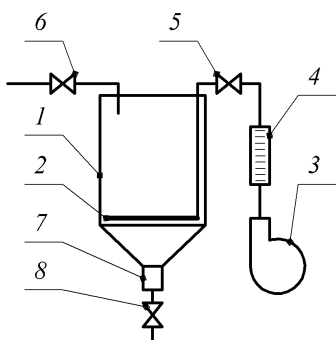


Рис. 1. Схема лабораторного флотационного аппарата колонного типа с пневматической аэрацией пульпы:

1 – емкость; 2 – змеевик-барботер; 3 – вентилятор; 4 – ротаметр РМ-ГС/0,25; 5 – вентиль для подачи воздуха; 6 – вентиль для подачи воды; 7 – штуцер для отвода хвостов и воды; 8 – вентиль для отвода хвостов и воды

Емкость 1 наполняют водой, вводят ПАВ. С помощью ротаметра 4 и вентиля 5 устанавливают расход воздуха. Затем в емкость высыпается навеска смеси полимеров в пропорции 1:1.

За окончание процесса флотации принимают момент времени, когда между барботером и пенным слоем отсутствуют полимеры. Концентрат отводится вместе с пеной в верхней части емкости, хвосты через штуцер 7. Затем проводится сушка и взвешивание концентрата, окончательное разделение и взвешивание АБС в концентрате.

На основании полученных результатов рассчитывались следующие показатели по формулам [2].

Содержание флотируемого компонента (чистота концентрата) β , %:

$$\beta = \frac{m_{\text{конц}}^{\text{АБС}}}{m_{\text{конц}}} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{конц}}^{\text{АБС}}$ – масса АБС в концентрате, г; $m_{\text{конц}}$ – масса концентрата, г.

Извлечение флотируемого компонента (АБС) ε , %:

$$\varepsilon = \frac{m_{\text{конц}}^{\text{АБС}}}{m_{\text{исх}}^{\text{АБС}}} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{конц}}^{\text{АБС}}$ – масса АБС в концентрате, г; $m_{\text{исх}}^{\text{АБС}}$ – исходная масса АБС, г.

Исследования выполнялись с использованием в качестве ПАВ сульфанола и синтанола.

Сульфанол (алкилбензолсульфат натрия, додецилбензолсульфат натрия; линейный ал-

килбензолсульфат) – смесь натриевых солей, анионное поверхностно-активное вещество, с хорошими свойствами очищения, увлажнения, эмульгации и дисперсностью. Сульфанол поставляется в виде чешуйчатых кристаллов белого цвета или желтоватой пастообразной массы почти без запаха [3].

Полученные результаты флотации при использовании сульфанола в качестве ПАВ представлены на рис. 2 и 3.

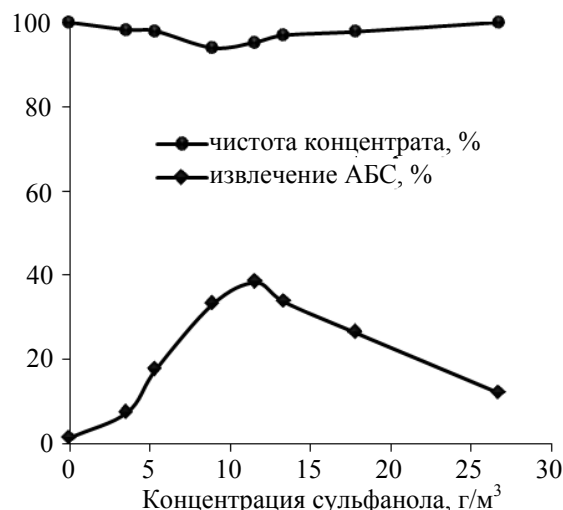


Рис. 2. Зависимости чистоты концентрата и извлечения АБС от концентрации сульфанола при расходе воздуха $0,06 \text{ м}^3/(\text{мин} \cdot \text{м}^2)$

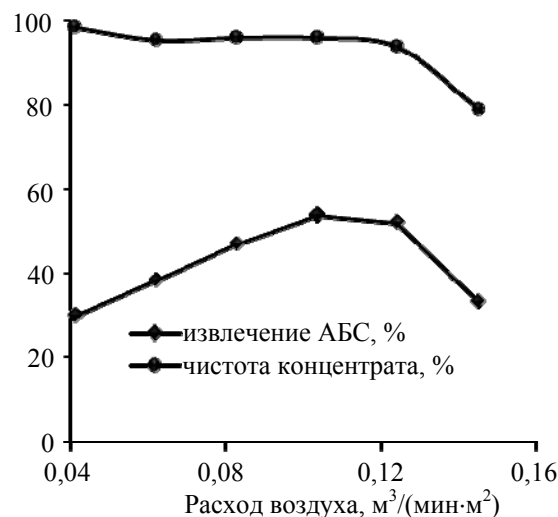


Рис. 3. Зависимости чистоты концентрата и извлечения АБС от расхода воздуха при концентрации сульфанола $11,56 \text{ г/м}^3$

Синтанол – композиция оксиэтилированных спиртов, которые представляют собой смесь полиэтиленгликолевых эфиров с различным количеством оксиэтильных групп и величиной радикала. Синтанол является неионогенным поверхностно-активным веществом, мало-

пенящимся биологически мягким смачивателем и моющим веществом, устойчивым к жесткой воде [3]. Синтанолы используются как стабилизаторы суспензий, эмульгаторы, диспергаторы.

Полученные результаты при использовании синтанола представлены на рис. 4 и 5.

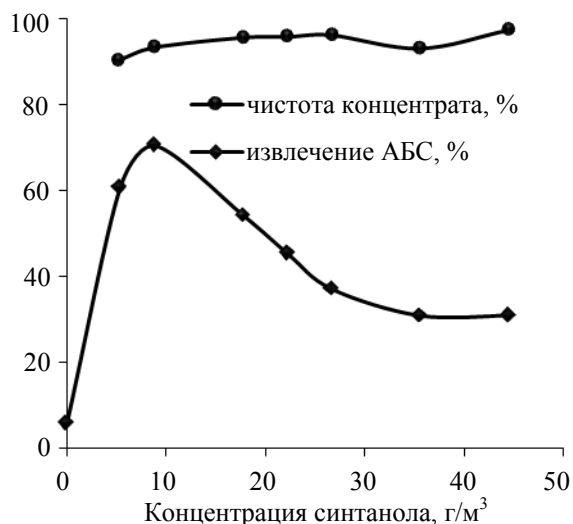


Рис. 4. Зависимости чистоты концентрата и извлечения АБС от концентрации синтанола при расходе воздуха $0,06 \text{ м}^3/(\text{мин} \cdot \text{м}^2)$

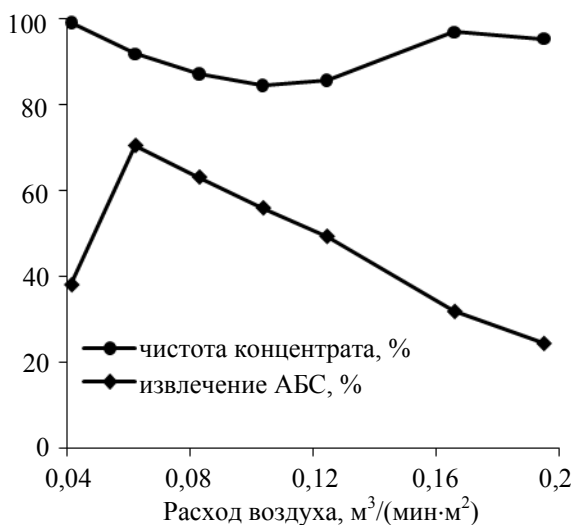


Рис. 5. Зависимости чистоты концентрата и извлечения АБС от расхода воздуха при концентрации синтанола $8,89 \text{ г/м}^3$

Как видно на представленных рисунках, чистота концентрата достигает высоких значений в широких диапазонах изменяемых параметров. Эта характеристика обуславливает возможность дальнейшего применения полученного полимера в тех или иных целях, в зависимости от количества примесей, случайно вовлеченных в концен-

трат, которые, в свою очередь, влияют на физические свойства будущих изделий.

Извлечение АБС имеет ярко выраженный максимум в узких диапазонах изменяемых параметров. Поэтому для достижения наибольшего извлечения АБС из смеси полимеров требуется точное соблюдение таких параметров флотации, как концентрация ПАВ и расход воздуха. Положительной особенностью является то, что оптимальное извлечение АБС наблюдается при низких концентрациях ПАВ, в диапазоне $8\text{--}12 \text{ г/м}^3$.

При использовании синтанола максимальное извлечение АБС на 17% больше, чем при использовании сульфанола, и достигает 70,5%. Однако чистота концентрата в этом случае снижается на 2,5%, а именно – до 93,5%. Невысокие значения извлечения АБС указывают на необходимость подачи хвостов на повторную флотацию для более глубокого извлечения флотируемого полимера.

Закключение. Таким образом, впервые проведенные исследования флотационного разделения смеси широко используемых полимеров АБС и ПА в лабораторном флотационном аппарате колонного типа с пневматической аэрацией пульпы показали возможность осуществления такого процесса. При этом были получены основные закономерности процесса флотации смеси полимеров от концентрации ПАВ и расхода воздуха. Также можно сделать вывод о том, что флотационное разделение полимеров, основанное на их избирательной смачиваемости, является перспективным направлением при переработке смешанных пластмассовых отходов. Это позволит уменьшить затраты ручного труда на этапе постадийного разделения полимерных отходов. При простом аппаратном оформлении и малых расходах ПАВ и воздуха возможно создание высокопроизводительного и автоматизированного процесса сортировки полимерных отходов.

Литература

1. Повышение эффективности заготовки, обработки, переработки и использования вторичных полимерных материалов / С. В. Дуденков [и др.] // Обзорная информация «Рациональное использование вторичных полимерных материальных ресурсов». – 1979. – Вып. 9. – 52 с.
2. Абрамов, А. А. Флотационные методы обогащения: учеб. / А. А. Абрамов. – М.: Недра, 1984. – 383 с.
3. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / под ред. М. Ю. Плетнева. – М.: ООО «Фирма Кламель», 2002. – 768 с.

Поступила 22.02.2013

УДК 621.926

П. Е. Вайтехович, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);
Г. М. Хвесько, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
П. С. Козлов, магистрант (БГТУ)

ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗРУШАЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕЛЮЩИХ ТЕЛ В ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

В статье представлены методы расчета разрушающей способности мелющих тел, содержащихся в планетарной мельнице с внешней обкаткой барабанов, при основных видах деформации, таких как сжатие, удар и истирание. Приведены результаты расчета за один полный оборот водила при различных угловых скоростях размольного барабана. Установлено, что разрушающие напряжения при всех видах нагружения превышают предел прочности материала.

The paper presents methods for calculating the destructive capacity of grinding media contained in a planetary mill, the main types of deformation such as compression, impact and abrasion. The results of calculation for one complete revolution drove at different angular speeds grinding drum. Found that the breaking strength of all types of loading exceeds the tensile strength of the material.

Введение. Планетарные мельницы являются высокоэффективными измельчающими агрегатами. Их исследования проводятся во многих странах, в том числе и авторами данной работы [1]. Изучена механика и установлены основные режимы движения мелющих тел в помольном барабане. Определены границы характерных зон загрузки в целом. Они распределяется в виде сегмента, смещенного относительно водила на некоторый угол [2]. В пределах сегмента можно выделить зоны безотрывного движения, скольжения и отрыва, каждая из которых характеризуется преимущественным способом разрушающего воздействия на материал: раздавливанием, истиранием и ударом.

Влияние каждого из указанных способов воздействия на эффективность измельчения оценивалось только косвенно, без расчета разрушающих напряжений. В связи с этим целью данной работы является количественная оценка разрушающего воздействия мелющих тел на измельчаемый материал.

Основная часть. В качестве объекта для аналитических исследований выбрана горизонтальная планетарная мельница с внешней обкаткой. Как и в большинстве исследованных ранее вариантов конструкций, радиус барабана принят $r = 0,1$ м, геометрический критерий $k = r/R = 0,5$, степень загрузки 50%. Поскольку экспериментальные исследования показали, что наибольшая эффективность достигается при центрифугальном режиме движения загрузки, то анализу подвергался только этот режим. Изменение границ помольных зон для него представлено на рис. 1. Видно, что для устойчивого центрифугального режима основной зоной является безотрывное движение, но ближе к центру барабана имеет место скольжение и даже отрыв мелющих тел с последующим их падением.

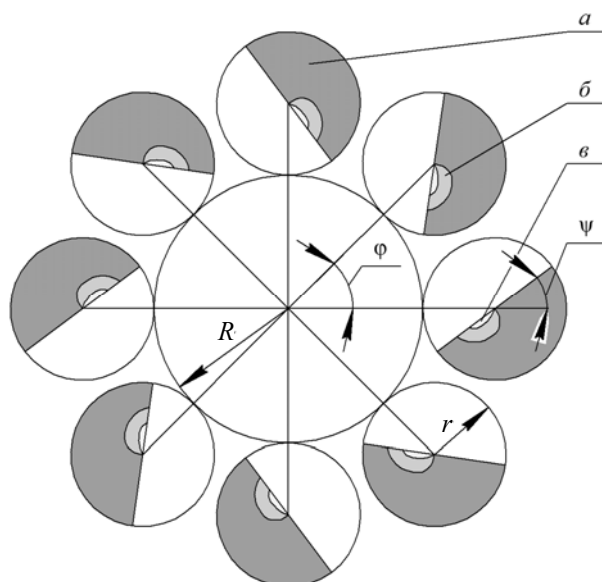


Рис. 1. Изменение границ помольных зон:
 а – сжатие; б – удар; в – истирание

Ввиду того что разрушающие напряжения в планетарной мельнице ранее не рассчитывались, принято решение по возможности установить их максимальные значения в характерных точках сегмента загрузки. Таковыми являются точки зоны безотрывного движения, соприкасающиеся со стенкой барабана, и точки по внешней границе двух других зон. Причем в зонах скольжения и отрыва напряжения в разрушаемом материале определялись только в одной точке, находящейся на пересечении границы зоны и прямой, проведенной через центр барабана, перпендикулярно водилу. Руководствуясь принципом достижения максимальных напряжений, в качестве основного технологического параметра принята максимальная угловая скорость барабана $\omega = 180$ рад/с. С целью сравнения расчеты проводились и для уг-

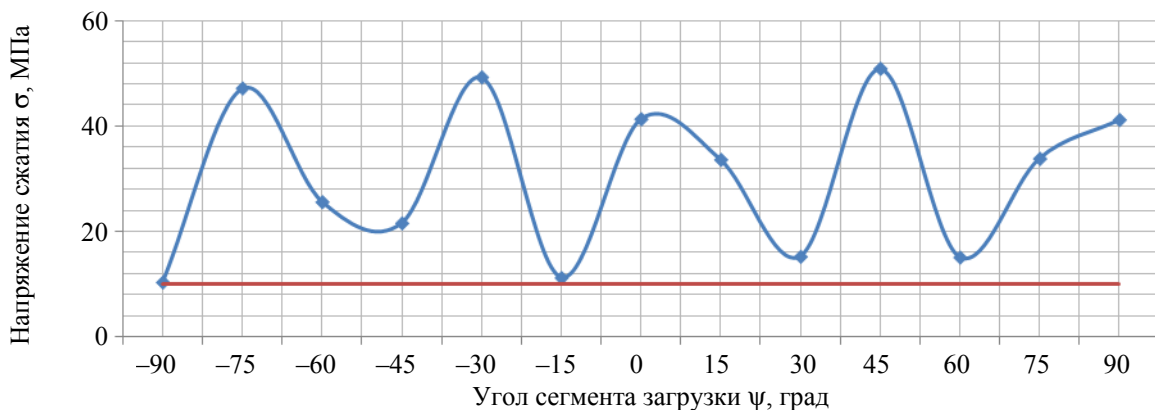
ловой скорости $\omega = 90$ рад/с. Диаметр мелющих тел (стальных шаров) принят $d = 18,5$ мм, частиц измельчаемого материала – 3 мм. В качестве измельчаемого материала при аналитических исследованиях использовался гипсовый камень с пределом прочности на сжатие $\sigma_{сж} = 10$ МПа. На начальном этапе исследовалась преобладающая в данном случае зона сжимающего воздействия. Сила давления мелющих тел на частицу материала, находящегося на поверхности барабана, рассчитывалась по предложенной ранее модели [3] с учетом взаимодействия мелющих тел:

$$F_{pi} = 2r_{ш}^2\rho \left(\omega^2 \frac{(r_i + r_{ш})^2 - r_0^2}{2} + (r_i + r_{ш} - r_0) \times \left(\frac{\omega^2 k^2 R}{1+k} \cos(\psi - \varphi) - g \sin \psi \right) \right), \quad (1)$$

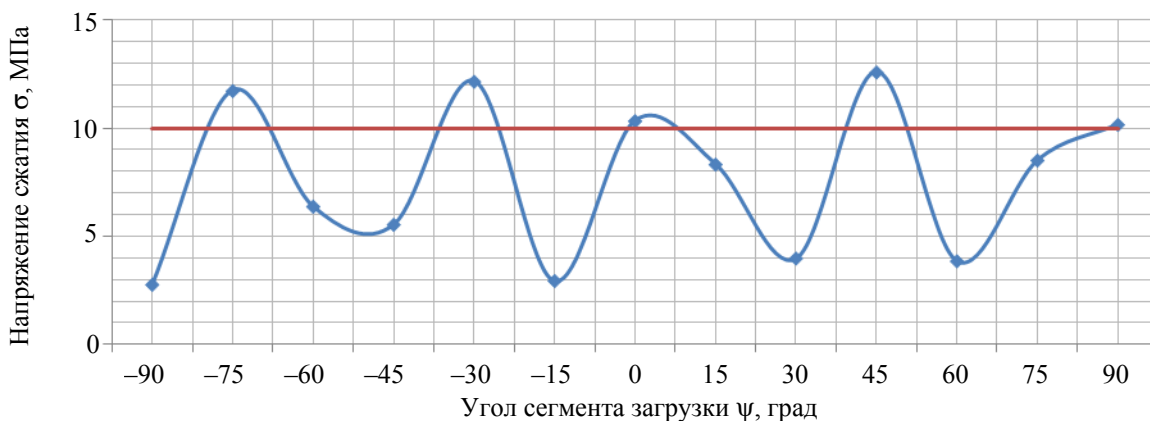
где $r_{ш}$ – радиус мелющего тела, м; ρ – плотность измельчаемого материала, кг/м³; r_i – текущий радиус, м; r_0 – нулевой радиус, м; ω – угловая скорость барабана, рад/с; ψ , φ – текущий угол и угол поворота водила соответственно, град.

Расчеты сжимающих напряжений проводились при фиксированном положении барабана с углом поворота водила $\varphi = 45^\circ$ (рис. 1). При этом определялось их значение по всему сегменту загрузки с интервалом $\psi = 15^\circ$. Результаты расчета, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что в пределах сегмента загрузки сжимающие напряжения изменяются циклически. Таким образом, даже в одном фиксированном положении процесс воздействия мелющих тел на материал не статичен. Естественно, в каждом новом положении силовое воздействие будет изменяться, и за счет этого обеспечится нестационарное динамическое разрушение материала. О том, что разрушение происходило бы даже при статическом приложении нагрузки, свидетельствует величина сжимающих напряжений (рис. 2), которая при угловой скорости барабана $\omega = 180$ рад/с в пределах всего сегмента загрузки превышает предел прочности гипсового камня на сжатие.

С уменьшением угловой скорости до 90 рад/с разрушение материала будет происходить только в отдельных местах сегмента, где отмечаются пиковые значения напряжений.



а



б

Рис. 2. Изменение сжимающих напряжений в сегменте загрузки:
а – $\omega = 180$ рад/с, $\varphi = 45^\circ$; б – $\omega = 90$ рад/с, $\varphi = 45^\circ$

Но с учетом динамизма процесса можно утверждать, что даже при такой угловой скорости материал будет разрушаться, хотя и менее эффективно. Этот факт, кстати, подтверждается экспериментальными данными [4].

Оценить ударное воздействие гораздо сложнее, чем раздавливающее. Здесь необходимо определить силу удара мелющего тела о частицу материала и площадь их контакта в момент удара. Силу удара можно определить через ударный импульс:

$$mv = F_y \tau, \quad (2)$$

где m – масса мелющего тела, кг; v – скорость тела в момент удара, м/с; τ – время разрушения, с.

Время деформации $\tau = 2L / c$, где L – характерный размер разрушаемой частицы, м; c – скорость звука в твердом теле, м/с.

Неизвестной остается скорость соударения. Скорость полета мелющего тела после отрыва можно определить, трансформировав разработанную и опробованную нами методику расчета высоты его падения [5].

Уравнения движения мелющего тела по криволинейной траектории имеют вид:

$$x = R(1+k)\sin\varphi_0 + r\sin\psi_0 + \omega kR(\cos\varphi_0 + \cos\psi_0)t; \quad (3)$$

$$y = -R(1+k)\cos\varphi_0 - r\cos\psi_0 + \omega kR(\sin\varphi_0 + \sin\psi_0)t - \frac{gt^2}{2}. \quad (4)$$

Совместное решение этих уравнений с уравнением окружности барабана позволяет определить координаты соприкосновения мелющего тела с ним и время полета:

$$t = \frac{x - R(1+k)\sin\varphi_0 + r\sin\psi_0}{\omega kR(\cos\varphi_0 + \cos\psi_0)}. \quad (5)$$

Продифференцировав уравнения (3) и (4), получим расчетные зависимости для определения составляющих скорости движения мелющего тела по криволинейной траектории:

$$x' = \omega kR(\cos\varphi_0 + \cos\psi_0); \quad (6)$$

$$y' = \omega kR(\sin\varphi_0 + \sin\psi_0) - gt. \quad (7)$$

Подставив в уравнения (6) и (7) значение времени падения, рассчитанное по формуле (5), определим составляющие x' и y' и полную скорость во время удара $v = \sqrt{(x')^2 + (y')^2}$.

Для упрощения примем, что измельчаемый материал в момент удара остается неподвижным и при соприкосновении мелющего тела с частицей реализуется прямой удар. Ситуация, конечно,

несколько идеализирована, но на начальной стадии исследований это вполне допустимо, и, главное, такое допущение дает возможность по уравнению (2) сразу рассчитать силу удара F_y .

Для определения площади контакта используем методику, основанную на теории Герца и опробованную Шариковым [6].

Площадь контакта предлагается рассчитывать по формуле

$$S = 2\pi R_2^2 - \pi R_2 \times \sqrt{4R_2^2 - R_2^2[(2R_1 - h)h] \frac{4R_1R_2 - 2R_1h + 4R_2^2 - 4R_2h + h^2}{R_2^2(R_1 + R_2 - h)^2}}, \quad (8)$$

где R_1 , R_2 – соответственно радиус шара и материала, м; h – глубина проникновения мелющего тела сферической формы в измельчаемый материал, м.

Значение h определялось исходя из выражения

$$h = \left(\frac{15m_1m_2(v_1 - v_2)^2 \sqrt{R_1 + R_2}}{16(m_1 + m_2)\sqrt{R_1R_2}} \right)^{2/5} \times \left(\frac{1 - \mu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \mu_2^2}{E_2} \right)^{2/5}, \quad (9)$$

где m_1 , m_2 – соответственно масса шара и измельчаемой частицы, кг; E_1 , E_2 – модуль Юнга мелющего тела и материала; μ_1 , μ_2 – коэффициенты Пуассона для шара и материала; v_1 , v_2 – скорости, с которыми двигаются соответственно шар и материал, м/с.

Еще одним проблемным вопросом является определение предела прочности материала при ударе, связь которого с пределом прочности на сжатие ($\sigma_y = 1,2\sigma_{сж}$) удалось установить косвенно из работ Черепанова [7].

Предложенный алгоритм расчета ударных напряжений был реализован для всех восьми положений размольного барабана (рис. 3).

Расчетные зависимости (рис. 3) показывают, что ударные напряжения значительно выше сжимающих и на несколько порядков превышают предел прочности материала при таком виде нагружения. Причем изменение угловой скорости от 180 до 90 рад/с не существенно влияет на величину напряжений. Интересным фактом является и то, что ударное разрушающее воздействие проявляется только в диапазоне углов поворота водила $\varphi = 90 - 270^\circ$. Объяснение этому кроется в относительном движении барабана и мелющих тел в остальных трех положениях $\varphi = 315^\circ; 0^\circ; 45^\circ$. Здесь барабан поднимается вверх и догоняет оторвавшееся и падающее мелющее тело.

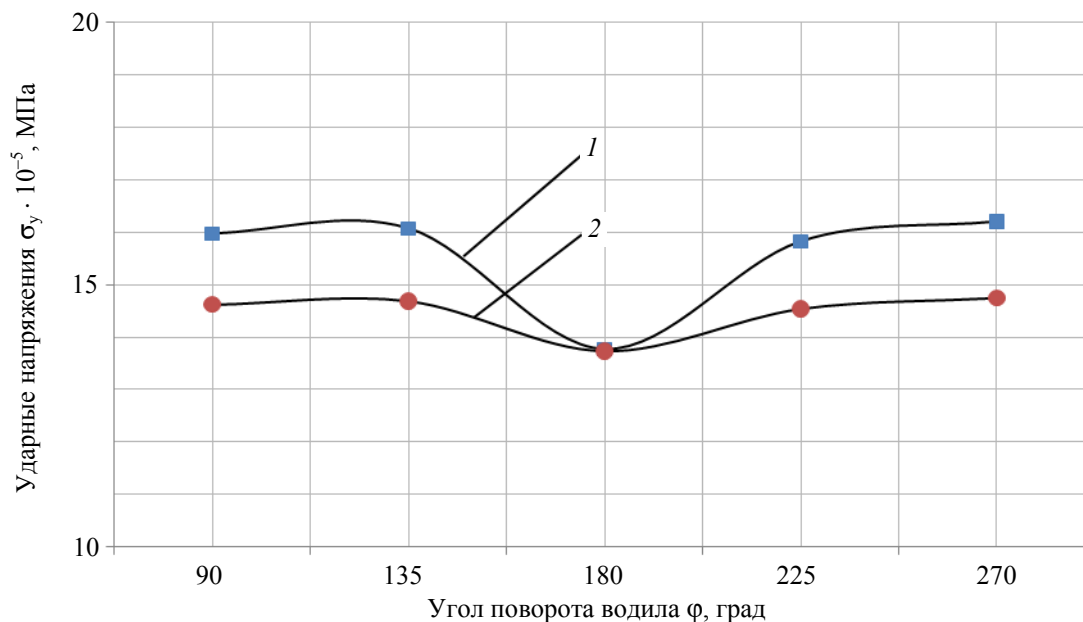


Рис. 3. Изменение ударных напряжений за один оборот водила: 1 – $\omega = 180$ рад/с; 2 – $\omega = 90$ рад/с

Эти рассуждения подтверждаются расчетными значениями высоты падения мелющих тел, представленными в работе [5]. Она приближается к нулевому значению. Некоторое снижение ударных напряжений при $\varphi = 180^\circ$ объясняется уменьшением воздействия на траекторию падения мелющего тела переносной инерционной силы, направленной горизонтально вдоль водила.

С определенными трудностями авторы столкнулись при определении истирающих напряжений. Процесс истирающего разрушения изучен слабо, нет его надежных и адекватных физических и математических моделей. Поэтому воспользуемся одной из них, предложенной ведущим специалистом по теории измельчения Ходаковым [8]. Она основана на аналогии процессов истирающего разрушения при шлифовании (рис. 4).

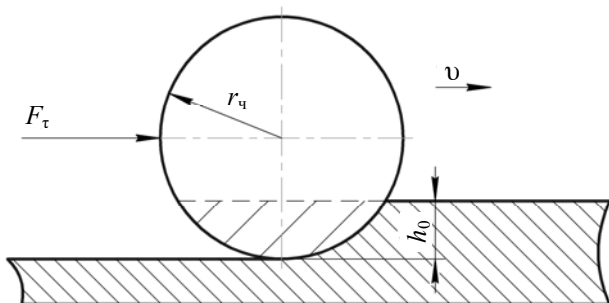


Рис. 4. Расчетная схема определения площади сегмента

Предположим, что мелющее тело за счет силы давления внедряется в материал на глубину h_0 и под действием тангенциального усилия F_τ срезает слой материала.

Тангенциальное усилие определим из условия скольжения мелющих тел в сегменте загрузки $F_\tau \geq fN$, где N – нормальная реакция связи; f – коэффициент трения скольжения. Нормальная реакция связи противоположно направлена и равна по модулю силе давления $|N| = |F_p|$, рассчитываемой по формуле (1).

Площадь контакта S_c мелющего тела с частицей материала при истирании является сегментом, ограниченным радиусом шара $r_ч$ и глубиной его проникновения h_0 в материал (рис. 4), и рассчитывается по формуле

$$S_c = \frac{1}{2(r_ч l - c(r_ч - h_0))}, \quad (10)$$

где

$$c = 2\sqrt{h_0(2r_ч - h_0)}, \quad (11)$$

$$l = 0,01745r_ч \alpha, \quad (12)$$

здесь α – угол, в который заключен искомый сегмент, град.

Глубина проникновения мелющего тела в частицу материала h_0 согласно с теорией Герца определялась из уравнения

$$h_0 = \left[\frac{3N(1-\mu^2)}{4E} \right]^{2/3} r_0^{-1/3}, \quad (13)$$

где μ – коэффициент Пуассона; E – модуль упругости измельчаемого материала, МПа.

Предел прочности при срезе согласно модели Прандтля [8] $\tau_{ср} = \sigma_\tau / 2$, где σ_τ – предел текучести, составляющий 0,65 от предела прочности на сжатие.

Результаты расчета истирающих напряжений в тех же самых восьми положениях барабана, что и ударные, представлены на рис. 5.

Здесь можно отметить несколько особенностей.

Во-первых, истирающие напряжения соизмеримы с ударными и значительно выше сжимающих, а также предела прочности на срез. Во-вторых, при меньшей угловой скорости $\omega = 90$ рад/с истирающие напряжения имеют большие значения и характеризуются явным экстремумом при $\varphi = 180^\circ$.

Этот факт скорее всего обусловлен более высокой подвижностью скользящих мелющих тел (скоростью скольжения) из-за уменьшения силы давления. Пиковое значение напряжения проявляется в тот момент, когда переносная инерционная сила максимально способствует повышению этой подвижности. При значительном увеличении угловой скорости барабана (до 180 рад/с) скольжение мелющих тел уменьшается. Зона с таким движением постепенно трансформируется в безотрывную. Поэтому истирающие напряжения уменьшаются и стабилизируются по величине.

Полученные результаты можно считать первым шагом в изучении разрушающего воздействия мелющих тел в планетарной мельнице. Они требуют детального анализа, дополнительных расчетов, экспериментальной проверки.

Пока нельзя делать скорополительных выводов о преимуществах какого-то способа воздействия с точки зрения эффективности измельчения. Несмотря на то, что сжимающие напряжения значительно ниже ударных и истирающих, цикличность их изменения существенно выше. Кроме того, площадь зоны безотрывного движения намного превышает две другие.

Поэтому для адекватной оценки каждого из способов необходимо развивать исследования в направлении совершенствования физической и математической моделей разрушения материалов в планетарной мельнице. Важным является и определение пределов прочности измельчаемых материалов при различных способах нагружения. Весь этот комплекс работ предстоит решить в будущем.

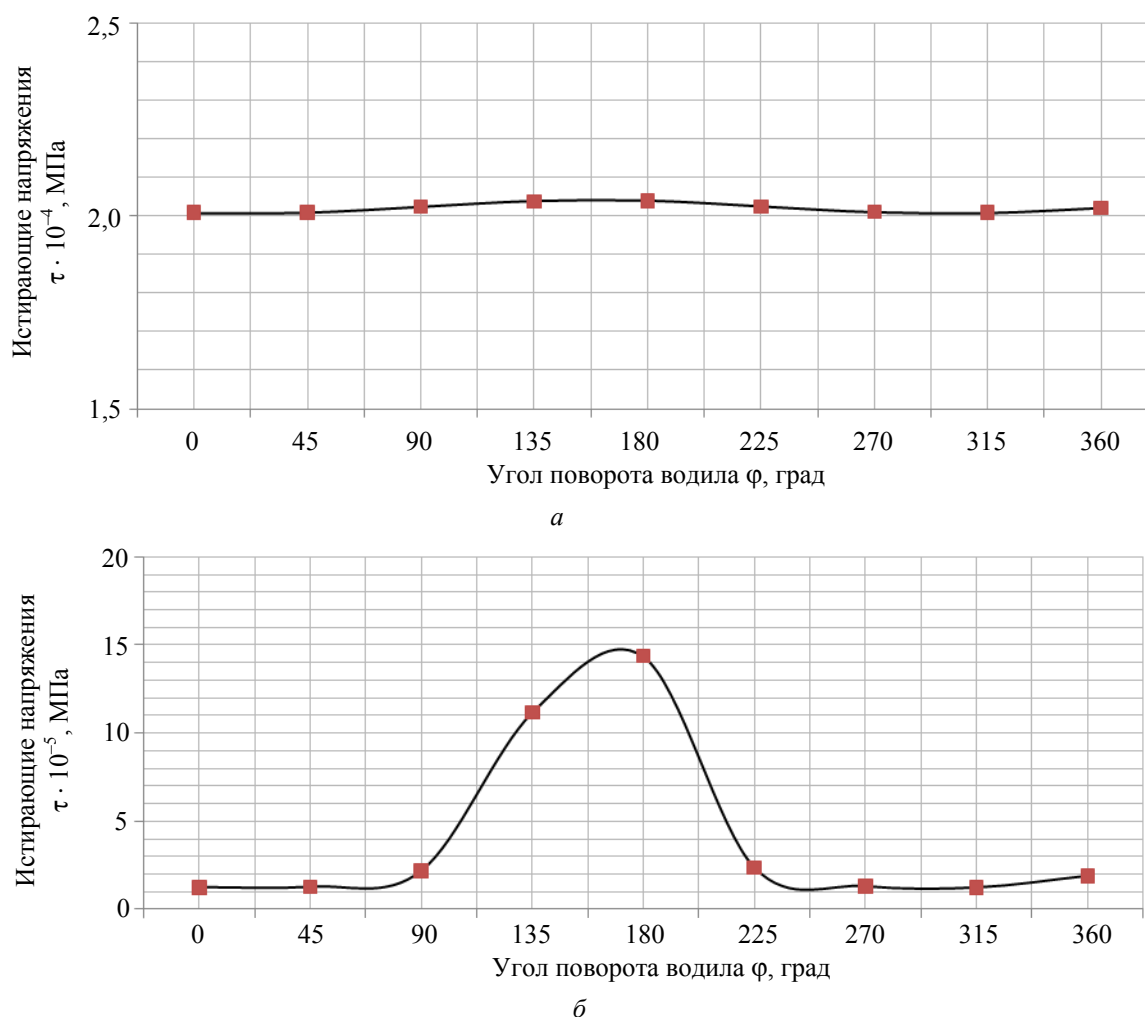


Рис. 5. Изменение истирающих напряжений за один оборот водила:
 $a - \omega = 180$ рад/с; $b - \omega = 90$ рад/с

Заключение. В представленной работе сделана попытка увязать механику движения мелющих тел с их разрушающим воздействием на измельчаемый материал. Предложена методика и алгоритм расчета разрушающих напряжений при раздавливающем, ударном и истирающем воздействиях. Показано, что при всех видах нагружения разрушающие напряжения превышают предел прочности материала.

Работу можно считать начальным этапом в новом направлении исследования планетарной мельницы. Она имеет хорошие перспективы как в научном, так и в практическом плане.

Литература

1. Вайтехович, П. Е. Интенсификация и моделирование процессов диспергирования в поле инерционных сил / П. Е. Вайтехович. – Минск: БГТУ, 2008. – 220 с.
2. Ким, Б. Г. Определение положения помольной среды в планетарной мельнице при каскадном режиме / Б. Г. Ким // Изв. вузов. Горный журнал. – 1976. – № 1. – С. 149–153.
3. Вайтехович, П. Е. Анализ моделей относительного движения мелющих тел в планетарной мельнице / П. Е. Вайтехович, Д. В. Семенов, Г. М. Хвесько // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 167–171.
4. Семенов, Д. В. Эффективность процесса помола в планетарных мельницах с горизонтальным расположением барабанов при водопадном режиме / Д. В. Семенов, П. Е. Вайтехович, Д. В. Юхневич // Научни дни – 2008. Технология: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф., София, 1–15 апр. 2008 г. / ООД «БялГРАД-БГ»; редкол.: М. Т. Петков [и др.]. – София, 2008. – Т. 16. – С. 59–63.
5. Хвесько, Г. М. Методика определения высоты и времени падения мелющего тела в планетарной мельнице с внешней обкаткой барабанов / Г. М. Хвесько, П. Е. Вайтехович, Д. В. Семенов // Новината за напреднали наука – 2012: материалы VIII Междунар. науч.-практ. конф., София, 17–25 мая 2012 г. / ООД «БялГРАД-БГ»; редкол.: М. Т. Петков [и др.]. – София, 2012. – Т. 25. – С. 36–38.
6. Шарапов, Р. Р. Научные основы создания технологических систем помола цемента на основе шаровых мельниц замкнутого цикла: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.02.13 / Р. Р. Шарапов; Белгород. гос. технол. ун-т. – 2009. – 38 с.
7. Черепанов, Г. П. Механика хрупкого разрушения / Г. П. Черепанов. – М.: Наука, 1974. – 640 с.
8. Ходаков, Г. С. Механизм абразивного шлифования стекла / Г. С. Ходаков // Оптико-механическая пром-сть. – 1985. – № 5. – С. 31–36.

Поступила 25.02.2013

УДК 66.065

А. М. Волк, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
А. И. Вилькоцкий, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
С. В. Ярмолик, ассистент (БГТУ)

ПЛЕНОЧНОЕ ДВИЖЕНИЕ ЖИДКОСТИ НА ПРОНИЦАЕМОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Теоретически исследовано пленочное движение жидкой фазы на поверхности проницаемого цилиндра под воздействием массовых сил поля тяжести и закрученного газового потока. Впервые получены дифференциальные уравнения движения, найдены точные решения для составляющих скорости при условии прилипания пленки на поверхности проницаемого цилиндра и равенстве касательных напряжений на границе раздела фаз, определены толщина пленки и ее давление на цилиндрическую поверхность. Проанализировано влияния оттока жидкой фазы на гидродинамику пленочного течения. Полученная математическая модель позволяет учитывать гидродинамику пленки при исследовании процессов фильтрации, сепарации и теплообмена.

A theoretical study film movement of the liquid phase on the surface of a permeable cylinder under the influence of the mass forces of gravity and the swirling gas flow. For the first time, the differential equations of motion, we find the exact solutions for the velocity components provided adhesion film on the surface of permeable cylinder and equality of shear stresses at the interface, to determine the thickness of the film and its pressure on the cylindrical surface. Analyzed the impact of the outflow of the liquid phase on the hydrodynamics of film flow. The resulting mathematical model to take into account in the study of the hydrodynamics of the film during the filtration, separation and heat exchange.

Введение. Анализ способов взаимодействия газожидкостных потоков в процессах разделения фаз показывает, что перспективным является способ с использованием закрученных потоков, который позволяет значительно повысить эффективность при разделении фаз и в теплообменных процессах.

Гидродинамика пленочного течения на проницаемых поверхностях имеет существенное значение для процессов фильтрации суспензий, отвода жидкой фазы в процессе сепарации газожидкостных потоков, при массообмене [1]. Отсос используется так же для управления пограничным слоем и влияния на устойчивость ламинарного режима движения [2, 3].

Следует отметить, что расчет параметров, влияющих на эффективность устройств с пленочным движением жидкости в режимах прямотока или противотока в сочетании с закрученным потоком газа до настоящего времени базируется в основном на экспериментальных данных.

Математическое моделирование исследуемых процессов позволяет определить оптимальные режимы, соотношение между геометрическими параметрами цилиндрических элементов конструкции и нагрузками по фазам.

Основная часть. Рассмотрим установившееся осесимметричное течение вязкой несжимаемой жидкости по внутренней стенке проницаемого цилиндра под воздействием закрученного газового потока (рисунок). Ось z цилиндрической системы координат направим вниз по оси цилиндров.

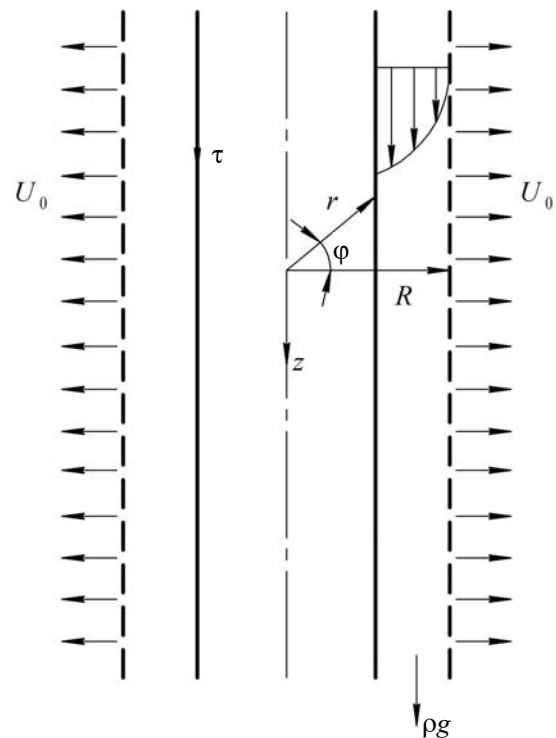


Схема двухфазного пленочного течения на проницаемой поверхности

В силу осесимметричности $\frac{\partial U}{\partial \phi} \equiv 0$. Запишем уравнения Навье – Стокса для составляющих скорости и неразрывности [4]:

$$\rho \left(U_r \frac{\partial U_z}{\partial r} + U \frac{\partial U_z}{\partial z} \right) =$$

$$= \rho g_z - \frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 U_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 U_z}{\partial z^2} \right); \quad (1)$$

$$\rho \left(U_r \frac{\partial U_\varphi}{\partial r} + \frac{U_\varphi U_r}{r} \right) =$$

$$= \rho g_\varphi + \mu \left(\frac{\partial^2 U_\varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U_\varphi}{\partial r} - \frac{U_\varphi}{r^2} \right); \quad (2)$$

$$\rho \left(U_r \frac{\partial U_r}{\partial r} - \frac{U_\varphi^2}{r} \right) =$$

$$= \rho g_r - \frac{\partial P}{\partial r} + \mu \left(\frac{\partial^2 U_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U_r}{\partial r} - \frac{U_r}{r^2} \right); \quad (3)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r U_r) + \frac{\partial U_z}{\partial z} = 0. \quad (4)$$

Скорость оттока жидкой фазы U_0 на некотором элементарном цилиндре длиной Δz будем считать постоянной. Объемный расход несжимаемой жидкости через цилиндрические поверхности равной длины будет одинаков: $2\pi r U_r \Delta z = 2\pi R U_0 \Delta z$. Отсюда находим радиальную скорость в пленке жидкости $U_r = \frac{U_0 R}{r}$. Тогда из уравнения неразрывности

получим $\frac{\partial U_z}{\partial z} = 0$ и $U_z = U_z(r)$. Принимаем

$$\psi = \frac{\partial P}{\partial z} = \text{const.}$$

Уравнения (1)–(4) преобразовываются к виду:

$$\frac{d^2 U_z}{dr^2} - \frac{1}{r} \left(\frac{U_0 R}{v} - 1 \right) \frac{dU_z}{dr} = - \frac{\rho g - \psi}{\mu};$$

$$\frac{d^2 U_\varphi}{dr^2} - \frac{1}{r} \left(\frac{U_0 R}{v} - 1 \right) \frac{dU_\varphi}{dr} - \frac{1}{r^2} \left(\frac{U_0 R}{v} + 1 \right) U_\varphi = 0;$$

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \rho \left(\frac{U_\varphi^2}{r} + \frac{U_0^2 R^2}{r^3} \right).$$

В результате получаем систему обыкновенных дифференциальных уравнений. Это означает, что решение $U = U(r)$ будет автомодельным. Выполним переход к безразмерной координате $\tilde{r} = r/R$, обозначим $\alpha = \frac{U_0 R}{v}$ и получим:

$$\frac{d^2 U_z}{d\tilde{r}^2} - \frac{(\alpha - 1)}{\tilde{r}} \frac{dU_z}{d\tilde{r}} = - \frac{\rho g - \psi}{\mu} R^2; \quad (5)$$

$$\frac{d^2 U_\varphi}{d\tilde{r}^2} - \frac{(\alpha - 1)}{\tilde{r}} \frac{dU_\varphi}{d\tilde{r}} - \frac{(\alpha + 1)}{\tilde{r}^2} U_\varphi = 0; \quad (6)$$

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \rho \left(\frac{U_\varphi^2}{r} + \frac{U_0^2 R^2}{r^3} \right). \quad (7)$$

Для граничных условий используем значения составляющих скорости жидкости на цилиндрической поверхности и компонентов тензора касательных напряжений

$$\tau_z = -\mu \frac{\partial U_z}{\partial r}; \quad \tau_\varphi = -\mu \left(\frac{\partial U_\varphi}{\partial r} - \frac{U_\varphi}{r} \right) \quad (8)$$

на границе раздела фаз.

Частные решения уравнений (5)–(7) ищем в виде r^k и получаем общие решения:

$$U_z = c_1 + c_2 \tilde{r}^\alpha + \frac{\rho g - \psi}{2\mu(\alpha - 1)} \tilde{r}^2; \quad (9)$$

$$U_\varphi = \frac{c_3}{\tilde{r}} + c_4 \tilde{r}^{\alpha+1}. \quad (10)$$

За граничные условия принимаем условие прилипания на стенке и равенство касательных напряжений на границе раздела фаз:

$$U_z|_{\tilde{r}=1} = U_\varphi|_{\tilde{r}=1} = 0; \quad \tau_z = -\frac{\mu}{R} \frac{dU_z}{d\tilde{r}} \Big|_{\tilde{r}=1-\delta}; \quad (11)$$

$$\tau_\varphi = -\mu \left(\frac{\partial U_\varphi}{R \partial \tilde{r}} - \frac{U_\varphi}{R \tilde{r}} \right) \Big|_{\tilde{r}=1-\delta}. \quad (12)$$

Из условия равновесия сил, действующих на газовый поток:

$$\pi(R - \delta)^2 \Delta P = 2\pi(R - \delta) \tau_z l,$$

получим

$$\psi = \frac{\Delta P}{l} = \frac{2\tau_z'}{R(1-\delta)} = - \frac{2\tau_z}{R(1-\delta)}.$$

Учитывая граничные условия (11)–(12), получаем распределение скорости в пленке жидкости:

$$U_z = \left[\frac{\tau_z R}{\mu(\alpha - 2)(1-\delta)^{\alpha-1}} + \frac{\rho g R^2}{\mu\alpha(\alpha - 2)(1-\delta)^{\alpha-2}} \right] \times$$

$$\times (1 - \tilde{r}^\alpha) - \left[\frac{\rho g R^2}{2\mu\alpha(\alpha - 2)} + \frac{\tau_z R}{\mu(\alpha - 2)(1-\delta)} \right] (1 - \tilde{r}^2); \quad (13)$$

$$U_\varphi = \frac{R\tau_\varphi (1-\delta)^2}{\mu\alpha(1-\delta)^{\alpha+2} + 2\mu} \left(\frac{1}{\tilde{r}} - \tilde{r}^{\alpha+1} \right). \quad (14)$$

Интегрированием полученных зависимостей (13)–(14) находим объемный расход жидкой фазы на единицу периметра, среднее значение тангенциальной составляющей скорости пленки и перепад давления в радиальном направлении:

$$q = R \int_{1-\delta}^1 U_z \tilde{r} d\tilde{r}; \quad (15)$$

$$\bar{U}_\varphi = \frac{1}{\delta} \int_{1-\delta}^1 U_\varphi d\tilde{r}; \quad (16)$$

$$\Delta P_r = \rho \int_{1-\delta}^1 \left(\frac{U_\varphi^2}{r} + \frac{U_0^2 R^2}{r^3} \right) d\tilde{r}. \quad (17)$$

Разложение зависимости (15) в ряд до четвертой степени включительно имеет вид

$$q = \frac{\tau_z \delta^2}{\mu} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{3} \frac{U_0 \delta}{\nu} + \frac{1}{8} \left(\frac{U_0^2 \delta^2}{\nu^2} + \frac{\delta^2}{R^2} \right) + \dots \right] + \frac{\rho g \delta^3}{\mu} \left[\frac{1}{3} + \frac{1}{24} \left(3 \frac{U_0 \delta}{\nu} - 8 \frac{\delta}{R} \right) + \dots \right]. \quad (18)$$

Данное разложение показывает, что изменение гидродинамических характеристик вследствие оттока жидкой фазы происходит, когда безразмерный комплекс Рейнольдса $\frac{U_0 \delta}{\nu}$ соизмерим с единицей.

Изменение данного объемного расхода по длине описывается уравнением

$$\frac{dq}{dz} = -U_0. \quad (19)$$

Данное разложение показывает, что изменение гидродинамических характеристик вследствие оттока жидкой фазы происходит, когда безразмерный комплекс Рейнольдса $\frac{U_0 \delta}{\nu}$ соизмерим с единицей.

Заключение. Разработана математическая модель для определения гидродинамических характеристик пленочного течения под воздействием закрученного газового потока с учетом

оттока жидкой фазы. Данная модель позволяет учитывать гидродинамику пленки при исследовании процессов фильтрования, сепарации и теплообмена.

Впервые выполнены теоретические исследования, позволяющие обосновать способ газопленочного проточного фильтрования, разработать методику расчета разделения многофазных потоков в полях массовых сил, эффективной сепарации газожидкостных потоков с удалением жидкой фазы и процессов массообмена.

Обозначения. c_1, c_2, c_3, c_4 – постоянные коэффициенты; g – ускорение свободного падения, м/с²; l – длина проницаемого цилиндрического элемента, м; P – давление, Па; ΔP – перепад давления, Па/м; q – удельный объемный расход жидкой фазы, м³/(м·с); r – расстояние в радиальном направлении в цилиндрической системе координат, м; R – радиус проницаемого цилиндрического элемента, м; $\tilde{r} = r/R$ – безразмерная радиальная координата; U_z, U_φ, U_r – осевая, тангенциальная и радиальная составляющие скорости жидкости соответственно, м/с; U_0 – скорость оттока жидкости через проницаемую поверхность, м/с; ν – коэффициент кинематической вязкости, м²/с; z – осевая координата цилиндрической системы координат, м; α – коэффициент; μ ; δ – толщина пленки жидкости, м; $\tilde{\delta} = \delta/R$ – безразмерная толщина пленки жидкости; μ – коэффициент динамической вязкости, Н·с/м²; $\pi = 3,14159\dots$; ρ – плотность, кг/м³; τ – касательные напряжения, Н/м²; φ – угол в цилиндрической системе координат; ψ – перепад давления, Па/м.

Литература

1. Гельперин, Н. И. Основные процессы и аппараты химической технологии: в 2 кн. / Н. И. Гельперин. – М.: Химия, 1981. – Кн. 1. – 384 с.
2. Идельчик, И. Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям / И. Е. Идельчик. – М.: Машиностроение, 1975. – 560 с.
3. Шлихтинг, Г. Теория пограничного слоя / Г. Шлихтинг. – М.: Наука, 1969. – 742 с.
4. Лойцянский, Л. Г. Механика жидкости и газа / Л. Г. Лойцянский. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1987. – 840 с.

Поступила 03.03.2013

РЕФЕРАТЫ

УДК 66.097.3

Жарский И. М., Курило И. И., Бычек И. В., Крышилович Е. В. **Выделение ванадийсодержащих продуктов из шламов теплоэлектростанций** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорганических соединений. – С. 3–8.

Потенциальным источником вторичного ванадийсодержащего сырья в Республике Беларусь являются ванадийсодержащие шламы, образующиеся при сгорании мазута в котельных установках электростанций. Концентрация в них ванадия в десятки раз превышает его содержание в традиционном рудном сырье. Установлено суммарное количество ванадийсодержащих шламов на территории Республики Беларусь на начало 2012 г. Разработаны способы выделения ванадийсодержащих компонентов из ванадийсодержащих шламов ТЭС с использованием гидрометаллургического и комбинированного метода, включающего электрохимическую стадию. Изучено влияние способов выделения соединений ванадия из шламов ТЭС на их состав и степень извлечения.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 4 назв.

УДК 621.357.7

Жарский И. М., Курило И. И., Осирко О. В. **Сольвотермический синтез ортованадата висмута и исследование его свойств как пигмента для лакокрасочной промышленности** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорганических соединений. – С. 9–11.

Предложена методика сольвотермического синтеза ортованадата висмута. Определены физико-химические свойства полученного образца: маслосмеккость I и II рода, pH водной вытяжки, размер частиц, плотность. Проведены электрохимические исследования его ингибирующих свойств по отношению к стальной подложке. Установлено, что полученный ортованадат висмута может быть использован в лакокрасочной промышленности в качестве замены свинецсодержащих и хроматных пигментов желтого цвета.

Ил. 4. Библиогр. – 4 назв.

УДК 544.654.2

Богомазова Н. В., Филь Е. И., Жарский И. М. **Электроосаждение никелевых и кобальтовых сплавов в присутствии органических лигандов** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорганических соединений. – С. 12–15.

Исследованы процессы электроосаждения многокомпонентных сплавов на основе никеля и/или кобальта с включением неметаллических компонентов из сложных электролитов, содержащих лимонную или яблочную кислоту. Подтверждено, что снижение стойкости образующихся комплексов осаждающихся металлов приводит к увеличению выхода по току металлических компонентов. Использование малатных комплексных электролитов позволяет подавить проявление эффекта аномального соосаждения никеля и кобальта в сплав. Электроосаждение никелевых или кобальтовых сплавов из цитратных электролитов сопровождается сверхстехиометричным соосаждением неметаллических компонентов, в частности фосфора.

Табл. 4. Ил. 3. Библиогр. – 5 назв.

УДК 549.5:54–165:536.21:536.413:537.31/.32

Башкиров Л. А., Болвако А. К., Дудчик Г. П., Крисько Л. Я. **Синтез твердых растворов $\text{Vi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ методом твердофазных реакций с использованием прекурсоров ViFeO_3 и PrCoO_3** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорганических соединений. – С. 16–20.

Представлены результаты исследования температурно-временных режимов синтеза методом твердофазных реакций твердых растворов системы $\text{ViFeO}_3 - \text{PrCoO}_3$ с использованием прекурсоров – феррита висмута ViFeO_3 и кобальтита празеодима PrCoO_3 . Определены параметры кристаллической решетки твердых растворов состава $\text{Vi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 1$). Предложены возможные механизмы образования твердых растворов из прекурсоров.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 8 назв.

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

Мацукевич И. В., Клындюк А. И., Колосовская О. Ю. **Особенности процессов, протекающих при получении керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, и ее свойства** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорганических соединений. – С. 21–28.

При помощи колориметрии, турбидиметрии, термогравиметрии, дифференциального термического анализа и рентгенофазового анализа изучены процессы, протекающие при синтезе керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ различными методами. Исследованы кристаллическая структура и микроструктура, тепловое расширение, электро-

проводность и термо-ЭДС образцов, рассчитаны значения их фактора мощности. Показано, что наличие рас-творной стадии позволяет получить более плотную и мелкозернистую керамику, характеризующуюся более высокими значениями электропроводности и фактора мощности.

Табл. 2. Ил. 6. Библиогр. – 10 назв.

УДК 54–31:54–165: 537.31/32:536.413

Клындюк А. И., Чижова Е. А. **Структура и свойства твердых растворов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln', Ln'' – РЗЭ)** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 29–32.

Твердофазным методом получены керамические образцы твердых растворов слоистых феррокупратов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln', Ln'' – La, Pr, Sm, Gd, Yb), изучены их кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Установлено, что оксиды $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ являются полупроводниками *p*-типа. Показано, что структурные характеристики, кислородная нестехиометрия, температурный коэффициент линейного расширения и энергия активации электропроводности слоистых феррокупратов определяются размерами, а значения электропроводности и термо-ЭДС – электронной конфигурацией входящих в их состав катионов РЗЭ.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 11 назв.

УДК 537.622

Затюпо А. А., Башкиров Л. А., Петров Г. С., Лобановский Л. С., Труханов С. В., Галяс А. И. **Магнитные свойства твердых растворов системы BiFeO_3 – SmCoO_3** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 33–37.

Твердофазным методом синтезированы твердые растворы системы BiFeO_3 – SmCoO_3 . Установлены закономерности влияния изовалентного замещения ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} в BiFeO_3 ионами Sm^{3+} , Co^{3+} на кристаллическую структуру и магнитные свойства образующихся твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Показано, что замещение 3–25% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} в BiFeO_3 ионами Sm^{3+} , Co^{3+} приводит к постепенному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного упорядочения. При этом замещение до 10% ионов Sm^{3+} и Co^{3+} в SmCoO_3 ионами Bi^{3+} и Fe^{3+} способствует стабилизации ионов Co^{3+} в диамагнитном состоянии.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 9 назв.

УДК 54-31+536.413+537.31/32+666.654

Красуцкая Н. С., Чижова Е. А., Бусель Т. С., Клындюк А. И. **Термоэлектрические свойства керамики $(\text{Na}, \text{M})_x\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$)** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 38–42.

Синтезирована керамика $(\text{Na}, \text{M})_x\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$; $x = 0,55; 0,89$), изучены ее фазовый состав, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Полученные материалы являются многофазными и состоят из кобальтита натрия ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$), Co_3O_4 и кобальтитов других щелочных металлов (LiCoO_2 , KCoO_2 , Cs_2CoO_3). Температурные зависимости электропроводности образцов $(\text{Na}, \text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) и $(\text{Na}, \text{M})_{0,89}\text{CoO}_2$ имели полупроводниковый, а $(\text{Na}, \text{Li})_{0,55}\text{CoO}_2$ – металлический характер. Изученные материалы являются проводниками *p*-типа, значения термо-ЭДС и фактора мощности (*P*) которых увеличивались с ростом температуры, а величина температурного коэффициента линейного расширения варьируется в пределах $(11,1\text{--}14,9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Введение в керамику $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ оксидов лития или калия повышает ее фактор мощности; так, для состава $\text{Na}_{0,28}\text{K}_{0,27}\text{CoO}_2$ $P_{1100} = 361 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, что на 85% больше, чем для $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 11 назв.

УДК 537.621.4+546.736.442.6+54.16

Кандидатова И. Н., Башкиров Л. А., Галяс А. И., Лобановский Л. С., Труханов С. В. **Кристаллическая структура и магнитные свойства твердых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$)** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 43–48.

Керамическим методом получены твердые растворы $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{ScO}_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$, изучена их кристаллическая структура и магнитные свойства. Установлено образование ряда твердых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{ScO}_3$ ($0,0 < x \leq 1,0$), $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($0,2 \leq x \leq 1,0$) и $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$ ($0,5 \leq x \leq 1,0$) со структурой орторомбически искаженного перовскита. Обнаружено, что эффективный магнитный момент ионов гадолиния Gd^{3+} ($\mu_{\text{эф. Gd}^{3+}}$) для твердых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{ScO}_3$ с $x = 0,10; 0,50$ равен 7,76 μ_{B} ; 7,61 μ_{B} соответственно, что несколько меньше теоретического значения $\mu_{\text{эф. теор. Gd}^{3+}} = 7,94 \mu_{\text{B}}$, а при $x = 0,75; 0,90$ он практически равен теоретическому значению. Для твердых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$ с $x = 0,8; 0,9$ $\mu_{\text{эф. Gd}^{3+}}$ равен 7,90 μ_{B} ; 7,99 μ_{B} соответственно, что близко к теоретическому. Для твердых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эф. Gd}^{3+}}$ изменяется без определенной закономерности в интервале (6,91–7,54) μ_{B} , что ниже теоретического значения $\mu_{\text{эф. теор. Gd}^{3+}}$.

Табл. 6. Ил. 4. Библиогр. – 21 назв.

УДК 541.124+546.431

Цзэ У, Башкиров Л. А., Труханов С. В., Лобановский Л. С., Галяс А. И. **Кристаллическая структура, магнитные, электрические свойства и тепловое расширение ферритов системы $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($x = 0-0,5$)** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 49–54.

Получены образцы высококоэрцитивных ферритов $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($x = 0-0,5$) со структурой магнетоплюмбита, определена зависимость параметров кристаллической ячейки a и c от величины x . Установлено, что образцы $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ были однофазными до $x = 0,2$, а при $x \geq 0,3$ содержали также фазу $\alpha-Fe_2O_3$, количество которой постепенно увеличивалось при повышении x до 0,5, а в образцах с $x = 0,4$ и 0,5 в небольшом количестве присутствовали фазы $ZnFe_2O_4$ и $SmFeO_3$. Изучены магнитные, электрические свойства и тепловое расширение этих ферритов при 5 и 300 К, определены величины удельной намагниченности насыщения (σ_s) и коэрцитивной силы (σH_c). Установлено, что твердый раствор $Sr_{0,9}Sm_{0,1}Fe_{11,9}Zn_{0,1}O_{19}$ при 300 К имеет σ_s и σH_c на 0,4 и 9,7% соответственно больше, чем для базового феррита $SrFe_{12}O_{19}$.

Табл. 4. Ил. 7. Библиогр. – 7 назв.

УДК 628.162

Романовский В. И., Гуринович А. Д., Чайка Ю. Н., Вавженюк П. **Дезинфекция озонном водозаборных скважин и трубопроводов систем питьевого водоснабжения** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 55–60.

В статье на основании анализа информации и лабораторных исследований предложены технологии дезинфекции водозаборных скважин и трубопроводов систем питьевого водоснабжения с использованием озона. Приведены сведения, подтверждающие значительную эффективность предлагаемых методов в сравнении с существующими. Отмечена их экономическая эффективность и экологическая безопасность.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 6 назв.

УДК 504.064.47:621.357.7

Марцуль В. Н., Залыгина О. С., Лихачева А. В., Романовский В. И. **Очистка сточных вод гальванических цехов предприятий Республики Беларусь** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 61–66.

В работе представлены общие сведения о гальваническом производстве в Республике Беларусь, рассмотрены используемые в данном производстве системы водоснабжения, а также требования к качеству воды для гальванического производства. На основании проведенного анализа очистных сооружений гальванических цехов (участков) предприятий Республики Беларусь установлено, что в качестве основных методов очистки сточных вод применяются электрокоагуляция, реагентная очистка, в том числе с использованием ферроферригидрозоля, и гальванокоагуляция. Выявлены основные недостатки существующих систем очистки и даны общие рекомендации по повышению эффективности их функционирования.

Табл. 6. Библиогр. – 7 назв.

УДК 628.16

Дормешкин О. Б., Воробьев А. Д., Чередниченко Д. В. **Метод оценки эффективности действия реагентов-ингибиторов накипеобразования** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 67–70.

Проведены исследования эффективности действия реагентов-ингибиторов различного состава с использованием лабораторной установки, моделирующей охлаждающие водооборотные циклы в динамических условиях. Смоделированы условия водооборотных циклов двух промышленных предприятий. Определены значения молекулярной массы карбоксилсодержащих поликислот, а также дозировки ингибиторов, являющиеся оптимальными для указанных систем.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 3 назв.

УДК 661.833

Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Черчес Г. Х. **Влияние видов фосфатного сырья на технологический процесс производства экстракционной фосфорной кислоты и комплексных удобрений** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 71–76.

Проведены исследования по определению фазового состава альтернативных источников фосфатного сырья, применяемых для производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) и фосфорных удобрений, в качестве которых рассматривались апатитовые концентраты Кировского и Ковдорского месторождений, североафриканские фосфориты Алжира, Марокко и Туниса, ближневосточные фосфориты Иордании и Сирии. На основании балансов по катионам и анионам с учетом их заряда рассчитан возможный вещественный состав исследуемых природных фосфатов. Выполнен сравнительный анализ технологических показателей производства ЭФК при переходе на альтернативные виды фосфатного сырья.

Табл. 5. Библиогр. – 3 назв.

УДК 667.628.117

Ещенко Л. С., Малицкая Л. Ю., Жук Г. М. **Влияние газовой среды на состав и свойства продуктов термообработки гальваношламов** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 77–80.

Изучены процесс и состав продуктов термообработки гальваношламов, отличающихся качественным и количественным составом хромофоропределяющих компонентов, в зависимости от условий термообработки. Установлено, что при термообработке гальванических шламов в зависимости от содержания кислорода в газовой среде и хромофоропределяющих соединений возможно образование ряда фаз переменного состава в виде твердых растворов кислорода в различных модификациях оксида железа – магнетит Fe_3O_4 , маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Показано, что на стадии термообработки шламов кристаллические структуры твердых тел со строго определенным расположением атомов сохраняют стехиометрию лишь при определенном парциальном давлении кислорода, которое является функцией температуры. Образование ферритных продуктов определяет цвет пигмента-наполнителя и содержание водорастворимых веществ.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 6 назв.

УДК 66.012–52.063

Пинаев Г. Ф. **Совершенствование системы эксергий химических элементов** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 81–85.

При разработке новых термодинамически корректных систем стандартных эксергий химических элементов необходимо учитывать взаимную неравновесность важнейших компонентов окружающей среды – кислорода и азота в атмосфере и воды в океане, обладающих термодинамической вероятностью химического взаимодействия по реакции секвестрации азота кислородом и океанической водой с образованием азотной кислоты или нитрат-иона в соответствии со следующим стехиометрическим уравнением: $1,25(\text{O}_2)_g + 0,5(\text{N}_2)_g + 0,5\{\text{H}_2\text{O}\}_{\text{aq}} \leftrightarrow \{\text{H}^+\}_{\text{aq}} + \{\text{NO}_3^-\}_{\text{aq}}$. Рассчитаны равновесные содержания O_2 и N_2 в атмосфере и концентрация иона NO_3^- в океанической воде, а также стандартные молярные эксергии O_2 и N_2 , предназначенные для совершенствования систем стандартных эксергий химических элементов.

Библиогр. – 16 назв.

УДК 546.62+661.183.82

Махрова Е. В., Ещенко Л. С. **Особенности процесса получения гидратированных оксидов алюминия со слоистой структурой** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 86–89.

Установлено влияние условий получения гидратированного оксида алюминия на его химический и фазовый состав, а именно значение pH реакционной среды. Определены значения pH реакционной среды, при которых возможно образование тригидроксидов и оксигидроксидов алюминия с различными кристаллическими структурами. Отмечены особенности формирования кристаллической структуры гидратированных оксидов алюминия по механизму «ориентированного наращивания».

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 8 назв.

УДК 546.185:[544.77.022.822+544.77.022.823]

Сумич А. И., Ещенко Л. С. **Состав фосфатов, образующихся при взаимодействии жидкого стекла с растворами ортофосфорной кислоты** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 90–93.

В работе исследован химический и фазовый состав продуктов, образующихся при взаимодействии жидкого стекла с 20–80%-ной H_3PO_4 . Показано, что продукты синтеза состоят из гидратированной кремнийсодержащей и фосфорсодержащей фаз. Кремнийсодержащая фаза представляет смесь рентгеноаморфного кремнегеля и силикатов натрия нестехиометрического состава, фосфорсодержащая фаза – гидрофосфат натрия состава $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что данная кристаллическая фаза образуется независимо от способа смешения и концентрации кислоты. Высказано предположение, что причиной образования кислой соли ортофосфорной кислоты даже при большом избытке жидкого стекла является замещение протонов H^+ силанольных $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -групп кремниевых кислот на катионы Na^+ и образование силикатов натрия, которые играют роль соединительного мостика между соседними глобулами образующегося гидрогеля.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 11 назв.

УДК 666.227.3

Папко Л. Ф., Левицкий И. А., Дяденко М. В. **Высокоиндексные стекла для изделий офтальмологической оптики** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 94–97.

Представлены результаты разработки высокоиндексных стекол для изделий офтальмологической оптики на основе систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$. Показано, что образование комплексов $[\text{TiO}_{4/2}\text{O}]^{2-}\text{K}_2^+$ в стеклах системы $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ препятствует формированию хромофорных центров $\text{Fe}^{2+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}$ и позволяет получить бесцветные стекла при содержании TiO_2 до 30%. Разработаны составы стекол с показателем пре-

ломления 1,65 и 1,70 при значениях плотности не более $2,91 \text{ г/см}^3$, что позволяет рекомендовать их для изготовления облегченных очковых линз с высокой оптической силой. Синтез титансодержащих стекол рекомендуется проводить в электрической печи при высоком окислительном потенциале шихты и стекломассы.

Ил. 3. Библиогр. – 4 назв.

УДК 666.151

Терещенко И. М., Кравчук А. П., Шут В. В. **Разработка составов листовых стекол с пониженным содержанием Al_2O_3** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 98–101.

В настоящей работе представлены результаты исследований по разработке составов листовых стекол с пониженным содержанием Al_2O_3 . Изучены основные показатели кристаллизационных, физико-химических свойств, данные, полученные при расчете температурной зависимости по методу М. В. Охотина и технологических индексов, предложенных фирмой Emhart, позволили аргументировано осуществить выбор составов опытных стекол для получения флоат-стекла.

Табл. 4. Ил. 2. Библиогр. – 2 назв.

УДК 666.646

Павлюкевич Ю. Г., Мачучко С. К. **Интенсификация процесса декарбонизации керамических масс при однократном обжиге облицовочной плитки** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 102–105.

Статья посвящена исследованиям в области получения керамической плитки для внутренней облицовки стен по технологии однократного обжига. При однократном обжиге формирование керамического черепка идет параллельно с процессами наплавления глазури, что вызывает образование дефектов на покрытии. Установлено, что применение минерализаторов способствует смещению температуры разложения доломита в низкотемпературную область, создавая благоприятные условия для формирования глазурного покрытия.

Ил. 4. Библиогр. – 5 назв.

УДК 666.3-183.2:691.434

Пищ И. В., Климош Ю. А., Габалов Е. В. **Влияние разжижающих добавок на реологические свойства керамических шликеров** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 106–109.

В статье приведены результаты исследования влияния разжижающих добавок триполифосфата натрия, фосфоната натрия и полиакрилата натрия на реологические свойства керамического шликера, применяемого в производстве плиток для полов. Показана перспективность использования комплексного разжижителя, в состав которого входит фосфонат натрия и силикат натрия. Определено оптимальное соотношение компонентов разжижающей добавки, обеспечивающее требуемые реологические свойства керамических шликеров.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 9 назв.

УДК 666.321:666.635

Сергиевич О. А., Дятлова Е. М., Малиновский Г. Н., Баранцева С. Е., Попов Р. Ю. **Исследование каолинов белорусских месторождений с целью использования в производстве керамических плиток различного назначения** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 110–117.

В статье представлены результаты комплексного исследования физико-химических и технологических свойств первичных и обогащенных методом отмучивания каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка». Установлено, что каолины определенной степени кондиционности могут быть использованы для производства керамических плиток различного назначения. Рекомендованы составы масс для получения плиток для внутренней облицовки стен и плиток для полов с частичной заменой импортруемых огнеупорных глин и каолинов на каолины месторождений «Ситница» и «Дедовка» с корректировкой количества кварцсодержащего сырья.

Табл. 4. Ил. 4. Библиогр. – 10 назв.

УДК 666.949:666.767

Румынская Е. И., Кузьменков М. И. **Исследование термохимических превращений в огнезащитных покрытиях по стальным строительным конструкциям** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 118–122.

Дано обоснование перспективности использования фосфатных связующих для получения огнезащитных покрытий. Разработан состав огнезащитного покрытия на основе фосфатного связующего холодного отверждения и изучены его свойства. Установлена общая схема взаимодействия в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Исследована термохимическая природа процессов. Разработан способ предотвращения спада прочности при воздействии температуры в композиции на основе магнийаммонийфосфатного связующего.

Ил. 3. Библиогр. – 18 назв.

УДК 622.364:622.765

Можейко Ф. Ф., Поткина Т. Н., Гончарик И. И., Шевчук В. В. **Влияние аполярных реагентов на качественно-количественные показатели флотации желваковых руд** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 123–130.

Приведены результаты экспериментальных исследований по влиянию комбинированного применения аполярных веществ и малорастворимых в воде ПАВ совместно с гетерополярными карбоксильными собирателями (олеатом натрия, талловым маслом, сульфатным мылом) на эффективность обогащения желваковых фосфоритов Мстиславльского месторождения методом флотации, на устойчивость и кинетику разрушения флотационных пен, образующихся при использовании в качестве реагентов-собирателей анионных ПАВ.

Табл. 5. Ил. 3. Библиогр. – 6 назв.

УДК 661.832:681.8

Можейко Ф. Ф., Шевчук В. В., Поткина Т. Н., Федоров И. В. **Применение некоторых фосфатов в качестве реагентов-модификаторов при флотации сильвинитовых руд** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 131–135.

Показано, что существенное улучшение технологических показателей процесса флотации сильвинитовой руды достигается при применении в качестве реагентов-модификаторов алюмофосфатов и их смесей с солями многовалентных металлов. Эти реагенты характеризуются высокой солеустойчивостью, что дает возможность использовать их в виде концентрированных водных растворов, тем самым уменьшить накопление избыточных солевых растворов уже в самом технологическом процессе переработки калийных солей.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 8 назв.

УДК 631.41:544.726

Москальчук Л. Н., Баклай А. А., Леонтьева Т. Г. **Моделирование перехода ^{137}Cs из почвы в растения после применения химических веществ** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 136–140.

Усовершенствована математическая модель перехода ^{137}Cs из почвы в растение. Получено выражение для параметра биологической доступности ^{137}Cs в почве, являющегося комбинацией показателей почвенного раствора (концентраций ^{137}Cs и Ca^{2+}), которое позволяет выполнить прогноз коэффициентов накопления ^{137}Cs в растениях и оценить эффективность различных способов, направленных на снижение перехода ^{137}Cs из почвы в растения. Показано, что параметр биологической доступности, рассчитанный на основе показателей почвенного раствора, линейно связан с коэффициентом накопления при переходе ^{137}Cs из почвы в растение. Модель проверена с помощью набора экспериментальных данных, полученных в вегетационных опытах. Выполнена оценка влияния химического вещества (KCl) на переход ^{137}Cs из почвы в растение.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. – 16 назв.

УДК 621.926

Францкевич В. С., Вайтехович П. Е., Дорогокупец А. С. **Математическое описание процесса уноса измельченного материала в сепарационное пространство среднеходных мельниц** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 141–145.

В статье представлено математическое описание процесса уноса измельченного материала в сепарационное пространство среднеходных мельниц. Предложена математическая модель движения частиц в закрученном восходящем газовом потоке, учитывающая концентрацию твердой фазы. Получена зависимость осевой скорости частицы от скорости несущей среды при разных концентрациях твердой фазы. Показано, что при низкой концентрации твердой фазы (1–5%) относительно несущей газовой среды при нестесненных условиях влиянием соседних частиц на траекторию движения можно пренебречь.

Ил. 3. Библиогр. – 7 назв.

УДК 66.063.62

Левданский Э. И., Левданский И. А. **Новый способ обезвоживания крупнозернистого материала** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 146–149.

Предложен способ удаления влаги с поверхности частиц крупнозернистого материала путем воздействия скоростного вихревого воздушного потока. За счет этого частицы приобретают вращательное движение с высокой угловой скоростью, и влага, срываясь с их поверхности, подхватывается воздушным потоком и уносится из зоны разделения. Разработана конструкция аппарата для осуществления данного способа и приведены результаты ее испытаний, которые подтверждают высокую эффективность разработанного способа обезвоживания.

Ил. 3. Библиогр. – 9 назв.

УДК 621.928.37+621.928.93

Мисюля Д. И., Вайтехович П. Е., Кузьмин В. В., Карпов К. А. **Обеспыливание газов, выходящих из стекловаренной печи** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 150–156.

В статье представлена новая конструкция прямоточного циклонного пылеуловителя для сухой механической очистки газов, выходящих из стекловаренной печи. Приведены результаты численного моделирования аэродинамики, гидравлического сопротивления и эффективности улавливания пыли в разработанном циклоне, применение которого обеспечит улавливание слипающей пыли с эффективностью не менее 70% для частиц диаметром 10 мкм и более при гидравлическом сопротивлении, не превышающем 1400 Па.

Ил. 3. Библиогр. – 10 назв.

УДК 621.561

Здитовецкая С. В., Володин В. И. **Комплексный метод расчета парокompрессионных трансформаторов тепла** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 157–160.

В статье рассматривается метод совместного численного анализа параметров цикла и теплообменного оборудования контура парокompрессионных трансформаторов тепла, учитывающий нестационарный режим работы и потери давления в аппаратах и трубопроводах контура. Метод реализован в виде пакета программ и может использоваться при проектировании или выборе трансформатора тепла с учетом хладагента и действительного оборудования, входящего в его состав.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 12 назв.

УДК 621.577

Филатов С. О., Володин В. И. **Метод расчета и анализ совместной работы контура циркуляции грунтовых теплообменников и теплового насоса** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 161–165.

Развитие использования нетрадиционных возобновляемых источников энергии включает в себя технологию утилизации низкопотенциальной теплоты верхних слоев грунта. В работе представлен метод теплового расчета совместной работы контура циркуляции вертикальных грунтовых теплообменников и теплового насоса в квазистационарном режиме. На основе разработанного метода определено влияние на энергетическую эффективность исследуемой системы конструктивных и режимных параметров. Метод и полученные результаты могут быть использованы при проектировании и оценке энергетической эффективности систем теплоснабжения на основе утилизации низкопотенциальной теплоты грунта.

Ил. 5. Библиогр. – 9 назв.

УДК 536.24

Андрижиевский А. А., Дударев В. В., Сухоцкий А. Б. **Тестирование биметаллических ребристых труб по величине термического сопротивления механического контакта несущей трубы и оребренной оболочки** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 166–169.

В данной работе представлены результаты экспериментального изучения теплотехнических характеристик биметаллических ребристых труб и, в частности, зависимости термических сопротивлений в местах сопряжения поверхностей теплообмена от тепловой нагрузки и условий охлаждения.

Ил. 5. Библиогр. – 2 назв.

УДК 621.039.743

Андрижиевский А. А., Трифонов А. Г., Пронкевич Т. Ю. **Многомерная вычислительная модель для анализа тепломассообменных процессов в бассейнах выдержки отработавшего ядерного топлива АЭС** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 170–174.

Приведена модель для оценки процессов тепломассопереноса в бассейнах выдержки отработавшего ядерного топлива АЭС с реактором типа ВВЭР-1200 при различных степенях заполнения. Для расчета процессов переноса в стеллажах бассейна выдержки принята модель пористого тела, которая позволила провести модельное описание сложных конструкций. Показано, что чрезмерная плотная упаковка «свежих» ТВС для принятой конструкции бассейна выдержки может привести к значительному повышению температуры отработанного ядерного топлива. Согласно результатам численного моделирования степень заполнения стеллажей с ТВС не должна превышать 20% для свежевыгруженного топлива АЭС.

Ил. 5. Библиогр. – 4 назв.

УДК 621.311.001.57

В. А. Рак, Б. И. Попов **Алгоритм расчета параметров работы энергетических установок для оптимизации структуры энергосистемы** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 175–178.

Описаны алгоритмы расчета основных параметров энергетических установок, которые будут использоваться в программном комплексе поддержки принятия решений по стратегии развития топливно-энергетического комплекса Республики Беларусь. Рассмотрен общий вид алгоритма, а также особенности расчета основных параметров котельной установки, энергоблоков с конденсационными турбинами, турбинами с проти-

водавлением и турбиной с теплофикационным отбором пара. Приведены результаты верификации предложенных расчетов методом сравнения результатов расчетов с паспортными данными реальных установок.

Библиогр. – 8 назв.

УДК 502.174.1

Опимах Е. В., Левданский А. Э. **Разделение смеси измельченных акрилонитрилбутадиенстирола и полиамида методом флотации с использованием в качестве поверхностно-активных веществ сульфанола и синтанолола** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 179–181.

Рассмотрен способ флотационного разделения смеси широко используемых полимеров акрилонитрилбутадиенстирола и полиамида. Эксперименты были выполнены на лабораторном флотационном аппарате колонного типа с пневматической аэрацией пульпы. Представлены расчетные формулы основных показателей флотации. При этом были получены закономерности влияния концентрации поверхностно-активных веществ и расхода воздуха на чистоту концентрата и извлечение флотируемого компонента. Определены оптимальные параметры процесса флотации смеси полимеров. Сделаны выводы о том, что флотационное разделение полимеров, основанное на их избирательной смачиваемости, является перспективным направлением при переработке смешанных пластмассовых отходов.

Ил. 5. Библиогр. – 3 назв.

УДК 621.926

Вайтехович П. Е., Хвесько Г. М., Козлов П. С. **Эффективность разрушающего воздействия мелющих тел в горизонтальной планетарной мельнице** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 182–187.

В статье представлены методы расчета разрушающей способности мелющих тел, содержащихся в планетарной мельнице с внешней обкаткой барабанов, при основных видах деформации, таких как сжатие, удар и истирание. Приведены результаты расчета за один полный оборот водила при различных угловых скоростях размольного барабана. Установлено, что разрушающие напряжения при всех видах нагружения превышают предел прочности материала.

Ил. 5. Библиогр. – 8 назв.

УДК 66.065

Волк А. М., Вилькоцкий А. И., Ярмолик С. В. **Пленочное движение жидкости на проницаемой цилиндрической поверхности** // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 188–190.

Математическое моделирование процессов взаимодействия фаз при пленочном движении жидкости на проницаемых цилиндрических поверхностях в процессах разделения фаз и тепломассообмене позволяет определить оптимальные режимы, соотношение между геометрическими параметрами и нагрузками по фазам. Теоретически исследовано пленочное движение жидкой фазы под воздействием массовых сил поля тяжести и закрученного газового потока на поверхности проницаемого цилиндра. Получены дифференциальные уравнения движения пленки и распределения давления под воздействием закрученного газового потока, точные решения для составляющих скорости при условии прилипания пленки на поверхности проницаемого цилиндра и равенстве касательных напряжений на границе раздела фаз. Найдены толщина пленки и ее давление на цилиндрическую поверхность. Проанализировано влияния оттока жидкой фазы на гидродинамику пленочного течения. Полученная математическая модель позволяет учитывать гидродинамику пленки при исследовании процессов фильтрации, сепарации и тепломассообмена.

Ил. 1. Библиогр. – 4 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ	3
Жарский И. М., Курило И. И., Бычек И. В., Крышилович Е. В. Выделение ванадийсодержащих продуктов из шламов теплоэлектростанций.....	3
Жарский И. М., Курило И. И., Оскирко О. В. Сольвотермический синтез ортованадата висмута и исследование его свойств как пигмента для лакокрасочной промышленности.....	9
Богомазова Н. В., Филь Е. И., Жарский И. М. Электроосаждение никелевых и кобальтовых сплавов в присутствии органических лигандов.....	12
Башкиров Л. А., Болвако А. К., Дудчик Г. П., Крисько Л. Я. Синтез твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ методом твердофазных реакций с использованием прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3	16
Мацукевич И. В., Клындюк А. И., Колосовская О. Ю. Особенности процессов, протекающих при получении керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, и ее свойства.....	21
Клындюк А. И., Чижова Е. А. Структура и свойства твердых растворов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln' , Ln'' – РЗЭ).....	29
Затюпо А. А., Башкиров Л. А., Петров Г. С., Лобановский Л. С., Труханов С. В., Галяс А. И. Магнитные свойства твердых растворов системы $\text{BiFeO}_3 - \text{SmCoO}_3$	33
Красуцкая Н. С., Чижова Е. А., Бусель Т. С., Клындюк А. И. Термоэлектрические свойства керамики $(\text{Na},\text{M})_x\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$).....	38
Кандидатова И. Н., Башкиров Л. А., Галяс А. И., Лобановский Л. С., Труханов С. В. Кристаллическая структура и магнитные свойства твердых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$).....	43
Цзэ У, Башкиров Л. А., Труханов С. В., Лобановский Л. С., Галяс А. И. Кристаллическая структура, магнитные, электрические свойства и тепловое расширение ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-0,5$).....	49
Романовский В. И., Гуринович А. Д., Чайка Ю. Н., Вавженюк П. Дезинфекция озонем водозаборных скважин и трубопроводов систем питьевого водоснабжения.....	55
Марцуль В. Н., Залыгина О. С., Лихачева А. В., Романовский В. И. Очистка сточных вод гальванических цехов предприятий Республики Беларусь.....	61
Дормешкин О. Б., Воробьев А. Д., Чередниченко Д. В. Метод оценки эффективности действия реагентов-ингибиторов накипеобразования.....	67
Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Черчес Г. Х. Влияние видов фосфатного сырья на технологический процесс производства экстракционной фосфорной кислоты и комплексных удобрений.....	71
Ещенко Л. С., Малицкая Л. Ю., Жук Г. М. Влияние газовой среды на состав и свойства продуктов термообработки гальваношламов.....	77
Пинаев Г. Ф. Совершенствование системы эксергий химических элементов.....	81
Махрова Е. В., Ещенко Л. С. Особенности процесса получения гидратированных оксидов алюминия со слоистой структурой.....	86
Сумич А. И., Ещенко Л. С. Состав фосфатов, образующихся при взаимодействии жидкого стекла с растворами ортофосфорной кислоты.....	90
Папко Л. Ф., Левицкий И. А., Дяденко М. В. Высокоиндексные стекла для изделий оптотальмологической оптики.....	94
Терещенко И. М., Кравчук А. П., Шут В. В. Разработка составов листовых стекол с пониженным содержанием Al_2O_3	98
Павлюкевич Ю. Г., Мачучко С. К. Интенсификация процесса декарбонизации керамических масс при однократном обжиге облицовочной плитки.....	102
Пищ И. В., Климош Ю. А., Габалов Е. В. Влияние разжижающих добавок на реологические свойства керамических шликеров.....	106
Сергиевич О. А., Дятлова Е. М., Малиновский Г. Н., Баранцева С. Е., Попов Р. Ю. Исследование каолинов белорусских месторождений с целью использования в производстве керамических плиток различного назначения.....	110

Румынская Е. И., Кузьменков М. И. Исследование термохимических превращений в огнезащитных покрытиях по стальным строительным конструкциям	118
Можейко Ф. Ф., Поткина Т. Н., Гончарик И. И., Шевчук В. В. Влияние аполярных реагентов на качественно-количественные показатели флотации желваковых руд.....	123
Можейко Ф. Ф., Шевчук В. В., Поткина Т. Н., Федоров И. В. Применение некоторых фосфатов в качестве реагентов-модификаторов при флотации сильвинитовых руд.....	131
Москальчук Л. Н., Баклай А. А., Леонтьева Т. Г. Моделирование перехода ^{137}Cs из почвы в растения после применения химических веществ	136

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА, ТЕПЛОТЕХНИКА И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ..... 141

Францкевич В. С., Вайтехович П. Е., Дорогокупец А. С. Математическое описание процесса уноса измельченного материала в сепарационное пространство среднеходных мельниц....	141
Левданский Э. И., Левданский И. А. Новый способ обезвоживания крупнозернистого материала	146
Мисюля Д. И., Вайтехович П. Е., Кузьмин В. В., Карпов К. А. Обеспыливание газов, выходящих из стекловаренной печи	150
Здитовецкая С. В., Володин В. И. Комплексный метод расчета пароконденсационных трансформаторов тепла	157
Филатов С. О., Володин В. И. Метод расчета и анализ совместной работы контура циркуляции грунтовых теплообменников и теплового насоса.....	161
Андрижиевский А. А., Дударев В. В., Сухоцкий А. Б. Тестирование биметаллических ребристых труб по величине термического сопротивления механического контакта несущей трубы и оребренной оболочки.....	166
Андрижиевский А. А., Трифонов А. Г., Пронкевич Т. Ю. Многомерная вычислительная модель для анализа теплообменных процессов в бассейнах выдержки отработавшего ядерного топлива АЭС	170
Рак В. А., Попов Б. И. Алгоритм расчета параметров работы энергетических установок для оптимизации структуры энергосистемы.....	175
Опимах Е. В., Левданский А. Э. Разделение смеси измельченных акрилонитрилбутадиенстирола и полиамида методом флотации с использованием в качестве поверхностно-активных веществ сульфанола и синтанола	179
Вайтехович П. Е., Хвесько Г. М., Козлов П. С. Эффективность разрушающего воздействия мелющих тел в горизонтальной планетарной мельнице.....	182
Волк А. М., Вилькоцкий А. И., Ярмолик С. В. Пленочное движение жидкости на проникаемой цилиндрической поверхности	188