Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

Издается с июля 1993 года Выходит один раз в месяц

№ 3 (167) 2014 год

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

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);

П. Е. Вайтехович, заведующий кафедрой машин и аппаратов химических и силикатных производств БГТУ, доктор технических наук, доцент;

О. Б. Дормешкин, проректор по научной работе БГТУ, доктор технических наук, доцент;

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, профессор;

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;

И. А. Великанова, доцент кафедры физической и коллоидной химии БГТУ, кандидат химических наук (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: inform@belstu.by, https://www.trudy.belstu.by

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

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

Редактор О. П. Приходько Компьютерная верстка: Е. В. Ильченко, С. С. Белявская Корректор О. П. Приходько

Подписано в печать 24.06.2014. Формат 60×84¹/₈. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 15,5. Уч.-изд. л. 16,6. Тираж 110 экз. Заказ 256.

Издатель и полиграфическое исполнение: УО «Белорусский государственный технологический университет». Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/227 от 20.03.2014. ЛП № 02330/12 от 30.12.2013. Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2014

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 541.49:546.723:546.562

А. Е. Соколовский, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **Е. В. Радион**, кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой (БГТУ)

ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ Fe³⁺ – Cu²⁺ – NO₃⁻ – H₂O

Методами потенциометрического титрования и диализа изучен процесс гидролиза в системе $Fe^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$ при концентрациях ионов металлов 0,01 моль/л, мольном отношении Fe^{3+} : $Cu^{2+} = 1$: 1, ионной силе 0,3 моль/л (NaNO₃), температуре ($25 \pm 0,1$)°C в интервале значений pH от 1,5 до 2,4. Рассчитано распределение различных аква- и гидроксокомплексов Fe (III) и Cu (II) в зависимости от значения pH раствора в области, предшествующей выпадению гидроксидных осадков. Установлено, что ионы Fe (III) и Cu (II) образуют гетерополиядерные гидроксокомплексы.

The hydrolysis processes in the system $Fe^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$ have been investigated by potentiometric titration and dialysis methods. The experiment Fe data have been obtained under following conditions: metal ions concentration – 0,01 mol/l, molar ratio Fe^{3+} : $Cu^{2+} = 1$: 1, ionic strength – 0,3 mol/l (NaNO₃), temperature – $(25 \pm 0,1)^{\circ}C$, pH-range – 1,5–2,4. The distribution of different Fe (III) and Cu (II) forms upon pH veue has been caleculated upon experiment Fe data. It has been established that Fe (III) and Cu (II) form heteronuclear hydroxocomplexes.

Введение. При гидролизе ионов Fe³⁺ происходит образование полиядерных гидроксокомплексов, а в системах $Al^{3+} - Fe^{3+} - NO_3^{-} - H_2O$ и $Fe^{3+} - Al^{3+} - NO_3^{-} - H_2O$ образуются гетерополиядерные гидроксокомплексы [1–3]. Установлено образование гетерополиядерного гидроксокомплекса железа (III) – ртути (II) [3], железа (III) – кадмия (II) [4]. Напротив, с ионами цинка (II), марганца (II) [5], кобальта (II) [6], свинца (II) [7] и ионами железа (III) взаимодействия не наблюдается. Изучение гидролитического взаимодействия ионов Fe³⁺ с ионами Cu²⁺ проводилось только методом потенциометрического титрования [8], поэтому целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системе Fe³⁺-Cu²⁺ – NO₃⁻ – H₂O. Для проведения исследований выбраны методы потенциометрического титрования и диализа. Последний позволяет определить долю моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов металлов в растворе.

Для проведения исследований выбраны методы потенциометрического титрования и диализа. Последний позволяет определить долю моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов металлов в растворе. Содержание аквакомплексов и моноядерных форм может быть рассчитано с использованием литературных данных по константам гидролиза.

Основная часть. В работе использовали растворы нитратов железа (III) и меди (II), полученные растворением металлического карбонильного железа и меди в азотной кислоте. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.».

Измерения pH в процессе гидролиза проводили на иономере И-150 с термостатируемой pH-метрической ячейкой. Диализ и обработку его результатов осуществляли по методике, изложенной в источнике [3]. Время выдерживания растворов в диализаторе составляло 7 сут.

Определение содержания ионов железа (III) и меди (II) в секциях диализатора выполнялось следующим образом: вначале определялась сумма ионов методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии индикатора ПАН. Затем к такой же аликвоте раствора добавляли кристаллический фторид натрия для маскировки иона Fe³⁺ и проводили обратное титрование солью меди (II) в присутствии того же индикатора [9]. По результатам титрования определяли концентрацию Cu²⁺. Концентрацию иона Fe³⁺ рассчитывали по разности результатов титрования.

Растворы для исследований с различным мольным отношением ОН / ΣМе готовили из исходных растворов нитратов железа (III) и меди (II), в которых определяли концентрации ионов металлов. На основании полученных результатов рассчитывали количество КОН, необходимое для нейтрализации свободной кислоты и установления определенного отношения ОН / ΣМе, и количество NaNO₃, требуемое для поддержания постоянной ионной силы. Затем проводили смешение расчетных количеств исходных растворов нитратов металлов, 0,2 М раствора KOH и 1 М раствора NaNO₃. При частичной нейтрализации свободной кислоты мольное отношение OH / ΣМе обозначали знаком «–», если количество основания превышало суммарное количество металлов, использовали знак «+». После термостатирования при температуре 25°C к растворам добавляли дистиллированную воду до необходимого объема. Приготовленные растворы выдерживали в термостате при температуре 25°C в течение 7 сут. Этого времени достаточно для установления равновесия [1–2].

Поддерживались следующие условия проведения эксперимента: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; мольное отношение Fe^{3+} : $Cu^{2+} = 1:1$; ионная сила – 0,3 моль/л (NaNO₃); температура – $(25 \pm 0,1)^{\circ}$ С с помощью воздушного термостата. Определение pH растворов проводили через 7 сут после приготовления. При отношении OH / Σ Me > 1,25 в растворах наблюдалась опалесценция, а при еще больших значениях происходило образование осадка.

Кривая титрования раствора $Fe^{3+} - Cu^{2+}$ (рис. 1) содержит две области. Первая область в интервале pH = 1,0–2,5 отвечает титрованию азотной кислоты. В связи с тем что она не представляет интереса, эта часть кривой не рассматривается. Вторая область кривой титрования отвечает титрованию кислотных форм железа (III) и меди (II) и характеризуется наличием двух скачков. Первый из них при отношении OH / Σ Me = 1,5 соответствует нейтрализации железа (III). Следующий происходит при отношении OH / Σ Me = 2,5. Судя по величине pH, его можно отнести к нейтрализации ионов меди (II). Скачков, отвечающих нейтрализации каких-либо других гидроксоформ, не обнаружено.



Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования системы Fe³⁺ – Cu²⁺ – NO₃⁻ – H₂O: *1* – интегральная; *2* – дифференциальная

Таким образом, результаты потенциометрического титрования не позволяют однозначно установить возможность гетерополиядерного гидроксокомплексообразования.

Результаты исследований, проведенных с использованием метода диализа, представлены в таблице, где приведены равновесные значения pH растворов и коэффициенты диализа (*d*), которые были рассчитаны по формуле

$$d = \frac{c_{\phi}}{c_{p}},$$

где c_{ϕ} и c_{p} – концентрации иона металла в фоновой и рабочей ячейках соответственно.

Как следует из приведенных данных, коэффициенты диализа железа (III) при отношении OH / Σ Me ≥ 0 начинают уменьшаться, что указывает на присутствие в растворе полиядерных комплексов железа (III).

Коэффициенты диализа Fe (III) и Cu (II) в системе Fe³⁺ – Cu²⁺ – NO₃⁻ – H₂O

$OH / \Sigma Me$	pН	$d({\rm Fe}^{3+})$	$d(\mathrm{Cu}^{2^+})$
-1,0	1,56	1,00	1,0
-0,5	1,70	1,00	1,0
0	2,09	0,95	1,0
0,25	2,13	0,81	1,0
0,5	2,14	0,66	1,0
0,75	2,20	0,47	1,0
1,0	2,30	0,34	0,86
1,25	2,34	0,32	0,76

Коэффициенты диализа меди (II) до отношения OH / Σ Me > 0,75 равны 1. По результатам, полученным в настоящей работе, полиядерные комплексы железа (III) в системе Fe³⁺ – Cu²⁺ – NO₃⁻ – H₂O образуются уже при pH ≥ 2,0. Медь (II) образует полиядерные гидроксокомплексы при отношении OH / Σ Me > 1 и pH > 2,3. Таким образом, можно сделать вывод об гетерополиядерном гидроксокомплексообразования в системе Fe³⁺ – Cu²⁺ – NO₃⁻ – H₂O. Образование осадка в приготовленных растворах не происходило.

Молярные концентрации моноядерных (*c*_м) и полиядерных (*c*_п) форм рассчитывали по уравнению [3]

$$d = \frac{0.5c_{\rm m}}{c_{\rm m}+0.5c_{\rm m}},$$

где d – коэффициент диализа; $c_{\rm M} + c_{\rm H} = 0,01$ моль/л.

Разделив числитель и знаменатель в этой формуле на общую концентрацию металла в системе, можно найти молярную долю данной формы в растворе ω . Поскольку $\omega_{\rm M} + \omega_{\rm R} = 1$, то доля полиядерных форм в растворе равна

$$\omega_{\rm m} = \frac{1-d}{1+d}.$$

Посредством данного уравнения на основании полученных данных была вычислена молярная доля полиядерных гидроксокомплексов (ω_n) железа (III) и меди (II).

На основании уравнений материального баланса был проведен расчет содержания моноядерных комплексов железа (III) и меди (II), для которого использовались константы гидролиза [9, 10]: pK₁ = 4,0; pK₂ = 5,7 для железа (III) и pK₁ = 9,4; pK₂ = 9,6 для меди (II). Расчеты показали, что в условиях эксперимента доля моноядерных комплексов меди (II) пренебрежимо мала по сравнению с долей аквакомплексов, поэтому на рис. 2 приведены только результаты расчетов для форм железа (III). При увеличении отношения ОН / ΣМе происходит постепенное снижение доли аквакомплексов железа (III). Доля полиядерных форм быстро увеличивается и доходит до 70%, что совпадает с результатами работ [4, 5]. Доля полиядерных форм меди (II) начинает увеличиваться позже и достигает 25%.



Рис. 2. Распределение комплексных форм в системе $Fe^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$:

 $I - Fe(H_2O)_6^{3+}$; $2 - Cu(H_2O)_6^{2+}$; 3 - полиядерные комплексы Fe³⁺; 4 - полиядерные комплексы Cu²⁺

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в системе $\mathrm{Fe}^{3^+} - \mathrm{Cu}^{2^+} - \mathrm{NO}_3^- - \mathrm{H}_2\mathrm{O}$ при гидролизе образуются полиядерные комплексы железа (III) и меди (II), что дает основание сделать вывод об образовании гетерополиядерных гидроксокомплексов.

Таким образом, в рамках одной методики изучено семь систем, включающих ионы железа (III) с двухзарядными катионами. Это системы $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [8], $Fe^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$, $Fe^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [4, 5], $Fe^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Fe^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [6], $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [7] и система $Fe^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$, описанная в данной работе. В трех из них: $Fe^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$, $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Fe^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$, и $Fe^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$, $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Fe^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$ установлено образование гетерополиядерных гидроксокомплексов. В четырех других, напротив, в процессе гидролиза образовывались только полиядерные формы железа (III).

Заключение. Методами диализа и потенциометрического титрования установлено, что в системе $Fe^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$ образуются гетерополиядерные гидроксокомплексы.

Литература

1. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование алюминия (III) с железом (III) // Весці акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 3. С. 9–14.

2. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе Fe (III) – Cr (III) – NO₃⁻ – H₂O // Весці акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 4. С. 5–8.

3. Капылович М. Н., Радион Е. В., Баев А. К. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах Fe (III) – Cr (III) – $NO_3^- - H_2O$ и Fe (III) – Al (III) – $NO_3^- - H_2O$ // ЖНХ. 1995. Т. 40, вып. 6. С. 1037–1041.

4. Соколовский А. Е., Радион Е. В., Рудаков Д. А. Гидроксокомплексообразование в системе $Fe^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // ЖПХ. 2006. Вып. XIV. С. 10–12.

5. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системе $Fe^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^{-} - H_2O$ // ЖПХ. 2003. Т. 76, вып. 3. С. 379–382.

6. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системах $Fe^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Fe^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2010. Вып. XVIII. С. 115–117.

7. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системе Fe³⁺ – Co²⁺ – NO₃⁻ – H₂O // Труды БГТУ. 2011. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 34–36.

8. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системах $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2008. Вып. XVI. С. 14–16.

9. Радион Е. В. Гетероядерные гидроксокомплексы железа (III) и 3*d*-металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Институт химии неодных растворов. Иваново, 1990. 20 с.

10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 264 с.

11. Давыдов Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск: Навука і тэхніка, 1978. 223 с.

12. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

Поступила 03.03.2014

УДК 54-165:544.022+536.413+537.31/32

Е. А. Чижова, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); А. И. Клындюк, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); Н. В. Брушко, студент (БГТУ); А. С. Мазько, студент (БГТУ)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ Ві_{1-х}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO₃

Твердофазным методом получены керамические образцы твердых растворов ферритов $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO_3$ (0,0 < $x \le 0,21$), изучены их кристаллическая структура, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Показано, что в образцах с 0,06 $\le x \le 0,21$ наблюдается сосуществование ромбоэдрически и орторомбически искаженных фаз перовскитов. Установлено, что оксиды $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO_3$ являются полупроводниками *p*-типа, электропроводность которых возрастала, а коэффициент термо-ЭДС слабо изменялся с ростом *x*.

The ceramic samples of the ferrites $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO_3$ (0,0 < $x \le 0,21$) solid solutions using solidstate reactions method were prepared and their crystal structure, thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF were studied. It was shown that in the samples with 0,06 ≤ $x \le 0,21$ the coexistence of rhombohedrally and orthorhombically distorted perovskite phases were observed. It was found, that $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO_3$ oxides were the *p*-type semiconductors which electrical conductivity values increased but thermo-EMF coefficient ones slightly changed at *x* increasing.

Введение. Перспективной основной для разработки мультиферроиков нового поколения, способных найти широкое применение в различных областях - от спинтроники и фотоники до медицины [1] – является перовскитный феррит висмута BiFeO₃, что обусловлено высокими значениями температур антиферромагнитного ($T_N = 643$ K) и сегнетоэлектрического упорядочения ($T_C = 1083$ К) [1]. Однако интенсивность магнитоэлектрических взаимодействий в объемных образцах феррита висмута невелика, так как антиферромагнитная структура BiFeO₃ циклоидально модулирована и несоразмерна его кристаллической структуре. В таких фазах отсутствует линейный магнитоэлектрический эффект, а имеет место только квадратичный, величина которого намного меньше линейного. Разрушение несоразмерной магнитной структуры феррита висмута может быть достигнуто воздействием на него высоких давлений [1], а также путем частичного замещения катионов Fe^{3+} [2] или Bi^{3+} [3] в его структуре.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния одновременного замещения ионов висмута ионами неодима, а ионов железа ионами марганца в структуре перовскитоподобного феррита висмута на его кристаллическую структуру, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС.

Методика эксперимента. Керамические образцы твердых растворов ферритов $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO_3$ (0,0 < $x \le 0,21$) получали из оксидов Bi_2O_3 (ч.), Nd_2O_3 (ос.ч.), Mn_2O_3 (ос.ч.) и Fe_2O_3 (ч.д.а.) твердофазным методом на воздухе в течение 8 ч при температуре 1073 К.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры

проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия), СиК $_{\alpha}$ излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoNicolet).

Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{3ксп}$) 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 (в случае термического расширения 300–760 К) по методикам, описанным в [4–6]. Значения температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР, α), а также энергии активации электропроводности (E_A) и термо-ЭДС (E_S) образцов находили из линейных участков зависимостей $\Delta l / l_0 = f(T)$, $\ln(\sigma T) =$ = f(1 / T) и S = f(1 / T) соответственно.

Результаты и их обсуждение. На дифрактограммах синтезированных образцов $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO_3$ наблюдались рефлексы примесных фаз – $Bi_{25}FeO_{39}$ (силленит) и $Bi_2Fe_4O_9$ (муллит), количества которых были максимальны для составов с $0,03 \le x \le 0,09$ (рис. 1, *a*). Полученные нами результаты согласуются с литературными данными [7, 8], согласно которым твердофазным методом образцы однофазного перовскитного феррита висмута получить практически невозможно; ввиду затрудненности переноса оксида висмута через слой продукта – BiFeO₃ – реакция

$$Bi_2O_{3,TB} + Fe_2O_{3,TB} = 2BiFeO_{3,TB}$$

протекает не до конца: наряду с продуктом реакции – перовскитом BiFeO₃ – в реакционной смеси остается некоторое количество полупродуктов – богатого оксидом висмута силленита $Bi_{25}FeO_{39}$ и богатого оксидом железа муллита $Bi_2Fe_4O_9$ [8]. Увеличение времени или температуры обжига не позволяет решить проблему, поскольку приведет либо к обеднению шихты Bi_2O_3 вследствие его ухода в газовую фазу, либо к перитектическому плавлению BiFeO₃ – образующаяся керамика в обоих случаях будет обогащаться муллитом ($Bi_2Fe_4O_9$) [7].

Как видно из рис. 1, δ , твердый раствор с x = 0,03 имел ромбоэдрически искаженную структуру перовскита (структура BiFeO₃), а в образцах с $0,06 \le x \le 0,21$, согласно данным РФА, наблюдалось сосуществование ромбоэдрической (про-

странственная группа симметрии R3c) и орторомбической (пространственная группа симметрии *Pnma*) фаз перовскитов Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO₃, причем с ростом *x* содержание орторомбической фазы увеличивалось. Подобный морфотропный переход наблюдался в системе BiFeO₃ – PrCoO₃ [9].

Как видно из рис. 1, с ростом степени замещения висмута неодимом, а железа маарганцем пики на дифрактограммах порошков $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO_3$ смещались в сторону больших углов, что свидетельствует о том, что размеры элементарной ячейки твердых растворов уменьшались с ростом x (табл. 1).



Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO₃

Таблица 1

Значения параметров кристаллической ячейки (*a*, *b*, *c*, *V*), параметра перовскитной ячейки (*a_p*), а также кажущейся плотности (ρ_{каж}) твердых растворов Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO₃

x	Структура (пр. гр. симм.)	Ζ	а, нм	<i>b</i> , нм	С, НМ	<i>V</i> , нм ³	<i>а</i> _{<i>p</i>} , нм	ρ _{каж} , г/см ³
0,0	R(R3c)	6	0,5576	_	1,386	0,3733	0,3962	4,87
0,03	R(R3c)	6	0,5580	_	1,385	0,3734	0,3963	4,60
0.06	R(R3c)	6	0,5577	_	1,383	0,3727	0,3961	167
0,00	O (Pnma)	4	0,5601	0,7881	0,5588	0,2467	0,3951	4,07
0.00	R(R3c)	6	0,5574	-	1,379	0,3713	0,3956	4 22
0,09	O (Pnma)	4	0,5597	0,7893	0,5589	0,2469	0,3952	4,23
0.12	R(R3c)	6	0,5571	_	1,367	0,3677	0,3924	2.07
0,12	O (Pnma)	4	0,5570	0,7889	0,5570	0,2448	0,3941	5,97
0.15	R(R3c)	6	0,5558	-	1,377	0,3684	0,3945	2 70
0,15	O (Pnma)	4	0,5578	0,7846	0,5582	0,2443	0,3938	5,70
0.19	R(R3c)	6	0,5538	_	1,362	0,3616	0,3921	2.40
0,18	O (Pnma)	4	0,5559	0,7871	0,5529	0,2419	0,3925	5,49
0.21	R(R3c)	6	0,5531	_	1,360	0,3603	0,3916	2 27
0,21	O (Pnma)	4	0,5556	0,7872	0,5517	0,2413	0,3922	3,37

На ИК-спектрах поглощения твердых растворов $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO_3$ с $0.0 < x \le 0.09$ (рис. 2), аналогично спектру BiFeO₃, наблюдалось четыре линии поглощения с максимумами при 540–553 см⁻¹ (v₁), 438–440 см⁻¹ (v₂), 384– 389 см^{-1} (v₃), $358-359 \text{ см}^{-1}$ (v₄), что свидетельствует о том, что в данных образцах преобладает ромбоэдрически искаженная фаза перовскита. Полосы поглощения v1 и v2 отвечают, согласно [10], колебаниям связей Fe-O. На ИКспектрах с 0,15 ≤ x ≤ 0,21 наблюдалось лишь две линии поглощения с максимумами при 559-561 и 388-401 см⁻¹, что говорит о том, что в этих твердых растворах преобладает орторомбически искаженная фаза перовскита. Как видно из рис. 2, положения экстремумов полос поглощения с ростом х смещаются в сторону больших волновых чисел, из чего следует, что частичное замещение висмута неодимом и железа марганцем приводит к увеличению энергии взаимодействия металл – кислород в структуре твердых растворов Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO₃. Результаты ИК-спектроскопии поглощения хорошо согласуются с данными РФА, согласно которым параметры элементарной ячейки оксидов Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO₃ уменьшаются с ростом x (табл. 1).

T x = 0.21561 401 x = 0.18559 393 561 388 x = 0.15555 x = 0.12382 368 440 553 x = 0.09389359 x = 0.06140 552 389358 x = 0.0340_385 359 552 438 540 $384_{350330} x = 0.00$ 800 600 400 ν, см⁻¹

Рис. 2. ИК-спектры поглощения Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO₃

Как видно из табл. 1, кажущаяся плотность образцов с увеличением степени замещения

висмута неодимом, а железа марганцем в структуре BiFeO₃ в целом уменьшалась и для твердых растворов с преобладанием ромбоэдрической фазы (4,23–4,87 г/см³) была заметно больше плотности образцов, в которых преобладала орторомбически искаженная фаза перовскита (3,37–3,70 г/см³).

Температурный коэффициент линейного расширения составил $\approx 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для образцов с преобладанием ромбоэдрической фазы и $(10-11) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для образцов, в которых преобладала орторомбическая фаза (табл. 2). Для образца состава Bi_{0,88}Nd_{0,12}Fe_{0,88}Mn_{0,12}O₃ ТКЛР имел промежуточное значение 12,2 $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Таблица 2

Температурный коэффициент линейного расширения (α) и энергии активации процесса электропереноса (E_A , E_S , $E_m = E_A - E_S$) Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO₃

x	$\alpha \cdot 10^{6}$, K ⁻¹	<i>Е</i> _{<i>A</i>} , эВ	<i>Еs</i> , эВ	<i>Е</i> _{<i>m</i>} , эВ
0,03	12,8	0,948	0,076	0,872
0,06	13,0	0,696	0,081	0,615
0,09	13,3	0,655	0,071	0,584
0,12	12,2	0,563	0,078	0,485
0,15	10,0	0,547	0,080	0,467
0,18	10,0	0,504	0,088	0,416
0,21	11,7	0,512	0,074	0,438

Полученные нами материалы Bi_{1-r}Nd_rFe_{1-r}Mn_rO₃ являлись полупроводниками ($\partial \sigma / \partial T > 0$) *p*-типа (S > 0), электропроводность которых возрастала (рис. 3), а коэффициент термо-ЭДС слабо изменялся с ростом х и для всех исследованных твердых растворов был значительно ниже, для незамещенного феррита висмучем та BiFeO₃. При этом температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС для образца Ві_{0.97}Nd_{0.03}Fe_{0.97}Mn_{0.03}O₃, как и для базовой фазы, проходила через максимум вблизи 900 К, а для образцов с $0.06 \le x \le 0.12$ на зависимости коэффициента Зеебека от температуры наблюдался минимум в интервале температур 800-900 К. Для всех остальных образцов коэффициент термо-ЭДС монотонно уменьшался с ростом температуры.

Удельная электропроводность образцов $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO_3$ при увеличении температуры от 300 до 1100 К возрастала примерно на 6 порядков от $\sigma_{300} = 9.8 \cdot 10^{-8}$ См \cdot см⁻¹ до $\sigma_{1100} = 8.6 \cdot 10^{-2}$ См \cdot см⁻¹ для $Bi_{0.94}Nd_{0.06}Fe_{0.94}Mn_{0.06}O_3$.

Для веществ с поляронным характером переноса заряда, к которым относятся изученные в настоящей работе оксиды $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO_3$, температурные зависимости электропроводно-

сти и термо-ЭДС описываются соотношениями $\sigma = (A/T) \cdot \exp(-E_A/kT), S = (k/e) \cdot [(-E_S/kT) + B],$ где $E_A = (E_S + E_m)$ и E_S – энергии активации электропроводности и термо-ЭДС, причем E_S отвечает энергии возбуждения полярона, а E_m – энергии его переноса (при $E_m > 0$ перенос заряда термически активирован и осуществляется поляронами малого радиуса (ПМР) по прыжковому механизму) [11].



Рис. 3. Концентрационные зависимости удельной электропроводности (σ), энергии активации проводимости (*E_A*) и логарифма предэкспоненциального множителя (lnσ₀)

Как видно из приведенных в табл. 2 значений E_A , E_S и E_m , носителями заряда в Ві_{1-х}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO₃ являлись поляроны малого радиуса. Значения энергии активации электропроводности (E_A), определенные из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$, снижались при увеличении степени замещения висмута неодимом, а железа марганцем (рис. 3, табл. 2). Энергия активации переноса поляронов малого радиуса, в целом, возрастала при уменьшении x, в то время как величина энергии их возбуждения изменялась немонотонно и для всех образцов была ниже E_m .

Заключение. Таким образом, в настоящей работе изучена кристаллическая структура, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС синтезированных керамическим методом твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ $(0,0 < x \le 0,21)$. Установлено, что твердый раствор с x = 0,03 имел ромбоэдрически искаженную структуру перовскита (структура BiFeO₃), а в образцах с $0,06 \le x \le 0,21$ наблюдалось сосуществование ромбоэдрической и орторомбической фаз перовскитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, причем с ростом степени замещения содержание орторомбической фазы увеличивалось. Показано, что оксиды $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ являлись полупроводниками *p*-типа, электропроводность которых возрастала, а коэффициент термо-ЭДС слабо изменялся с ростом *x*. Энергия активации проводимости, как и энергия переноса ПМР, падала с ростом степени замещения висмута неодимом, а железа марганцем.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X13-005).

Литература

1. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи физических наук. 2012. Т. 182, № 6. С. 593-620.

2. Kumar A., Yadav K. L. The effect of Ni substitution on magnetic, dielectric and magnetoelectric properties in $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$ system // Physica B: Condensed Matter. 2010. Vol. 405, Iss. 22. P. 4650–4654.

3. Structural stability and magnetic properties of $Bi_{1-x}La(Pr)_xFeO_3$ solid solutions / I. O. Troyanchuk [et al.] // Solid State Communications. 2011. Vol. 151. P. 1686–1689.

4. Клындюк А. И. Термоэлектрические свойства слоистых феррокупратов LnBaCuFeO_{5+ δ} (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd–Lu) // 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., Чижова Е. А. Свойства фаз RBaCuFeO_{5+δ} (R – Y, La, Pr, Nd, Sm–Lu) // Неорганические материалы. 2006. Т. 42, № 5. С. 611–622.

7. Особенности образования BiFeO₃ в смеси оксидов висмута и железа (III) / М. И. Морозов [и др.] // Журнал общей химии. 2003. Т. 73, вып. 11. С. 1772–1776.

8. Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic $BiFeO_3 / M$. S. Bernardo [et al.] // J. of the European Ceramic Society. 2011. Vol. 31. P. 3047–3053.

9. Синтез, структура и свойства твердых растворов в квазибинарной системе BiFeO₃ – PrCoO₃ / A. И. Клындюк [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 4. С. 5–9.

10. Anapu Reddy V., Pathak N. P., Nath R. Particle size dependent magnetic properties and phase transitions in multiferroic $BiFeO_3$ nanoparticles // J. of Alloys and Compounds. 2012. Vol. 543. P. 206–212.

11. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 368 с. УДК 66.097.3:661.531

Л. С. Ещенко, доктор технических наук, профессор (БГТУ); А. Н. Гаврилюк, ассистент (БГТУ)

О ПРИЧИНАХ ДЕЗАКТИВАЦИИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ МЕТАНА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ЭКСПЛУАТАЦИИ

Изложены результаты исследования химического, фазового составов, а также структуры образцов футеровочных материалов и никелевых катализаторов конверсии природного газа, применяемых в шахтном реакторе. Описан возможный механизм уноса никеля с поверхности катализатора, что явилось причиной уменьшения удельной активности катализатора.

The results of studies of the chemical, phase composition and structure of the samples of lining materials and conversion catalysts of natural gas used in the mine unit are outlined. Possible mechanism of nickel ablation from catalyst that caused the reduction of the specific active surface of the catalyst and consequently its activity is described.

Введение. Конверсия природного газа с целью получения водорода является каталитическим процессом. Наибольшей каталитической активностью в данных реакциях обладает никелевый катализатор, содержание никеля в котором колеблется от 3 до 40 мас. %. Основными производителями этих катализаторов являются фирмы «Топсе», «Sud-Chemie», «АЛВИГО» и др.

Получение никелевого катализатораосуществляют путем двух-, трех- и четырехкратного пропитывания носителя растворами солей никеля и промоторов. В качестве носителей применяют α -Al₂O₃ (корунд) или другие термически устойчивые материалы. Готовый катализатор прокаливают при 400°С для перевода солей никеля в оксиды.

Катализатор данного типа используется на ОАО «Гродно Азот» при производстве аммиака и метанола. В соответствии с плановой модернизацией ОАО «Гродно Азот» в цехе «Метанол» летом 2013 года была осуществлена плановая остановка производства с целью установки нового шахтного конвертора (рис. 1), что потребовало проведения дополнительных работ пофутеровке аппарата и загрузке новой партии катализатора. В качестве последнего были выбраны катализаторы НИАП 03-01 и НИАП 03-01Б компании «АЛВИГО», отличающиеся своими геометрическими размерами. Катализатор НИАП 03-01Б имеет более крупные гранулы цилиндрической формы, которые загружаются только на самый верхний слой катализаторной корзины.

После запуска цеха была отмечена сравнительно низкая степень конверсии природного газа (95%), в результате чего содержание метана на выходе составляло 3,0–3,5 об. %. Это послужило причиной остановки производства и установления причин дезактивации никелевого катализатора.

Потеря активности у катализаторов может быть вызвана тремя основными причинами: термическая неустойчивость, рекристаллизация активного компонента и отравление ядами, которыми для никелевого катализатора являются соединения кремния, серы и других.



Месторасположение катализатора в аппарате: *а* – центр, *б* – периферия, *в* – яма

Рис. 1. Устройство шахтного конвертора

Задачами данной работы явились:

 исследование химического, фазового составов исходного и выгруженного из конвертора после остановки катализатора;

 – определение содержания активного вещества – металлического никеля на поверхности носителя;

– определение состава футеровочных материалов «Алкор» и «Алакс».

Ввиду того что активность катализатора – функция многих переменных, в частности его химического и фазового составов, а также состава газовой фазы, то цель работы заключалась в определении причин низкой активности никелевого катализатора, которая была отмечена уже в первые часы работы.

Основная часть. При осмотре катализаторов, выгруженных из шахтного конвертора, было отмечено следующее:

1) изменение цвета поверхности гранул катализаторов НИАП 03-01Б в верхнем пристеночном слое и НИАП 03-01 в нижних пристеночных слоях;

2) прочное слипание и образование конгломератов гранул катализатора НИАП 03-01 в нижних пристеночных слоях;

3) неравномерность цвета гранул по слою катализатора.

Исследование химического, фазового составов, а также структуры образцов осуществляли путем привлечения современных установок: рентгеновского дифрактометра «D8 Advanсе» фирмы «Bruker» (США) и сканирующего электронного микроскопа JEOLJSM – 5610LV (Япония) с использованием системы электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлюорисцентного анализа марки JED 22-01.

Обобщая и анализируя экспериментальные данные, полученные при комплексном исследовании образцов футеровки марок «Алакс» и «Алкор» и катализаторов из различных частей аппарата, установлено следующее:

1) в футеровочных материалах «Алкор» и «Алакс» отсутствуют соединения кремния;

2) отсутствие Ni на поверхности катализатора в верхнем слое аппарата;

3) наличие соединения алюмината кальция на поверхности гранул катализатора НИАП 03-01Б, находящихся в пристеночном верхнем слое катализатора (рис. 2);



Рис. 2. Рентгенограмма соскреба слоя с поверхности катализатора НИАП 03-01Б после его выгрузки (периферия)

 укрупнение кристаллитов никеля на поверхности гранул, расположенных в нижнем слое катализатора (рис. 3);





Месторасположение катализатора в конверторе: a - центр, $\delta -$ периферия, s - яма

Рис. 3. Микрофотографии исследуемой поверхности катализатора НИАП 03-01

5) наличие кремния на поверхности гранул катализатора. Кроме того, соединения кремния в больших количествах присутствуют и в других объектах системы: отложения на внешней стороне реакционных труб трубчатой печи и на поверхности среднетемпературного катализатора конверсии СО, что служит основанием для предположения об уносе никеля с поверхности катализатора.

Обосновать причину уноса элементарного металлического никеля с поверхности катализатора даже в области высоких температур (1000-1300°С) не предоставляется возможным, поскольку такое явление, как унос металлического никеля с гранецентрированной кубической решеткой, в литературе не обнаружено. Поскольку факт уноса установлен, то его объяснение может быть связано либо с тем, что температура в слое катализатора превысила 1450°С и металлический никель перешел в расплавленное состояние, а затем в результате испарения перешел и в газовую фазу, или с наличием в системе какого-то вещества, которое образует с никелем, находящимся в чрезвычайно активном состоянии, летучее соединение, удаляющееся с поверхности катализатора в газовую фазу.

Известно [1], что никель, как и металлы VIII группы, обнаруживают ярко выраженную склонность к образованию сплавов. Элементы VIII группы, в частности никель, образуют с рядом неметаллов (в первую очередь B, C, Si, P) многочисленные соединения и обычно постоянного состава. Так, никель взаимодействует с кремнием с образованием обширного класса соединений, называемых силицидами [1–4]. С увеличением количества атомов Si в фазе силицидов наблюдается переход от одномерных к двухмерным и трехмерным образованиям из атомов кремния. Низшие силициды имеют металлические структуры, при этом атомы кремния изолированы.

Особый интерес вызывает наличие кремния в системе, так как оно недопустимо. В первую очередь это связано с тем, что кислородные соединения кремния являются источником образования при температурах выше 1000°С газообразного монооксида кремния [5]. Известно, что газообразные кислородные соединения, в частности кремния, часто представляют ненасыщенные, очень реакционноспособные частицы, которые способны энергично реагировать с другими твердыми или жидкими веществами.

В связи с этим можно полагать, что образовавшийся при 1000–1200°С монооксид кремния адсорбируется на кристаллитах никеля, при этом протекают реакции диспропорционирования, например:

$$2SiO \rightarrow Si + SiO_{2};$$

$$SiO_{2} \xrightarrow{H_{2}} SiO_{r} + 0,5O_{2};$$

$$SiO_{2} + Ni \rightarrow NiO + SiO_{r};$$

$$2SiO_{r} \rightarrow Si + SiO_{2}.$$

Образовавшийся Si pearupyet с высокоактивным элементарным никелем с образованием, в зависимости от температуры и эквивалентного соотношения элементов, инконгруентно плавящихся соединений, представленных в таблице. Наличие расплава на поверхности катализатора может быть причиной уноса никеля с поверхности гранул.

Темпер	атуры плавления соеди	инений Ni c Si [3]
Howen		Температира

-

Номер п/п	Состав соединения	Температура плавления, °С
1	Ni ₃ Si	1162
2	Ni_2Si_2	1255
3	Ni ₂ Si	1290
4	Ni ₃ Si ₂	845
5	NiSi	995
6	NiSi ₂	1000

Известно [3], что даже самые тугоплавкие вещества, испаряясь, переходят в газообразное состояние. При этом происходят химические явления диссоциации и ассоциации и процесс испарения оказывается достаточно сложным. Имеется ряд данных по испарению оксидов металлов, которое заключается в переходе в газообразную фазу самих оксидов или их продуктов полного или частичного распада. Показано [3], что в парах над оксидами ряда металлов присутствуют газовые молекулы Me_xO_v, пары металлов, кислород (молекулярный и атомарный), полимерные газообразные молекулы и др. Из цикла работ по изучению испарения оксидов щелочноземельных элементов III-VI групп периодической системы следует, что если пар содержит газовые молекулы, то летучесть будет больше, чем та, которая должна быть согласно расчетам при условии, что во время испарения происходит разложение на свободные атомы. Поведение плава силицидов может быть полностью описано только при наличии ряда экспериментальных данных и энергетических характеристик газообразных силицидов, т. е. энергии, требуемой для разрыва молекулы на отдельные атомы, в частности никеля и кремния, что позволило бы произвести различные термодинамические расчеты наиболее вероятно протекающих процессов. Из-за отсутствия на данном этапе исследования таких расчетов можно только предполагать о тех процессах, которые происходят на поверхности гранул катализатора и в шахтном конверторе.

Тот факт, что максимальная степень уноса характерна для пристеночных верхних слоев, можно объяснить гидродинамикой процесса, т. е. распределением газового потока по объему шахтного конвертора и различным температурным режимом, влияющим на протекание реакций диспропорционирования кислородсодержащих соединений кремния и взаимодействия Ni c Si.

Таким образом, изложенный выше вариант объяснения причины уноса никеля с поверхности гранул НИАП 03-01Б базируется на экспериментальных данных, согласно которым соединения кремния обнаружены в составе катализатора основного слоя, в больших количествах в материалах с внешней стороны реакционных труб, в слое пыли на катализаторе СТК.

Принимая во внимание возможность протекания вышеописанных процессов, можно объяснить «слипание» гранул катализатора за счет того, что образовавшееся при испарении плава силицидов парообразное вещество, содержащееся в газовой фазе в связанной форме или как индивидуальное, адсорбируется на поверхности гранул катализатора и в результате фазовых переходов пар – жидкость – твердое, зависящих от температурного режима, может способствовать твердофазному взаимодействию соприкасающихся гранул катализатора. Монооксид кремния также может адсорбироваться на поверхности гранул катализатора и находиться в различных формах в зависимости от температуры гранул и состава газовой фазы.

Г

Описанный предполагаемый механизм уноса никеля с поверхности гранул катализатора объясняет ряд наблюдаемых явлений, имеющих место в шахтном конверторе. Так, наличие никеля на стенках футеровки шахтного конвертора подтверждается данными электронной микроскопии и рентгенофазового анализа, при этом никель может находиться в форме оксида. С этих позиций, по всей вероятности, можно объяснить и укрупнение кристаллитов никеля на поверхности гранул, имеющих сравнительно более низкую температуру, чем гранулы верхних слоев катализатора. Как следует из данных электронной микроскопии, в нижних слоях на поверхности катализатора присутствуют более крупные кристаллиты по сравнению с кристаллитами никеля на поверхности катализатора в верхних слоях. Очевидно, что парообразный никель, адсорбирующийся на поверхности кристаллитов никеля, способен к фазовому переходу пар – сплав – кристаллит, обусловленному температурным режимом в слое катализатора.

Укрупнение кристаллитов никеля на поверхности корунда может происходить как параллельно описанному явлению, так и самостоятельно следующим образом. Кристаллиты никеля на поверхности гранул, расположенных в верхних слоях, где температура выше, формируются преимущественно в результате восстановления оксида никеля, образующегося при разложении нитрата никеля, равномерно распределенного на пропитанном носителе. В слоях катализатора, расположенных в нижней части шахтного конвертора, температура и гидродинамические условия отличаются от температуры и гидродинамики верхних слоев. Именно для нижних слоев наиболее характерно образование шпинелей и последующее их превращение в NiO и затем в металлический никель. Кроме того, возможно образование шпинелей сложного типа, например NiO \cdot Al₂O₃ \cdot NiAl₂O₄. При этом образование шпинелей может быть локальным. Следовательно, источниками для роста кристаллитов никеля в восстановительной среде могут быть не только оксид никеля, но и шпинели, расположение которых нельзя считать равномерным. В этом случае могут образоваться достаточно крупные кристаллиты никеля.

Наличие в небольшом количестве соединений кальция на поверхности белых гранул катализатора, по-видимому, связано с попаданием на поверхность катализатора пыли с футеровки, содержащей алюминат кальция. Данное явление характерно только для верхнего слоя катализатора, в других образцах катализатора соединения кальция не обнаружены.

Заключение. Установлено, что причиной низкой активности катализатора НИАП 03-01 является уменьшение удельной поверхности активного компонента (никеля) за счет его уноса. Унос никеля с поверхности верхних слоев катализатора мог произойти в результате наличия в системе соединений кремния, явившихся основой для образования на поверхности гранул катализатора инконгруентно плавящихся в интервале температур 1000–1290°С соединений Ni_xSi_y, послуживших источником парообразного никеля или его соединений с кремнием, уносимых с поверхности гранул.

Литература

1. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Издательство иностранной литературы, 1966. 833 с.

2. Соколовская Е. М., Гузей Л. С. Металлохимия М.: Московский университет, 1986. 264 с.

3. Торопов Н. А., Барзаковский В. П. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. М.: Академия наук СССР, 1966. 256 с.

4. Куколев Г. В. Химия кремния и физиическая химия силикатов. М.: Высшая школа, 1966. 464 с.

5. Денисов Д. Е., Жидков А. Б. Огнеупорные футеровки, контактирующие с технологической средой в различных установках нефтепереработки и нефтехимии // Химическая техника. 2011. № 2. С. 18–22.

Поступила 03.03.2014

УДК 631.438.2

Л. Н. Москальчук, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, 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)

МЕТОД ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ МИГРАЦИИ ¹³⁷Сs В СИСТЕМЕ «МИНЕРАЛЬНАЯ ПОЧВА – РАСТЕНИЕ»

Разработан метод количественной оценки эффективности неорганических сорбентов для снижения миграции ¹³⁷Cs в системе «минеральная почва – растение», основанный на использовании потенциала связывании радиоцезия RIP(K). Согласно проведенной оценке, для снижения миграции ¹³⁷Cs из почвы в растение в 2 раза необходимо, чтобы отношение *RIP*(K) сорбента и почвы с учетом экономической целесообразности внесения сорбента в почву в дозе 1-4 мас. % было не менее 25 раз. Метод проверен с использованием экспериментальных данных, полученных в вегетационных опытах с внесением в дерново-подзолистую супесчаную почву в качестве неорганических сорбентов палыгорскита, бентонита и чернозема выщелоченного.

A method for quantifying the effectiveness of inorganic sorbents to reduce the migration of ¹³⁷Cs in the system of mineral soil - plant based on the use of Radiocaesium Interception Potential RIP(K) has been developed. According to the carried out assessment to reduce the migration of ¹³⁷Cs from soil to plant that the ratio RIP(K) of the sorbent and soil should be a twice, taking into account the economic feasibility the insertion of sorbent into the soil at a dose of 1-4 wt. % was at least 25 times. The method is verified using experimental data obtained in pot experiments with the insertion of inorganic sorbents as palygorskite, bentonite and leached chernozem into a soddy-podzolic sandy loam soil.

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 почв, которое имеет место в результате аварии на Чернобыльской АЭС, основным источником внутреннего облучения населения служит ¹³⁷Cs. Критическим звеном пищевой цепочки, по которой ¹³⁷Сѕ поступает в организм человека, является система «почва – растение» [1]. В связи с этим снижение миграции ¹³⁷Сѕ в системе «почва – растение» считают актуальной задачей.

Цель данной работы – разработка метода оценки эффективности применения сорбентов для снижения миграции ¹³⁷Сѕ в системе «почва – растение» и его проверка с использованием неорганических сорбентов на примере дерновоподзолистой супесчаной почвы.

Методологический подход к оценке эффективности неорганических сорбентов для снижения миграции ¹³⁷Ся в системе «почва – растение». Согласно равновесной математической модели [2], коэффициент накопления (КН) является линейной функцией параметра миграции (биологической доступности)¹³⁷Сs:

$$\mathbf{K}\mathbf{H} = kA,\tag{1}$$

где k – коэффициент пропорциональности между количеством ¹³⁷Cs, поглощенным растением, и его долей в корневом обменном комплексе; *А* – параметр миграции ¹³⁷Cs в почве. Параметр миграции ¹³⁷Cs определяется со-

гласно следующему выражению:

$$A = \frac{\left[\frac{^{137}\text{Cs}^{+}\right]_{\text{B}}}{\left[\frac{^{137}\text{Cs}^{-}\right]_{\text{B}}}}\frac{1}{\sqrt{\left[\text{Ca}^{2^{+}}\right]_{\text{B}}}},$$
 (2)

где $[^{137}Cs^+]_B$ – концентрация радиоцезия в поч-венном растворе, Бк/л; $[^{137}Cs]$ – концентрация радиоцезия в почве, Бк/кг; [Ca²⁺]_в – концентрация кальция в почвенном растворе, ммоль/л.

Преобразуем выражение (2) с использованием следующих соотношений:

$$K_{d} = \frac{\left[{}^{137}\text{Cs}\right]}{\left[{}^{137}\text{Cs}^{+}\right]_{\text{B}}};$$
(3)

$$RIP(\mathbf{K}) = K_d [\mathbf{K}^+]_{\mathbf{B}}, \qquad (4)$$

где K_d – коэффициент распределения ¹³⁷Cs между твердой фазой почвы и почвенным раствором, л/кг; [K⁺]_в – концентрация калия в почвенном растворе, ммоль/л; *RIP*(K) – потенциал связывания радиоцезия (Radiocaesium Interception Potential), мэкв/кг.

После соответствующих преобразований с использованием выражений (3) и (4) получаем:

$$A = \frac{1}{RIP(K)} \frac{[K^+]_{_{\rm B}}}{\sqrt{[Ca^{2^+}]_{_{\rm B}}}}.$$
 (5)

Селективная сорбция определяет поведение 137 Сѕ в минеральных почвах, а основным механизмом селективной сорбции 137 Сѕ является его ионный обмен на К⁺ и NH₄⁺ на селективных по отношению к цезию сорбционных центрах FES (Frayed Edge Sites) в области клинообразных краев слоистых минералов с кристаллической решеткой типа 2 : 1. Доступ к этим центрам больших гидратированных катионов типа кальция стерически невозможен [3]. В связи с этим при насыщении емкости катионного обмена (EKO) твердой фазы почвы Ca²⁺ ионный обмен 137 Сѕ на К⁺ будет происходить на селективных по отношению к цезию сорбционных центрах FES в соответствии с выражением

$$\frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{o6M}}{[^{137}\text{Cs}^+]_{B}} = K_c(\text{Cs}^+ / \text{K}^+) \frac{[\text{K}^+]_{o6M}}{[\text{K}^+]_{B}}, \qquad (6)$$

где $[^{137}Cs^+]_{oбM}$ – концентрация цезия в твердой фазе почвы, Бк/кг; $K_c(Cs^+ / K^+)$ – коэффициент селективности Cs^+ по отношению к K^+ при ионном обмене на селективных сорбционных центрах FES; $[K^+]_{oбM}$ – концентрация калия в твердой фазе почвы, мэкв/кг. Концентрация ^{137}Cs в почвенном растворе

Концентрация ¹³⁷Сѕ в почвенном растворе обратно пропорциональна величине обменного коэффициента распределения (K_d^{06M}) ¹³⁷Сѕ между твердой и жидкой фазой почвы. После насыщения емкости селективной сорбции (FES) твердой фазы почвы К⁺ концентрация ¹³⁷Сѕ в почвенном растворе достигает наименьшего значения согласно выражениям:

$$K_d^{\rm obm} = \frac{[^{137} \rm Cs^+]_{\rm obm}}{[^{137} \rm Cs^+]_{\rm B}};$$
(7)

$$[FES] = [K^+]_{obm}; \qquad (8)$$

$$RIP^{00M}(K) = K_c(Cs^+ / K^+)[FES];$$
 (9)

$$K_d^{\text{обм}} = \frac{RIP^{\text{оом}}(K)}{\left[K^+\right]_{\text{B}}},\tag{10}$$

где [FES] – емкость селективной сорбции цезия, мэкв/кг; *RIP*^{обм}(К) – обменный потенциал связывания радиоцезия, мэкв/кг.

Анализ выражения (5), с учетом вышеизложенного, позволяет утверждать о том, что после насыщения FES и ЕКО твердой фазы почвы соответственно катионами K⁺ и Ca²⁺ происходит минимизация миграции ¹³⁷Cs в системе «почва – почвенный раствор – растение». Дальнейшее увеличение концентрации катионов K⁺ или Ca²⁺ в почвенном растворе не оказывает влияние на КН. Результаты теоретических исследований (выражение (5)) позволили выявить дополнительные резервы повышения эффективности иммобилизации ¹³⁷Сs путем изменения сорбционных свойств почвы (*RIP*(K) ¹³⁷Cs) в результате внесения в нее неорганических сорбентов и сохранения при этом естественного плодородия почв.

В качестве критерия для количественной оценки снижения миграции ¹³⁷Cs в системе «почва – растение» при внесении в нее неорганических сорбентов использовали значения коэффициентов кратности снижения (КС), рассчитанные согласно соотношению

$$KC = \frac{KH_{(\pi)}}{KH_{(\pi+c)}},$$
 (11)

где $KH_{(п)}$, $KH_{(n+c)}$ – коэффициенты накопления ¹³⁷Cs растением соответственно до и после внесения в почву (п) сорбента (с).

Изменение $RIP(K)^{137}$ Сѕ почвы после внесения в нее сорбента можно рассчитать на основе правила аддитивности:

$$RIP^{\Pi^{+c}}(\mathbf{K}) = RIP^{c}(\mathbf{K})\frac{m_{c}}{m_{\Pi}} + RIP^{\Pi}(K), \quad (12)$$

где $RIP^{c}(K)$, $RIP^{n}(K)$, $RIP^{n+c}(K)$ – потенциал связывания радиоцезия сорбента, почвы и почвы после внесения в нее сорбента соответственно, мэкв/кг; m_{c} , m_{n} – масса сорбента и почвы, кг.

Кратность снижения миграции ¹³⁷Cs в системе «минеральная почва – растение» с учетом экономически обоснованной дозы внесения сорбента в почву (в количестве 1–4 мас. %) можно оценить на основе выражений (5), (11) и (12):

$$KC = \frac{RIP^{c}(K)}{RIP^{n}(K)}M + 1, \qquad (13)$$

где М – доза внесения сорбента в почву, равная

отношению
$$\frac{m_{\rm c}}{m_{\rm n}}$$
, %.

Так, например, при КС = 2 и дозе сорбента, внесенного в почву, 4 мас. %, используя выражение (13), получаем

$$\frac{RIP^{c}(K)}{RIP^{n}(K)} = 25.$$
(14)

Объекты и методы исследований. Для экспериментальной проверки метода оценки эффективности сорбентов для снижения миграции ¹³⁷Cs в системе «почва – растение» использовали данные, полученные в вегетационных опытах с внесением неорганических сорбентов в дерново-подзолистую супесчаную почву, твердая фаза которой представляет собой насыщенный катионами K⁺ и Ca²⁺ ионообменник. В качестве неорганических сорбентов использованы палыгорскит, бентонит и чернозем выщелоченный (табл. 1), применение которых перспективно исходя из технико-экономических соображений и вследствие их невысокой стоимости и доступности.

Шифр образца	Почва / сорбент	Место отбора
ДПС	Дерново-подзолис-	Гомельская область,
	тая супесчаная	Республика Беларусь
ЧВ	Чернозем выщело-	Тульская область,
	ченный	Россия
ПАЛ	Палыгорскит	Месторождение «Бор-
		щевское», Калужская

область, Россия

То же

Характеристика почв и сорбентов

Таблица 1

Физико-химический анализ почвы и сорбентов проводили общепринятыми методами [4, 5]. Исходные физико-химические показатели, полученные для использованных в эксперименте почв и сорбентов, приведены в табл. 2.

Таблица 2 Физико-химические показатели почв и сорбентов

Шифр образца	pH _{KCl}	С _{орг} , %	ЕКО, мэкв/кг
ДПС	$5,72 \pm 0,03$	$1,31 \pm 0,06$	66 ± 6
ЧВ	$5,51 \pm 0,02$	$4,60 \pm 0,52$	331 ± 16
ПАЛ	$7,18 \pm 0,03$	$0,\!27 \pm 0,\!06$	208 ± 11
БЕН	$6,61 \pm 0,02$	$0,\!62 \pm 0,\!09$	529 ± 24

Подготовку почвы, ее загрязнение ¹³⁷Сs, внесение сорбентов в дозе 1 мас. % в загрязненную ¹³⁷Сѕ почву, посев овса, его полив и выделение почвенного раствора проводили по методике [6]. Перед внесением сорбентов в почву их высушивали, размалывали и просеивали через сито с размером ячейки 0,063 мм. Затем сорбенты обрабатывали раствором [3], содержащим 100 ммоль/л Са²⁺ и 0,5 ммоль/л К⁺. Потенциал связывания радиоцезия RIP(К) определяли динамическим методом по методике [3]. Активность ¹³⁷Сѕ в почве, почвенном растворе и растительном материале определяли методом сцинтилляционной гамма-спектрометрии на приборе РУС-91М, содержание ионов K^+ , Ca^{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.

Результаты и обсуждение. Согласно экспериментальным данным, приведенным в работах [7–10], эффективность миграции ¹³⁷Cs в системе «почва – растение» в значительной степени зависит от абсолютной концентрации K^+ в почвенном растворе. Концентрация катионов K^+ и Ca²⁺ в почвенном растворе, выделенном из дерново-подзолистой супесчаной почвы, составляет соответственно 0,35 и 3,72 ммоль/л.

Миграция ¹³⁷Сѕ из почвы в растение значительно снижается при увеличении концентрации K^+ в почвенном растворе до 0,3 ммоль/л. При концентрации K^+ выше 0,3 ммоль/л изменение его содержания в почвенном растворе уже незначительно влияет на миграцию ¹³⁷Сѕ в системе «почва – растение» [10]. Предложенное выражение (13) для оценки влияния сорбента на снижение миграции ¹³⁷Сѕ в системе «почва – растение» применимо для условий, когда поступление ¹³⁷Сѕ в растение не зависит от концентрации K^+ в почвенном растворе. Эти условия соблюдаются для почв, твердая фаза которых представляет собой и ионообменник, насыщенный катионами K^+ и Ca²⁺.

В табл. 3 приведены значения RIP(K) почвы и сорбентов, а в табл. 4 – значения коэффициентов накопления ¹³⁷Cs для проростков овса до и после внесения сорбентов в почву, использованные для расчета теоретических (выражение (13)) и экспериментальных (выражение (11)) значений коэффициентов кратности снижения (КС) миграции ¹³⁷Cs в системе «почва – проростки овса» под действием сорбентов.

Таблица 3

Потенциалы связывания радиоцезия <i>RIP</i> (K)
почвы и сорбентов

Шифр образца	<i>RIP</i> (К), мэкв/кг
ДПС	120 ± 10
ЧВ	8520 ± 450
ПАЛ	6150 ± 370
БЕН	4200 ± 280

Анализ данных, представленных в табл. 4, показывает близость значений коэффициентов КС, полученных расчетным и экспериментальным путем. Среди исследованных сорбентов наибольшее влияние на снижение миграции ¹³⁷Cs в системе «дерново-подзолистая почва – проростки овса» оказывает палыгорскит, для которого значение коэффициента КС составляет около 2.

Заключение. Разработан метод и получено аналитическое выражение для оценки эффективности неорганических сорбентов по снижению миграции ¹³⁷Cs из почвы в растение, являющееся комбинацией значений RIP(K) почвы, сорбента и дозы сорбента, внесенного в почву. Согласно проведенной оценке, для снижения миграции ¹³⁷Cs из почвы в растение в 2 раза необходимо, чтобы отношение RIP(K) сорбента и почвы с учетом экономической целесообразности внесения сорбента в почву в дозе 1–4 мас. % было не менее 25 раз.

БЕН

Бентонит

Вариант опыта	KH (¹³⁷ Cs)	Коэффициент кра мигра	Относительное	
		расчетный	экспериментальный	отклонение, 76
ДПС	1,85	_	—	-
ДПС + 1 мас. % ПАЛ	0,93	1,71	1,99	14,1
ДПС + 1 мас. % БЕН	1,38	1,51	1,34	12,7
ДПС + 1 мас. % ЧВ	1,52	1,35	1,22	10,7

Сравнение полученных расчетных и экспериментальных данных

Разработанный метод проверен с использованием набора экспериментальных данных, полученных в вегетационных опытах с внесением в дерново-подзолистую супесчаную почву в качестве неорганических сорбентов палыгорскита, бентонита и чернозема выщелоченного. В результате исследований установлено, что наибольшее влияние на снижение миграции ¹³⁷Cs из дерново-подзолистой супесчаной почвы в проростки овса оказывает палыгорскит, для которого значение коэффициента КС составляет около 2.

Полученные данные расширяют теоретическое представление о поведении ¹³⁷Cs в системе «почва – растение» и составляют научную основу для совершенствования существующих способов снижения накопления ¹³⁷Cs растениями путем ограничения его миграции из твердой фазы почвы в почвенный раствор.

Литература

1. Юдинцева Е. В., Гулякин И. В. Агрохимия радиоактивных изотопов стронция и цезия. М.: Атомиздат, 1968. 472 с.

2. Москальчук Л. Н., Баклай А. А., Леонтьева Т. Г. Моделирование перехода ¹³⁷Cs из почвы в растения после применения химических веществ // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 136–140.

3. Изучение кинетики селективной сорбции 137 Cs динамическим методом с измерением ак-

тивности в твердой фазе почв / В. Е. Попов [и др.] // Почвоведение. 2011. № 5. С. 556–563.

4. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. 488 с.

5. Вадюнина А. Ф., Корчагина З. А. Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.

6. Влияние калия и кислотности на состояние ¹³⁷Сѕ в почвах и его накопление проростками ячменя в вегетационном опыте / В. С. Анисимов [и др.] // Почвоведение. 2002. № 11. С. 1323–1332.

7. Роль химии в реабилитации сельскохозяйственных угодий, подвергшихся радиоактивному загрязнению / Н. И. Санжарова [и др.] // Рос. хим. ж. 2005. Т. XLIX, № 3. С. 26–34.

8. Метод оценки биологической доступности ¹³⁷Сѕ в лесных почвах / И. В. Коноплева [и др.] // Радиационная биология. Радиоэкология. 2002. Т. 42, № 2. С. 204–210.

9. Коноплева И. В. Исследование биологической доступности ¹³⁷Cs в почвах лесных экосистем: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.01 / ВНИИСХРАЭ. Обнинск, 1999. 27 с.

10. Cationic interactions in radiocaesium uptake from solution by spinach / E. Smolders [et al.] / J. Env. Radioactivity. 1997. Vol. 34. P. 161–170.

Поступила 03.03.2014

Таблица 4

УДК 537.622

А. А. Затюпо, кандидат химических наук, ассистент (БГТУ);

Л. А. Башкиров, доктор химических наук, профессор (БГТУ);

Г. С. Петров, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);

А. И. Галяс, кандидат физико-математических наук,

старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению);

И. А. Великанова, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ві_{1-х}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃

Методом твердофазных реакций синтезированы твердые растворы системы $(1 - x)BiFeO_3 - xNdCoO_3$. Установлены закономерности влияния изовалентного замещения в BiFeO_3 ионов Bi³⁺, Fe³⁺ ионами Nd³⁺, Co³⁺ на кристаллическую структуру, намагниченность и тепловое расширение образующихся твердых растворов Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃. Показано, что замещение до 2% ионов Bi³⁺, Fe³⁺ ионами Nd³⁺ и Co³⁺ в BiFeO₃ приводит лишь к частичному разрушению антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Fe³⁺. По результатам исследования магнитных свойств установлено, что магнитные свойства образцов Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃ (0,05 $\le x \le 0,15$) обусловлены сосуществованием в них антиферромагнитной и ферромагнитной фаз, а образцы Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃ (0,80 $\le x \le 1,0$) являются парамагнитными.

Solid solutions of the $(1 - x)BiFeO_3 - xNdCoO_3$ system were synthesized by a solid-state reactions method. Peculiarities of the influence of isovalent substitution in BiFeO₃ of Bi³⁺, Fe³⁺ ions by Nd³⁺, Co³⁺ ions on the crystal structure, magnetization and thermal expansion of the forming solid solutions Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃ are fixed. It is shown that the substitution up to 2% of Bi³⁺, Fe³⁺ ions in BiFeO₃ by Nd³⁺, Co³⁺ ions leads only to the partial destruction of the antiferromagnetic ordering of the Fe³⁺ ions magnetic moments. According to the results of the magnetic properties investigation it is found that magnetic properties of the samples Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃ (0,05 $\le x \le 0,15$) are due to the coexistence of the antiferromagnetic and ferromagnetic phases but the samples Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃ (0,80 $\le x \le 1,0$) reveal paramagnetic properties.

Введение. В последние десятилетия значительно увеличилось число публикаций, посвященных синтезу и исследованию свойств сегнетомагнетиков (мультиферроиков). Связь между магнитной и электрической подсистемами в сегнетомагнетиках, проявляющаяся в виде магнитоэлектрических (МЭ) эффектов, предоставляет возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и наоборот. Это позволяет разрабатывать на основе мультиферроиков принципиально новые устройства магнитной памяти и спинтроники, сенсоры магнитного поля, устройства записи и считывания информации и др. [1–5].

Одной из проблем практического использования мультиферроиков является поиск материалов, проявляющих МЭ-эффект при комнатной температуре. Феррит висмута BiFeO₃ проявляет как сегнетоэлектрическое, так и антиферромагнитное упорядочение (со слабым ферромагнитным вкладом) при комнатной температуре, что открывает широкие перспективы для его практического применения. Однако магнитоэлектрические взаимодействия в объемных образцах BiFeO₃ являются низкими, что обусловлено существованием сложной пространственно-модулированной спиновой структуры циклоидного типа. Это приводит к отсутствию в таких фазах линейного МЭ-эффекта. Для разрушения несоразмерной магнитной структуры используют различные приемы: приложение сильного магнитного поля, замещение в феррите висмута либо ионов Ві³⁺, либо ионов Fe³⁺, изготовление тонких пленок BiFeO₃ и др. Однако для наблюдения МЭ-эффекта требуются очень высокие величины магнитного поля (~200кЭ) [1, 2, 5], поэтому говорить о практическом применения такого материала достаточно сложно. Стоит также отметить, что результаты по получению гигантских значений МЭ-эффекта, обнаруженные на тонких пленках BiFeO₃, позже не подтвердились. В связи с этим наиболее перспективным направлением является замещение ионов в BiFeO₃.

Целью данной работы являлось установление закономерностей влияния изовалентного замещения в BiFeO₃ ионов Bi³⁺ ионами Nd³⁺ и ионов Fe³⁺ ионами Co³⁺ на кристаллическую структуру, намагниченность и тепловое расширение образующихся твердых растворов.

Методика эксперимента. Синтез поликристаллических образцов твердых растворов $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0; 0,02; 0,05; 0,08; 0,10; 0,15; 0,80; 0,85; 0,90; 0,95; 1,0) осуществлен методом твердофазных реакций из оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Nd_2O_3 и Co_3O_4 . Порошки исходных

соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в течение 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°С на воздухе в течение 8 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5×5 мм². Условия синтеза на воздухе образцов данной системы в зависимости от состава варьировались в широких пределах: $T = 850 - 1250^{\circ}$ С и длительность 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 CuK_α-излучения.

Удельную намагниченность (σ_{yg}) полученных образцов при 7 и 300 К в полях до 14 Тл и удельную магнитную восприимчивость (χ_{yg}) 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.

Термическое расширение образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300– 1100 К при помощи кварцевого дилатометра в динамическом (скорость нагрева и охлаждения $3-5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$) режиме.

Результаты и их обсуждение. Результаты рентгенофазового анализа исследованных твердых растворов на основе феррита висмута представлены на рис. 1. Установлено, что при замещении в BiFeO₃ от 2 до 10 мол. % ионов Bi³⁺ ионами Nd³⁺, а ионов Fe³⁺ ионами Co³⁺ образуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой ромбоэдрически искаженного перовскита, о чем свидетельствует постепенное

уменьшение параметра *а* и увеличение угла α кристаллической решетки ромбоэдрически искаженного перовскита (табл. 1). Это связано с уменьшением эффективного ионного радиуса иона-заместителя $(r_{\rm Bi}^{3+} = 1,20 \text{ Å} [6], r_{\rm Nd}^{3+} =$ = 0,99 Å [6]) при одинаковом анионном окружении, при этом эффективные ионные радиусы ионов Fe³⁺ ($r_{\text{Fe}}^{3+} = 0,67 \text{ Å}$ [6]) и Co³⁺ ($r_{\text{Co}}^{3+} = 0,64 \text{ Å}$ [6]) практически одинаковы. При степенях замещения x = 0,15; 0,80; 0,85; 0,90; 0,95; 1,0 образуются твердые растворы Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃ со структурой орторомбически искаженного перовскита. При этом ряд образцов твердых растворов содержал примеси ферритов Bi₂₅FeO₃₉, Bi₂Fe₄O₉ и CoFe₂O₄. О невозможности получения BiFeO₃ без примесей соединений Bi₂₅FeO₃₉, Ві₂Fe₄O₉ при взаимодействии оксидов висмута (III) и железа (III) свидетельствуют и многочисленные литературные данные [7–12].



Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO_3$ при различных значениях x: I - 0; 2 - 0,02; 3 - 0,05; 4 - 0,08; 5 - 0,10; 6 - 0,15; $7 - 0,80; 8 - 0,85; 9 - 0,90; 10 - 0,95; 11 - 1,0; \bullet - Bi_2Fe_4O_9; \blacktriangle - Bi_{25}FeO_{39}; \blacksquare - CoFe_2O_4$

Таблица 1

Степень замещения х	<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å	Угол α, град.	<i>V</i> , Å ³	Структура
0	3,9650	_	_	89,437	62,324	R(R3c)
0,02	3,9624	-	_	89,494	62,205	R(R3c)
0,05	3,9590	-	_	89,522	62,048	R(R3c)
0,08	3,9555	-	_	89,529	61,880	R(R3c)
0,10	3,9527	-	_	89,568	61,752	R(R3c)
0,15	3,9482	3,9123	4,0332	_	62,299	O (Pnma)
0,80	5,3739	7,6152	5,3786	_	220,111	O (Pnma)
0,85	5,3695	7,5999	5,3615	_	218,791	O (Pnma)
0,90	5,3532	7,5820	5,3589	_	217,505	O (Pnma)
0,95	5,3456	7,5712	5,3522	_	216,618	O (Pnma)
1,0	5,3407	7,5653	5,3433	_	215,886	O (Pnma)

Параметры кристаллической решетки твердых растворов Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃

По мнению ряда авторов, образование примесных побочных продуктов Bi₂₅FeO₃₉, Ві₂Fe₄O₉ происходит не только при твердофазном методе синтеза, но и при получении феррита висмута по золь-гель технологии [13]. Чтобы не допустить формирования Bi₂Fe₄O₉, прибегают к твердофазным реакциям с большим избытком Bi₂O₃ [14]. Однако и в этом случае присутствуют примеси антиферромагнитного Bi₂Fe₄O₉ и парамагнитного Bi₂₅FeO₃₉, которые не исчезают даже после дополнительной термообработки или посредством выщелачивания в разбавленной азотной кислоте [14].

По результатам исследования магнитных свойств твердых растворов на основе феррита висмута было показано, что в зависимости от концентрации замещающего иона образуются двухфазные в магнитном отношении твердые растворы. На зависимости удельной намагниченности σ_{y_A} от T для BiFeO₃ наблюдается резко выраженный максимум в точке перехода антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Fe³⁺ в парамагнитное состояние, позволяющей определить температуру Нееля: $T_N \approx 617$ K (рис. 2).



Рис. 2. Температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma_{y_{\pi}}(I)$ и молярной магнитной восприимчивости $\chi_{MOR}(2)$ для BiFeO₃ в магнитном поле H = 0,86 Тл. Экстраполяция линейного участка уменьшения χ_{MOR} от T до T = 0 К (3)

При 2%-ном замещении в BiFeO₃ ионов Bi³⁺ и Fe³⁺ ионами Nd³⁺ и Co³⁺ соответственно происходит лишь частичное разрушение антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Fe³⁺. Об этом свидетельствует наличие аномалии в виде скачка на температурной зависимости удельной намагниченности, схожей с таковой для феррита BiFeO₃ (рис. 3, вставка). Температура Нееля для данного образца $T_N = 593$ К близка температуре Нееля феррита висмута $T_N = 617$ К. Следовательно, антиферромагнетизм твердого раствора $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO_3$ с x = 0,02 может быть обусловлен именно присутствием в нем фазы BiFeO₃. При этом данные рентгенофазового анализа показывают изменение параметров кристаллической решетки при незначительном замещении ионов. Следовательно, замещение до 2% ионов Bi³⁺, Fe³⁺ ионами Nd³⁺ и Co³⁺ приводит лишь к частичному разрушению антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Fe³⁺.



Рис. 3. Температурные зависимости удельной намагниченности σ_{уд} для образцов ферритов-кобальтитов Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃ при различной степени замещения *x*

С ростом степени замещения x от 0,05 до 0,15 в Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃ происходит увеличение σ_{va} (рис. 3), что может являться следствием структурного искажения при замещении в BiFeO₃ ионов Bi³⁺ ионами редкоземельных элементов с меньшим ионным радиусом, чем у ионов висмута, которое приводит к разрушению пространственно-модулированной спиновой структуры и появлению слабого ферромагнетизма. Подобное поведение также наблюдалось и у образцов $Bi_{1-r}Ln_rFe_{1-r}Co_rO_3 (Ln - La^{3+}, Sm^{3+})$ при $0,05 \le x \le 0,3$, описанных в работе [15–17]. Следует отметить, что твердые растворы $Bi_{1-x}Nd_{x}Fe_{1-x}Co_{x}O_{3}$ с x = 0,10 и 0,15 содержали примесь феррита кобальта CoFe₂O₄, который также может вносить вклад в ферромагнетизм данных образцов. Присутствие примесной фазы феррита кобальта сильно затрудняет интерпретацию магнитных свойств данных твердых растворов. При этом есть основание считать, что ферромагнетизм образцов Bi_{1-r}Nd_rFe_{1-r}Co_rO₃ $(0,1 \le x \le 0,15)$ обусловлен не только присутствием ферромагнитной фазы CoFe2O4, но и слабым ферромагнетизмом основной фазы, поскольку температура Кюри Т_с данных образцов (табл. 2) и феррита кобальта отличается на 20-50 К (для Со Fe_2O_4 $T_c = 793$ К [18]), а во-вторых, даже в тех образцах, где данная примесь отсутствует, наблюдается увеличение удельной намагниченности (рис. 3).

	Таблица 2
Температура Кюри (<i>T_c</i>) и удельн	ная
намагниченность при T = 300 1	К
для ферритов-кобальтитов Bi _{1-x} Nd _x Fe	$e_{1-x}Co_xO_3$

Степень	Температура	σ_{yg} при $T = 300$ К,
замещения х	Кюри <i>T_c</i> , К	$\Gamma c \cdot c m^3/\Gamma$
0,05	772	1,49
0,08	768	2,89
0,1	766	3,96
0,15	765	6,60

Следует сказать, что температурные зависимости удельной намагниченности для полученных образцов (рис. 3) характеризуются некоторыми аномалиями, не присущими ферромагнетикам: наличием размытого максимума на зависимостях $\sigma_{v_{d}}$ от *T* в интервале температур 200-350 К, где удельная намагниченность не увеличивается, а снижается при уменьшении температуры; а также существованием при температуре ≈ 620 К небольшой аномалии, совпадающей с температурой Нееля для феррита BiFeO₃. Данные обстоятельства свидетельствуют о том, что в этих образцах, кроме ферромагнитной, присутствует также и антиферромагнитная фаза. Следовательно, в образцах Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃, у которых зависимости $\sigma_{v\pi}$ от T имеют вышеуказанные особенности, замещение до 15% ионов Bi³⁺, Fe³⁺ ионами Nd^{3+} , Co³⁺ в двух катионных подрешетках BiFeO₃ не приводит к полному разрушению антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Fe³⁺ в базовом соединении BiFeO₃.

Полученные полевые зависимости удельной намагниченности (рис. 4) показали наличие самопроизвольной и остаточной намагниченности (табл. 3), что также подтверждает присутствие ферромагнитной фазы как в образцах $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO_3$ с x = 0,05; 0,08, в которых отсутствует примесь феррита кобальта CoFe₂O₄, так и в образцах с x = 0,10; 0,15, в которых эта ферромагнитная фаза присутствует.

Таким образом, анализ температурных и полевых зависимостей удельной намагниченности для образцов $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO_3$ (0,05 $\leq x \leq$ 0,15) показывает, что их магнитные свойства определяются сосуществованием в них антиферромагнитной и ферромагнитной фаз.

Полевые зависимости удельной намагниченности для ферритов-кобальтитов $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO_3$ с x = 0.80; 0.90 и 1.00 при температуре 300 К (рис. 5, δ) показывают, что при увеличении напряженности магнитного поля до 14 Тл удельная намагниченность образцов увеличивается линейно.



Рис. 4. Зависимость удельной намагниченности (σ_{ya}) от напряженности магнитного поля (*H*) при температурах 5 К (*a*) и 300 К (δ) для образцов Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃ (0,05 $\leq x \leq 0,15$) при различной степени замещения *x*

Таблица 3

Величины самопроизвольной удельной намагниченности (σ₀) и удельной намагниченности в магнитном поле 14 Тл (σ₁₄), удельной остаточной намагниченности (σ_r) при 7 и 300 К для Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃

C		7 K	300 K		
состав х	σ₀, Гс∙см³/г	σ _{14,} Гс∙см³/г	σ _r , Гс∙см³/г	σ₀, Гс∙см³/г	σ ₁₄ , Гс∙см³/г
0,02	0,2	1,8	0,02	0,3	1,4
0,05	2,4	3,8	1,0	1,5	2,4
0,08	4,8	6,7	2,0	2,9	3,9
0,10	6,5	8,1	2,8	3,9	4,9
0,15	11,3	13,6	5,0	6,6	7,7

При температуре 5 К в полях выше 2 Тл (рис. 5, *a*) наблюдается тенденция к выходу намагниченности на насыщение. При этом для образцов с x = 0.8; 0.9; 1,0 в полях 2–12 Тл наблюдается магнитный гистерезис, свидетельствующий о наличии фазы со свойствами слабого ферромагнетика, однако при уменьшении магнитного поля от 14 Тл до нуля остаточная удельная намагниченность отсутствует.



Рис. 5. Зависимость удельной намагниченности (σ_{ya}) от напряженности магнитного поля (H) при температурах 5 К (a) и 300 К (δ) для образцов Ві_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃ при различной степени замещения x

Для получения дополнительной информации о возможности дальнейшего практического использования полученных образцов системы (1-x)BiFeO₃ – xNdCoO₃ были проведены дилатометрические исследования. Показано, что для твердых растворов Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃ с незначительным замещением ионов висмута и железа зависимости относительного удлинения от температуры являются практически линейными (рис. 6, а). При увеличении концентрации ионовзаместителей температурные зависимости относительного удлинения образцов Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃ $(0,80 \le x \le 1,0)$ становятся нелинейными (рис. 6, б). Показано, что величина коэффициента линейного теплового расширения образцов Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃ в области температур 400-1000 К при увеличении степени замещения х постепенно увеличивается: от $11,8 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹





Рис. 6. Температурная зависимость относительного удлинения $\Delta l/l_0$ для образцов $\mathrm{Bi}_{1-x}\mathrm{Nd}_x\mathrm{Fe}_{1-x}\mathrm{Co}_x\mathrm{O}_3$ при различной степени замещения *x*

Заключение. Методом твердофазных реакций синтезированы твердые растворы системы (1-x)BiFeO₃ – xNdCoO₃. Установлено, что ромбоэдрическая фаза устойчива при степени замещения $x \le 0,1$, а при дальнейшем увеличении концентрации ионов-заместителей твердые растворы Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃ имеют орторомбически искаженную структуру перовскита. В результате проведенных исследований магнитных свойств $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO_3$ показано, что образцы $(0,05 \le x \le 0,15)$ в магнитном отношении являются неоднородными; в них сосуществуют как ферромагнитная, так и антиферромагнитная фазы, и они являются сегнетомагнитными материалами, перспективными для практического использования в различных областях науки и техники. Таким образом, выявлен характер влияния природы и концентрации замещающих ионов на кристаллическую структуру, магнитные свойства и тепловое расширение образующихся

твердых растворов, что позволит получать функциональные материалы с заданными свойствами.

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

Литература

1. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи физических наук. 2012. Т. 182, № 6. С. 593–620.

2. Catalan G., Scott J. F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite // Advanced Materials. 2009. Vol. 21. P. 2463–2485.

3. Khikhlovskyi V. V. The renaissance of multiferroics: bismuth ferrite (BiFeO₃) – a candidate multiferroic material in nanoscience. 2010. URL: http://www.rug.nl/zernike/education/ topmasternanoscience/NS190Khikhlovskyi.pdf (дата обращения: 22.03.2012).

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

5. Пятаков А. П. Магнитоэлектрические и флексомагнитоэлектрические эффекты в мультиферроиках и магнитных диэлектриках: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.11. Москва, 2013. 212 с.

6. Шаскольская М. П. Кристаллография. М.: Высш. шк., 1976. 391 с.

7. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / Н. А. Торопов [и др.]. Л.: Наука, 1969. 822 с.

8. Achenbach G. D., James W. J., Gerson R. Preparation of single-phase polycrystalline $BiFeO_3$ // J. Am. Ceram. Soc. 1967. V.50. P.437.

9. Maître A., François M., Gachon J. C. Experimental Study of the Bi_2O_3 -Fe₂O₃ Pseudo-Binary System // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2004. V. 25, No. 1. P. 59–67.

10. Особенности образования BiFeO₃ в смеси оксидов висмута и железа (III) / М. И. Морозов [и др.] // Журнал общей химии. 2003. Т.73, вып. 11. С. 1772–1776.

11. Оптические свойства керамики BiFeO₃ в диапазоне частот 0,3 – 30 THz / Г. А. Командин [и др.] // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, вып. 4. С. 684–692.

12. Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic $BiFeO_3 / M$. S. Bernardo [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. P. 3047–3053.

13. Carvalho T. T., Tavares P. B. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃ // Mater. Letters. 2008. V. 62. P. 3984–3986.

14. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals / D. Lebeugle [et al.] // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P.024116-1–024116-8.

15. Затюпо А. А. Физико-химические свойства твердых растворов на основе феррита висмута и кобальтитов, галлатов лантана, самария со структурой перовскита: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21, 02.00.04. Минск, 2013. 190 с.

16. Пилейко С. В., Затюпо А. А., Башкиров Л. А. Кристаллическая структура и магнитные свойства твердых растворов ферритовкобальтитов Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}Co_xO₃ // Физика конденсированного состояния: материалы XXI Междунар. науч.-практ. конф. аспир., магистр. и студ. (Гродно, 18–19 апр. 2013 г.) / ГрГУ им. Я. Купалы [и др.]; редкол.: Г.А. Хацкевич (гл. ред.) [и др.]. Гродно: ГрГУ, 2013. С. 118–120.

17. Кристаллическая структура и магнитные свойства твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}Ln_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($Ln - \text{La}^{3+}$, Nd^{3+} , Sm^{3+}) / А. А. Затюпо [и др.] // Молодежь в науке – 2013: материалы X Междунар. науч. конф. молодых ученых, Минск, 19–22 нояб. 2013 г. Минск, 2013. С.723–727.

18. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. 504 с.

Поступила 03.03.2014

УДК 541.124+546.431

У Цзэ, аспирант (БГТУ);

Л. А. Башкиров, доктор химических наук, профессор (БГТУ);

С. В. Слонская, кандидат химических наук, доцент (БГАТУ);

С. В. Труханов, старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению);

Л. С. Лобановский, старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению);

А. И. Галяс, старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ ФЕРРИТОВ Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉

Твердофазным методом из оксидов Fe₂O₃, Gd₂O₃, ZnO и карбоната SrCO₃ получены образцы высококоэрцитивных ферритов Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ (x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5) со структурой магнетоплюмбита, определена зависимость параметров кристаллической ячейки *a* и *c* от величины *x*. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы с $x \ge 0,1$ были неоднофазными, а образцы с $x \ge 0,2$ кроме основной фазы со структурой магнетоплюмбита содержали примесные фазы α -Fe₂O₃, Gd₃Fe₅O₁₂. Установлено, что увеличение параметра *x* приводит к незначительному уменьшению температуры Кюри (от 727 К для SrFe₁₂O₁₉ до 714 К для феррита с x = 0,5). Установлено, что твердый раствор феррита Sr_{0.9}Gd_{0.1}Fe_{11.9}Zn_{0.1}O₁₉ при 300 К имеет значения самопроизвольной намагниченности (n_0) и коэрцитивной силы ($_{\sigma}H_c$) больше, чем у феррита с x = 0 на 1,3 и 2,3% соответственно, а при значениях x > 0,1 величины этих магнитных свойств постепенно уменьшаются.

High-coercivity ferrite samples $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ (x = 0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5) with magnetoplumbite structure were prepared from oxides Fe_2O_3 , Gd_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. XRD showed that the samples with $x \ge 0.1$ were not single-phase, and the samples with $x \ge 0.2$ contained not only bases phase with the structure of magnetplumbite, but also the α -Fe₂O₃ and Gd₃Fe₅O₁₂ phases. It was found that increase of the *x* value leads to a slight decrease in the Curie temperature (from 727 K for the basic ferrite $SrFe_{12}O_{19}$ to 714 K for $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ solid solution with x = 0.5). It has been found that at 300 K values of spontaneous magnetization (n_0) and coercive force ($_{\sigma}H_c$) of solid solution $Sr_{0.9}Gd_{0.1}Fe_{11.9}Zn_{0.1}O_{19}$ are respectively 1.3 and 2.3% higher than for the base ferrite $SrFe_{12}O_{19}$, and values of samples with x > 0.1 of these magnetic properties decreases gradually.

Введение. Ферриты $BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$ со структурой минерала магнетоплюмбита являются одноосными ферримагнетиками, имеют большую величину коэрцитивной силы (H_c) , хорошую химическую стабильность, низкую цену и широко используются для изготовления постоянных магнитов [1-3]. До конца прошлого века улучшение магнитных свойств постоянных магнитов из ферритов BaFe₁₂O₁₉, SrFe₁₂O₁₉ в основном достигалось за счет модификации технологии их изготовления. Проведение таких работ позволило поднять энергетическое произведение (BH)_{тах} анизотропных постоянных керамических магнитов до величины 35 кДж/м³, но эта величина значительно меньше теоретически возможной. Очевидно, дальнейший прогресс в улучшении качества постоянных магнитов из ферритов бария и стронция можно ожидать не только за счет модификации технологии их получения (это направление почти исчерпано), но также и за счет целенаправленного, научнообоснованного изменения состава твердых растворов на основе ферритов бария и стронция со структурой магнетоплюмбита. До настоящего времени перспективным направлением поиска новых магнитотвердых материалов является изучение твердых растворов на основе $SrFe_{12}O_{19}$, в котором ионы Sr^{2+} частично замещены ионами редкоземельных элементов Ln^{3+} (Ln - La, Nd, Pr, Sm), а эквивалентное количество ионов Fe^{3+} замещено ионами M^{2+} (M - Zn, Co, Mn) [4–10]. В настоящей работе проведен синтез ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ (x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5) со структурой магнетоплюмбита, изучены их кристаллическая структура, температура Кюри, намагниченность насыщения и коэрцитивная сила.

Методика эксперимента. Керамические образцы ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ (x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5) синтезированы твердофазным методом из оксидов гадолиния (Gd_2O_3), железа (Fe_2O_3), цинка (ZnO) и карбоната стронция ($SrCO_3$). Все реактивы имели квалификацию (ч.д.а.). Перемешивание и помол исходных соединений, взятых в необходимом соотношении, проводили в планетарной мельнице «Puluerizette 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 на подложках из оксида алюминия при температуре 1473 К на воздухе в течение 8 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, мололи, прессовали таблетки диаметром 9 мм, высотой 2–3 мм и бруски размера 5×5×30 мм³, которые обжигали при 1473 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 кристаллической решетки были рассчитаны с помощью рентгеноструктурного табличного процессора RTP. Зависимости удельной намагниченности от температуры и величины магнитного поля ферритов Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ получены в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению. Удельную намагниченность (σ_{va}) порошков ферритов в магнитном поле 8,6 кЭ измеряли методом Фарадея в интервале температур 77-900 К. Удельная намагниченность насыщения и параметры петли гистерезиса удельной намагниченности образцов ферритов цилиндрической формы длиной 5,0-5,4 мм и диаметром 1-1,2 мм были измерены вибрационным методом в магнитом поле до 14 Тл при температурах 5 и 300 К.

Результаты и их обсуждение Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) показал, что образец феррита $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ с x = 0 был однофазным со структурой магнетоплюмбита; образцы с $x \ge 0,1$, кроме основной фазы со структурой магнетоплюмбита, содержали также фазу α-Fe₂O₃, количество которой постепенно увеличивалось при увеличении х до 0,5; в образцах с $x \ge 0,2$ присутствовала фаза феррита гадолиния Gd₃Fe₅O₁₂. В образцах с $x \ge 0,3$ присутствовали фазы ZnFe₂O₄ и GdFeO₃; в образцах с x = 0,4, 0,5 – фаза Gd₂O₃. Можно было предположить, что присутствие в этих образцах примесных фаз обусловлено незавершенностью твердофазных реакций. В связи с этим неоднофазные образцы ферритов Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn _xO₁₉ с x = 0,1, 0,2 дробили, мололи, прессовали в таблетки и обжигали дополнительно на воздухе при 1473 К в течение 4 ч. Рентгенофазовый анализ этих дополнительно обожженных образцов показал, что в образце феррита $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ с x = 0,1 содержание фазы α-Fe₂O₃ уменьшилось, но полностью она не исчезла. Дифрактограмма образца с x = 0,2 практически не изменилась. Это показывает, что предельная величина степени замешения х ионов Sr^{2+} , Fe^{3+} ионами Gd^{3+} , Zn^{2+} в феррите SrFe₁₂O₁₉ при 1473 К чуть меньше 0,1. В табл. 1 приведены значения параметров кристаллической решетки а, с и объема V элементарной ячейки образцов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$. Видно, что увеличение степени замещения x от 0 до 0,1 приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки a и c от величин 5,8838, 23,046 Å для $SrFe_{12}O_{19}$ до 5,8818, 23,033 Å, а при дальнейшем увеличении степени замещения x до 0,5 параметры кристаллической решетки a и cизменяются без определенной закономерности.



Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$: x = 0 (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6), и образцов с x = 0,1 (7); 0,2 (8), дополнительно обожженных при 1473 K: $o - \alpha$ -Fe₂O₃, $* - Gd_3Fe_5O_{12}$, $+ - GdFeO_3$, $\Box - ZnFe_2O_4$, $\wedge - Gd_2O_3$

Таблица 1

Значения параметров *a*, *c* и *V* кристаллической решетки ферритов Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ со структурой магнетоплюмбита

x	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	V, Å ³
0	5,8838	23,046	689,957
0,1	5,8818	23,033	690,059
0,2	5,8849	23,058	691,563
0,3	5,8837	23,053	691,121
0,4	5,8833	23,093	692,223
0,5	5,8831	23,092	692,161

Полученные в настоящей работе значения параметров кристаллической решетки *a*, *c* и объема V для SrFe₁₂O₁₉ незначительно отличаются от литературных данных [11] для этого феррита (*a* = 5,8844 Å, *c* = 23,05 Å, *V* = 691,20 Å³).

Фотографии поверхности скола образцов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610V (Япония), представлены на рис. 2. На фотографиях видно, что большинство кристаллитов (зерен) не имеют хорошей огранки и их размер составляет 1,5–4,0 мкм.



Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки ϕ ерритов системы $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$, увеличение в 5000 раз

На рис. 3 для исследованных образцов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ приведены температурные зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{y_{\pi}}$), измеренной методом Фарадея в магнитном поле 0,86 Тл в интервале температур 77–900 К, позволившие определить температуру Кюри (T_c) этих ферритов, значения которой приведены в табл. 2.



Рис. 3. Температурные зависимости удельной намагниченности σ_{y_A} образцов ферритов Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ при *x*: 1 - 0; 2 - 0, 1; 3 - 0, 2; 4 - 0, 3; 5 - 0, 4; 6 - 0, 5

Установлено, что увеличение параметра состава x образцов Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ приводит к незначительному уменьшению температуры Кюри от 727 К для SrFe₁₂O₁₉ до 714 К для феррита с x = 0,5.

На рис. 4 в качестве примера приведена петля гистерезиса намагниченности для $SrFe_{12}O_{19}$ при температуре 5 К. Видно, что намагниченность насыщения этого феррита достигается в полях около 3 Тл, выше которых происходит небольшое безгистерезисное возрастание намагничивания за счет парапроцесса.





Подобные петли магнитного гистерезиса удельной намагниченности при температурах 5 и 300 К в магнитных полях до 14 Тл получены и для других образцов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ (0 < x ≤ 0,5). Однако на рис. 5 для лучшей наглядности они приведены для магнитных полей лишь до 3 Тл, т. е. без участка линейной зависимости $\sigma_{y_{A}}$ от H, но которые в интервале магнитных полей 3-14 Тл присутствуют на всех экспериментально полученных петлях магнитного гистерезиса исследованных ферритов. Путем экстраполяции линейного участка зависимости σ_{va} от *H* до H = 0 Тл для SrFe₁₂O₁₉ (рис. 4) и для всех других исследованных ферритов при температурах 5 и 300 К определены значения удельной самопроизвольной намагниченности (оо), значения которой приведены в табл. 2. Для образцов ферритов Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ с x = 0; 0, 1 по формуле

$$n_o = \frac{\sigma_o \cdot M}{5585},$$

где M – молярная масса соответствующего феррита, 5585 – величина, равная произведению величины магнетона Бора (μ_B) на число Авогадро, рассчитаны значения самопроизвольной намагниченности (n_o) , выраженной в магнетонах Бора на одну формульную единицу феррита (табл. 2). За величину удельной намагниченности насыщения (σ_s) соответствующего феррита принималась величина удельной намагниченности, измеренной в магнитном поле 3 Тл.

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что величины σ_s для всех исследованных ферритов лишь незначительно меньше величин σ_0 . Величины n_0 одной формульной единицы феррита Sr_{0.9}Gd_{0.1}Fe_{11.9}Zn_{0.1}O₁₉ при температурах 5 и 300 К соответственно больше, чем для базового феррита SrFe₁₂O₁₉ на 1,7 и 1,3%. Однако при дальнейшем увеличении степени замещении от 0,2 до 0,5 наблюдается уменьшение величины самопроизвольной намагниченности n_o и σ_s. Отметим, что твердый раствор феррита $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ с x = 0,1при 300 К имеет значения самопроизвольной намагниченности n_o и коэрцитивной силы _бH_c больше, чем у феррита SrFe₁₂O₁₉, на 1,3 и 2,3% соответственно. Такое увеличение при 300 К самопроизвольной намагниченности и коэрцитивной силы при замещении ионов Sr²⁺, Fe³⁺ ионами Gd^{3+} , Zn^{2+} в феррите $SrFe_{12}O_{19}$ до x = 0,1 должно приводить к увеличению энергетического произведения (BH)_{тах} постоянных магнитов при 300 К изготовления из твердого раствора Sr_{0.9}Gd_{0.1}Fe_{11.9}Zn_{0.1}O₁₉. Однако при увеличении х от 0,1 до 0,5 наблюдается постепенное уменьшение величин коэрцитивной силы $_{\sigma}H_{c}$ при температурах 5 и 300 К (табл. 2), и коэрцитивная сила $_{\sigma}H_{c}$ при 5 и 300 К для образца с x = 0,2 меньше, чем для SrFe₁₂O₁₉. При этом для всех исследованных ферритов повышение температуры от 5 до 300 К приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы (табл. 2).



Рис. 5. Петли гистерезиса удельной намагниченности $\sigma_{y_{\pi}}$ при температурах 5 К (*1*) и 300 К (2) для $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ при x = 0,1 (*a*), x = 0,2 (*б*), x = 0,3 (*в*), x = 0,4 (*2*)

Заключение. Твердофазным методом получены образцы ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ (x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5). Рентгенофазовый анализ показал, что образцы с $x \ge 0,1$ были неоднофазными. Образцы с $x \ge 0,2$ кроме основной фазы твердых растворов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ со структурой магнетоплюмбита содержали примесные фазы α -Fe₂O₃, Gd₃Fe₅O₁₂.

Установлено, что увеличение параметра состава x образцов ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ приводит к незначительному уменьшению температуры Кюри от 727 К для $SrFe_{12}O_{19}$ до 714 К для феррита с x = 0,5.

Таблица 2

Температура Кюри (T_c), удельная самопроизвольная намагниченность (σ₀), удельная намагниченность насыщения (σ_s), самопроизвольная намагниченность одной формульной единицы (n₀), удельная остаточная намагниченность (σ_r), коэрцитивная сила (_σH_c) образцов ферритов Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ при 5 и 300 К

	<i>T</i> =			<i>T</i> = 5 K	T = 5 K			<i>T</i> = 300 K		
x	Г _с , К	$\sigma_{o,}$ A · m ² /кг	$n_{\rm o}, \mu_B$	$\sigma_s, A \cdot { m m}^2/{ m kf}$	$σ_r, A \cdot m^2/\kappa\Gamma$	_о <i>H</i> _c , кА/м	$n_{\rm o}, \mu_B$	$\sigma_s, A \cdot M^2/к\Gamma$	$σ_r, A \cdot m^2/\kappa\Gamma$	_о <i>H</i> _c , кА/м
0	727	97,05	18,45	96,13	43,55	143,64	12,69	66,21	32,33	259,14
0,1	718	97,95	18,76	96,71	42,44	118,02	12,85	67,08	32,97	265,21
0,2	717	88,45	_	87,88	35,13	105,56	_	57,58	27,57	238,04
0,3	716	86,62	_	86,61	27,62	83,11	_	50,54	21,12	214,46
0,4	716	76,34	_	76,28	22,01	59,08	_	43,95	19,35	174,88
0,5	714	74,71	_	74,53	16,35	53,99	_	42,27	18,82	174,26

Установлено, что твердый раствор феррита $Sr_{0,9}Gd_{0,1}Fe_{11,9}Zn_{0,1}O_{19}$ при 300 К имеет значения самопроизвольной намагниченности n_0 и коэрцитивной силы ${}_{\sigma}H_c$ больше, чем у феррита $SrFe_{12}O_{19}$, на 1,3 и 2,3% соответственно. Такое увеличение при 300 К самопроизвольной намагниченности коэрцитивной силы твердого раствора $Sr_{0,9}Gd_{0,1}Fe_{11,9}Zn_{0,1}O_{19}$ должно приводить к увеличению энергетического произведения (*BH*)_{тах} постоянных магнитов изготовления из этого твердого раствора.

Литература

1. Смит Я., Вейн Ч., Ферриты. Физические свойства и практическое применение. М., 1962. 504 с.

2. Технология производства материалов магнитоэлектроники / Л. М. Летюк [и др.]. М.: Металлургия, 1994. 416 с.

3. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. В 3 т. М.: Мир, 1976. Т. 2. 504 с.

4. 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.

5. Yamamoto H., Obara G. Magnetic properties of anisotropic sintered magnets using Sr - La - Co system powders by mechanical compounding

method // J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 2000. Vol. 47. P. 796-800.

6. 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.

7. 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.

8. On the solubility of rare earths in M-type $SrFe_{12}O_{19}$ hexaferrite compounds / L. Lechevllier [et al.] // J. of Phys: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. P. 175203–175212.

9. Кристаллическая структура и магнитные свойства высококоэрцитивных твердых растворов Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ / Д. Д. Полыко [и др.] // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 1. С. 81–86.

10. Crystal structure and magnetic properties of $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ solid solutions / Wu Ze [et al.] // Inorganic Materials. 2014. Vol. 50, No. 3. P. 285–290.

11. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard Card № 84–1531.

Поступила 03.03.2014

УДК 66.097.3

И. М. Жарский, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ); И. И. Курило, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); Е. В. Крышилович, ассистент (БГТУ); Д. С. Харитонов, студент (БГТУ) СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛЬНЫХ ОСТАТКОВ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ ТЭС

Внедрение способов комплексной переработки ванадийсодержащих промышленных отходов обеспечивает решение двух основных задач: расширение сырьевой базы на остродефицитный металл и снижение экологической нагрузки на природную среду. Разработаны комбинированный и гидрометаллургический способы выделения ванадия из зольных остатков шламов ТЭС, позволяющие извлекать до 95% ванадия, содержащегося в отходах, и получать ванадийсодержащий продукт, пригодный для дальнейшего использования в различных областях промышленности.

Application of vanadium industrial waste complex processing provides the decision of two main tasks: expanding the raw material base for extremely scarce metal and reduction of an environmental impact on nature. Combined and hydrometallurgical methods of vanadium extraction from the ash residues of TPS vanadium sludge have been developed. These methods allow to extract up to 95% of vanadium that contains in waste, and to obtain a vanadium product suitable for using in different areas of industry.

Введение. В ряде промышленно развитых стран количество ванадия, получаемого из вторичного ванадийсодержащего сырья, составляет значительную долю от общего объема, производимого из традиционного сырья.

Несмотря на то что большинство крупных производителей тепловой энергии в Республике Беларусь в настоящее время перешли на использование природного газа, разработка способов переработки ванадийсодержащих шламов (ВШ) теплоэлектростанций является актуальной, так как объемы накопления данного вида отходов на территории республики весьма существенны и в настоящее время, по данным РУП «БелНИЦ «Экология», составляют более 10 тыс. т. Кроме того, топливный мазут является резервным топливом, объемы его производства в нашей стране постоянно увеличиваются и за последние три года составляют около 55 500-60 000 тыс. т/год [1]. При этом экспортируется около 80% производимого топливного мазута, а остальное потребляется отечественными предприятиями. Если считать, что ежегодно в стране расходуется около 1000 тыс. т данного вида топлива, средняя зольность которого составляет 0,1%, а содержание ванадия в золе в пересчете на V₂O₅ - 3%, то в год производится около 1 тыс. т ванадийсодержащих шламов, включающих около 30 т V₂O₅. Актуальность проводимых исследований также обусловлена тем, что в последнее время рядом предприятий строительной промышленности в качестве топлива широко используется нефтяной кокс, зольность которого составляет 0,8-1,5%, а содержание ванадия в золе – до 0,1% [2-5].

В Республике Беларусь в настоящее время отсутствуют промышленно опробованные тех-

нологии извлечения ванадия из промышленных ванадийсодержащих отходов. Поэтому разработка способов переработки ВШ обеспечивает решение двух основных задач: расширение сырьевой базы на остродефицитный металл и снижение экологической нагрузки на природную среду.

Основная часть. 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 V₂O₅.

Гравиметрическим методом проведено изучение растворимости ВШ в воде при различных температурах, а также в растворах соляной и серной кислот, аммиака, щелочей различной концентрации [6-8]. Установлено, что шламы теплоэлектростанций в наибольшей степени растворимы в соляной кислоте, наименьшая растворимость наблюдается в растворе аммиака, серной кислоте и воде при температуре 20°С. Для оптимизации водопотребления и увеличения степени выделения ванадийсодержащих компонентов процесс выщелачивания целесообразно проводить в две стадии при соотношении твердой и жидкой фазы 1:5 при перемешивании в течение 10 мин. Ультразвуковая обработка суспензий золы в сернокислых окислительных средах не приводит к существенному увеличению растворимости зольных остатков и степени извлечения соединений ванадия из них.

Установлено, что оптимальными условиями термогидролитического выделения соединений ванадия из растворов выщелачивания являются предварительное окисление предгидролизных растворов персульфатом аммония при мольном соотношении $n(V_2O_5) : n((NH_4)_2S_2O_8) = 5 : 1$ и пероксидом водорода $- n(V_2O_5) : n(H_2O_2) =$ = 1 : 2.

Проведенные исследования позволили предложить два способа переработки зольных остатков ванадийсодержащих шламов ТЭС: комбинированный (рис. 1) и гидрометаллургический (рис. 2).

Комбинированный способ (рис. 1) выделения ванадийсодержащих продуктов из шламов ТЭС включает следующие стадии:

 высокотемпературный обжиг с добавлением в качестве реакционноспособной добавки карбоната натрия, хлорида натрия или их смеси, а также смеси хлорида натрия и персульфата аммония;

2) выщелачивание обожженной шихты водой и растворами серной кислоты;

3) осаждение соединений ванадия из растворов термогидролитическим методом либо гидроксидом аммония.

Для проведения окислительного обжига золу предварительно просеивали, измельчали и высушивали до постоянной массы при температуре 60°С. Навеску золы смешивали с реакционно-способной добавкой и прокаливали полученную шихту в муфельной печи при температуре 900°С в течение 90 мин. После прокаливания тигли охлаждали в эксикаторе. По результатам взвешивания реакционной смеси до и после прокаливания определяли потери массы при спекании.

Выщелачивание ванадийсодержащих компонентов из спека проводили в водных растворах электролитов при соотношении твердой и жидкой фаз 1:10. Образовавшиеся после выщелачивания осадки отфильтровали, высушивали в сушильном шкафу при температуре 60°С и взвешивали.

По данным гравиметрического анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исходной золы и зольных остатков, полученных после окислительного обжига и выщелачивания, определяли степень выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ВШ ТЭС и степень выделения их из полученных растворов выщелачивания.

Установлено, что наибольшей растворимостью также обладают спеки, полученные при высокотемпературном обжиге шихты, содержащей хлорид натрия, что, по-видимому, связано с хорошей растворимостью хлоридов металлов, входящих в состав ванадийсодержащих шламов.



Рис. 1. Схема переработки зольных остатков, образующихся при сжигании мазута, комбинированным способом



Рис. 2. Схема переработки зольных остатков, образующихся при сжигании мазута, гидрометаллургическим способом

Максимальная растворимость (более 40% от первоначальной массы шихты) наблюдается для спеков, полученных для шихт следующих составов: зола и NaCl (массовые соотношение компонентов 1:1); зола, NaCl и $(NH_4)_2S_2O_8$ (массовые соотношение компонентов 5:4:1). Необходимо отметить, что для спеков, полученных из шихты, содержащей персульфат аммония, растворимость в воде превышает растворимость в 1 М растворе серной кислоты, что объясняется образованием малорастворимых сульфатов металлов, присутствующих в золе.

Степень выщелачивания ванадийсодержащих компонентов по изученным схемам переработки ванадийсодержащих шламов электростанций в пересчете на V_2O_5 изменяется от 40 до 95%. Минимальная степень выщелачивания наблюдается при обработке водой спеков, полученных при обжиге шихты, содержащей золу, NaCl и (NH₄)₂S₂O₈ с массовым соотношением компонентов 5 : 4 : 1. Максимальная степень выщелачивания наблюдается при обработке 1 М H₂SO₄ спеков, полученных при обжиге шихты, содержащей золу, NaCl с массовым соотношением компонентов 5 : 4 : 1. Т.

Содержание ванадия в выделенном из растворов выщелачивания продукте зависит от способа его выделения и изменяется в интервале от 1,3 до 10,0%. Многократное использование растворов выщелачивания позволяет получать более концентрированные по ванадийсодержащим компонентам растворы и увеличить содержание ванадия в выделенном продукте до 25–30%. Данные РФА показывают, что выделенный продукт представляет собой ванадат натрия-магния (NaMg₄(VO₄)₃).

Гидрометаллургический способ переработки ванадийсодержащих шламов включает следующие стадии (рис. 2):

1) измельчение сырья;

2) двухстадийное выщелачивание ванадийсодержащих компонентов из зольных остатков растворами соляной кислоты с добавлением пероксида водорода (pH = 1-2);

3) фильтрование;

4) выделение соединений ванадия из растворов выщелачивания термогидролитическим методом;

5) отделение V_2O_5 от раствора;

6) сушка осадков и выделенного V₂O₅.

Для оптимизации водопотребления и увеличения степени выделения ванадийсодержащих компонентов из зольных остатков процесс выщелачивания проводят в две стадии при соотношении твердой и жидкой фазы 1 : 5 при перемешивании в течение 10 минут. После первичного выщелачивания золу отфильтровывают и отправляют на вторичное выщелачивание. После вторичного выщелачивания золу отфильтровывают и подвергают сушке в сушильном шкафу. Для обеспечения более высокой концентрации соединений ванадия в растворе и оптимизации расхода реагентов на каждой стадии после отделения осадка фильтрат повторно используют для растворения новой порции золы.

После переработки 5-10 порций золы (один цикл переработки) собранные фильтраты первичного и вторичного выщелачивания смешивают, окисляют пероксидом водорода и подвергают термогидролизу. Термогидролиз проводят при температуре 80-90°С в течение 5-10 минут. Предварительное окисление растворов выщелачивания пероксидом водорода приводит к увеличению скорости образования осадка до 60%. Образовавшийся осадок отфильтровывают и высушивают при температуре 60°С до постоянной массы. Содержание ванадия (в пересчете на V_2O_5) в выделенном продукте зависит от состава исходного ванадийсодержащего шлама и может достигать 85 мас. %, что соответствует техническим условиям на данный реагент.

Для последующих циклов переработки вторичное выщелачивание осуществляют оборотным фильтратом, полученным после термогидролиза, а первичное – фильтратом, полученным после вторичного выщелачивания. При этом в растворы предварительно вводят необходимое количество пероксида водорода и корректируют величину pH.

Разработанный гидрометаллургический способ переработки шламов ТЭС позволяет извлекать до 95% соединений ванадия. Расчет основных эколого-экономических показателей эффективности природоохранного мероприятия показал, что его внедрение является экономически и экологически эффективным.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования комбинированного и гидрометаллургического способов для переработки ванадийсодержащих зольношламовых отходов, образующихся в результате сжигания мазута на ТЭС. В отличие от комбинированного, гидрометаллургический способ имеет ряд преимуществ: он прост в реализации, не требует специального оборудования, его применение позволяет предотвратить образование токсичных газообразных веществ, применять доступные растворы электролитов, многократно использовать рабочие растворы, разработать замкнутый рецикл

«выщелачивание – регенерация рабочих растворов». Предложенные способы экологически безопасны, позволяют выделять до 95% ванадия, содержащегося в промышленных отходах, и получать коммерческий ванадийсодержащий продукт, пригодный для дальнейшего использования в различных областях промышленности.

Литература

1. Производство важнейших видов промышленной продукции в 2013 году. Оперативные данные // Национальный статистический комитет Республики Беларусь: сайт. Минск, 2013. URL: http://belstat.gov.by/homep/ru/indicators/industrial_ou tput.php (дата обращения: 11.11.2013).

2. Сюняев З. И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. М.: Химия, 1973. 295 с.

3. Гунько И. М. Анализ техногенных источников и технологических схем производства пентаоксида ванадия / Запорожская государственная инженерная академия. Запорожье, 2011. 8 с.

4. Тенденции и перспективы вовлечения в промышленный оборот ванадийсодержащих отходов топливно-энергетического комплекса / А. А. Фофанов [и др.] // Химия, технология и промышленная экология неорганических соединений: сб. науч. тр. / Пермский гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2001. Вып. 4.

5. Уфимцев В. М., Капустин Ф. Л., Пьячев В. А. Применение нефтекокса в производстве вяжущих материалов / Международное аналитическое обозрение: Цемент. Бетон. Сухие строительные смеси. 2008. № 2. С. 39–43.

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

7. Выделение ванадийсодержащих продуктов из шламов теплоэлектростанций / И. М. Жарский [и др.] // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорганических веществ. С. 3–8.

8. Vanadium-containing wastes recycling for enterprises using fuel oil: high expectations / I. M. Zharski [at al.] // Proceedings of BSTU. 2012. No. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances. P. 3–6.

Поступила 03.03.2014

УДК 621.357.7

И. М. Жарский, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ); О. В. Опимах, аспирант (БГТУ); И. И. Курило, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); Т. В. Галковский, студент (БГТУ)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ВАНАДАТОВ ЖЕЛЕЗА И ВИСМУТА

Предложена методика сольвотермического синтеза смешанных ванадатов железа и висмута. Определены физико-химические свойства полученных образцов: маслоемкость, pH водной вытяжки, размер частиц, плотность. Проведены электрохимические исследования ингибирующих свойств ванадатов по отношению к стальной подложке. Установлено, что полученные смешанные ванадаты железа и висмута могут быть использованы в лакокрасочной промышленности в качестве замены свинецсодержащих и хроматных пигментов.

The solvothermal method for the synthesis of mixed iron and bismuth vanadates was proposed. Physicochemical properties of the obtained samples: oil absorption, pH of the aqueous extract, particle size, density, – were determined. Electrochemical studies of the inhibitory properties of vanadates relative to the steel substrate were conducted. It is established that the received mixed iron and bismuth vanadates may be used in the paint industry as a replacement for lead-bearing and chromate pigments.

Введение. В настоящее время ортованадаты находят самое широкое применение в различных областях промышленности. Их используют как протраву при крашении тканей, для фиксации анилина на шелке, в качестве катализаторов (например, ванадат железа - компонент катализатора окисления спиртов в альдегиды), они входят в состав стекол и глазурей [1]. За счет своей низкой растворимости в воде и в щелочных растворах ортованадат висмута относится к нетоксичным желтым пигментам [2]. Данный пигмент является более дорогим продуктом, чем соединения свинца, однако ортованадат висмута имеет значительно более высокую красящую силу и намного более чистый оттенок [2].

Для снижения себестоимости и получения более широкой цветовой гаммы пигментов целесообразно в составе ортованадата висмута проводить полную или частичную замену висмута или ванадия на более дешевые компоненты.

Целью представленной работы было изучение возможности использования сольвотермического метода [3] для синтеза смешанных ортованадатов висмута и железа, пригодных для использования в качестве красящих пигментов, а также изучение ингибирующих свойств полученных образцов.

Основная часть. Морфологию и элементный состав синтезированных продуктов изучали методом EDX на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оснащенном системой химического микрорентгеноспектрального анализа 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 СиК_{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.

Истинную плотность устанавливали пикнометрическим методом согласно ГОСТ 21119.5. Маслоемкость пигментов и рН 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. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ на потенциостате ПАТ-Т 50-1. 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 см². При снятии потенциостатических поляризационных катодных кривых электрод выдерживался в ячейке 5 мин до установления стационарного потенциала, а затем при смещении потенциала в сторону отрицательных значений с шагом в 25 мВ через 1-2 мин фиксировалось значение тока. После этого ячейка отключалась и электрод выдерживался до установления стационарного потенциала. Таким же образом снималась анодная кривая. Измерения проводили при постоянном перемешивании суспензии пигмента.

Синтез смешанных ванадатов железа и висмута осуществляли сольвотермическим методом с использованием в качестве прекурсоров водных растворов метаванадата натрия, сульфата железа (III) и нитрата висмута.

		Элемент, мас. %		
Образец	Bi	V	Fe	Мольное соотношение Bi : V : Fe
 до обжига) 	67,39	18,56	-	0,87:1:0
1 (после обжига)	74,59	21,23	-	0,86 : 1 : 0
2 (до обжига)	43,28	19,78	15,23	0,53 : 1 : 0,70
2 (после обжига)	42,13	23,75	20,81	0,43 : 1 : 0,80
3 (до обжига)	62,02	19,15	7,82	0,79:1:0,37
3 (после обжига)	66,22	22,05	9,04	0,73 : 1 : 0,37
4 (до обжига)	23,45	26,97	31,38	0,21 : 1 : 1,06
4 (после обжига)	23,64	28,75	33,98	0,20:1:1,08
5 (до обжига)	_	28,77	48,41	0:1:1,53
5 (после обжига)	_	29,93	55,01	0:1:1,67

Элементный состав образцов, полученных сольвотермическим способом и после термообработки

Для синтеза использовали реактивы NaVO₃, Fe₂(SO₄)₃ и Bi(NO₃)₃ · 5H₂O марки «х. ч.». Нитрат висмута и сульфат железа предварительно растворяли в 1 н. растворе азотной кислоты, а затем раствор нитрата висмута приливали к раствору сульфата железа при мольном соотношении компонентов n(Bi) : n(Fe) равном 1 : 0 (образец 1), 3 : 1 (образец 2), 1 : 1 (образец 3), 1 : 3 (образец 4), 0 : 1 (образец 5).

Метаванадат натрия предварительно растворяли в щелочи при мольном соотношении 1 : 3, при этом образуется ортованадат натрия [4].

Для синтеза ортованадатов висмута и железа при постоянном перемешивании к раствору ортованадата натрия добавляли растворы солей висмута и железа. При этом протекают процессы образования ортованадатов по реакциям:

 $Bi(NO_3)_3 + Na_3VO_4 \rightarrow BiVO_4 + 3NaNO_3;$

 $Fe_2(SO_4)_3 + 2Na_3VO_4 \rightarrow 2FeVO_4 + 3Na_2SO_4.$

Растворенное состояние исходных веществ обеспечивало равномерное распределение вещества по всему объему раствора, высокую степень его диспергирования и высокую скорость диффузии реагентов, а следовательно, и возможность протекания реакции с большой скоростью уже при комнатной температуре.

При добавлении незначительных количеств раствора висмута и железа к раствору ортованадата натрия образуется коллоидный раствор от светло-коричневого до темно-коричневого цвета в зависимости от мольного соотношения Ві к Fe. Первоначально образовавшиеся зародышевые кристаллы малы, так как частицы дисперсной фазы достаточно долго находятся во взвешенном состоянии. При добавлении новых порций осадителя продолжается выделение большого числа мельчайших зародышевых частиц. Выделение вещества из пересыщенного раствора идет преимущественно на поверхности этих зародышевых кристаллов. В результате образуется сравнительно крупнокристаллический осадок.

Таблица 1

Для перевода декаванадат-ионов в менее конденсированную форму VO₄³⁻ повышали величину рН полученных растворов до 3,5 30%-ным раствором гидроксида натрия. В результате наблюдалось преобразование кристаллического осадка в рыхлую аморфную массу. Введение в полученную суспензию 1 н. раствора гидроксида натрия и повышение величины рН до 6 приводит к образованию дополнительной аморфной фазы, которая адсорбируется в виде рыхлого слоя на образовавшемся ранее плотном аморфном осадке. Для понижения степени полидисперсности осадка полученную суспензию кипятили в течение 3 ч. Установлено, что при увеличении содержания железа окраска образцов изменялась от желтого BiVO₄ до темно-коричневого FeVO₄.

Методом EDX установлено, что мольное соотношение Bi : V (табл. 1) в составе синтезированного продукта (образец 1) составляет 0,9, что, возможно, свидетельствует о наличии в нем незначительных количеств примесей V_2O_5 , мета- и поливанадатов висмута. При увеличении концентрации сульфата железа в растворе происходит накопление в основном продукте (образцы 2–5) примесных соединений железа.

Для того чтобы перевести рентгеноаморфную фазу в кристаллическую, образцы, полученные сольвотермическим способом, в дальнейшем были дополнительно прокалены в течение 10 мин при температуре 550°С.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), в пределах погрешности РФА, образец 1 является кристаллическим, о чем свидетельствует появление на рентгенограммах рефлексов основной фазы синтезированного ортованадата висмута [01-075-2481] модификации Clinobisvanite с тетрагональной сингонией [5]. Образец 1 имеет примесную фазу ортованадата висмута модификации Dreyerite, количество которого незначительно. Образцы 2–5 являются рентгеноаморфными.

Последующая термообработка сопровождалась протеканием кристаллизационных процессов в порошках (рис. 2), о чем свидетельствует появление рефлексов (для образцов 2–4) основной фазы синтезированного ортованадата висмута [01-075-2481] модификации Clinobisvanite тетрагональной сингонией. После обжига данная примесь ортованадата висмута модификации Dreyerite в образце 1 исчезает и увеличивается содержание основной фазы. Образец 5 после обжига остается рентгеноаморфным, размытые рефлексы соответствуют либо ортованадату железа, либо Fe₂V₄O₁₃ моноклинной сингонии.



Рис. 1. Рентгенограммы исходных образцов

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии элементный состав образцов, полученных до и после термообработки, отличается незначительно (табл. 1).



Рис. 2. Рентгенограммы образцов после термообработки

Анализ электронно-микроскопических исследований показал (рис. 3), что частицы синтезированного BiVO₄ (образец 1) имеют размеры от 0,1 до 7,0 мкм, а преобладающий (56,91%) размер частиц – от 0,1 до 2,0 мкм. Образцы 2–5 до обжига представляли собой агрегаты неправильной формы с размерами: образец 2 – до 200 мкм; образец 3 – до 50 мкм; образец 4 – до 150 мкм; образец 5 – до 200 мкм. После термообработки образец 2 представлял собой агрегаты до 20 мкм; 3 и 4 – мелкозернистые порошки с размером частиц до 2 мкм; 5 – мелкозернистый порошок с размером частиц до 5 мкм.

50 мкм 50 мкм 10 мкм **О мкм** Образец 1 50 мкм 50 мкм 10 мкм 10 мкм Образец 2 50 мкм Образец 3 10 мкм 10 мкм 50 мкм 10 мкм 10 мкм Образец 4 50 мкм 50 мкм 10 мкм 10 MKM Образец 5 б а



В результате преобладающий размер частиц образцов 1–5 составляет до 10 мкм. Как правило, использование в лакокрасочной промышленности пигментов с такими малыми размерами частиц позволяет существенно улучшить показатели готовой продукции, такие как интенсивность, блеск, укрывистость [6]. Экспрессную оценку ингибирующих свойств синтезированных пигментов проводили путем снятия анодных потенциостатических кривых [7] на стали марки 08кп в 3%-ном растворе NaCl при температуре 20°C (рис. 4). Концентрация пигмента в суспензии составила0,5 г/100 мл раствора.

Как видно из представленных данных (рис. 4, табл. 2), введение в раствор NaCl ортованадата висмута не приводит к существенному снижению токов коррозии стали. При увеличении степени замещения висмута на железо в составе синтезированных образцов наблюдается усиление их ингибирующих свойств, при этом токи коррозии монотонно уменьшаются и в суспензиях пигментов, полученных при полном замещении висмута на железо, достигают значений 0,020 мA/см², что в 17 раз ниже, чем в растворе NaCl.



Рис. 4. Анодные (1, 2, 3, 4, 5, 6) и катодные (1', 2', 3', 4', 5', 6') поляризационные кривые в NaCl (3%) без ингибитора (кривые 6 и 6') и в суспензии образцов (1–5), полученных после обжига (кривые 1–5 и 1'–5')

Таблица 2

Плотность тока коррозии *i*_{кор} для раствора NaCl (3%) без ингибитора и в суспензии образцов

Номер образца	рН суспензии	$i_{\text{кор}}$, мА/см ²
3% NaCl	6,75	0,339
1	6,39	0,316
2	6,49	0,112
3	7,11	0,076
4	6,47	0,057
5	6,36	0,020

Изучение физико-химических свойств синтезированных пигментов показало, что значение pH их водных суспензий составляет 6,4–7,1 (табл. 2), что обеспечивает устойчивость стальной подложки, находящейся в контакте с пигментом.

Маслоемкость полученных образцов сравнима с маслоемкостью высокоосновных хроматов цинка (30 г/100 г пигмента), что определяет относительно невысокую стоимость лакокрасочного материала на их основе.

Истинная плотность синтезированных образцов, установленная пикнометрическим методом, составляет 6,0–7,5 г/см³, что сравнимо с оранжевым хроматом свинца PbCrO₄ · PbO [8].

Заключение. Проведенные исследования позволили предложить методику сольвотермического синтеза смешанных ортованадатов висмута и железа с использованием в качестве прекурсоров водных растворов солей. В результате получены порошки от желтого до темно-коричневого цвета с размерно-морфологическими характеристиками, физико-химическими и ингибирующими свойствами, которые отвечают требованиям, предъявляемым к пигментам, применяемым в лакокрасочной промышленности.

Литература

1. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 1 / под ред. А. М. Прохорова [и др.]. М.: Советская энцикл., 1988. 671 с.

2. Smith H. M. High Performance Pigments. Wiley-VCH Verlag-GmbH. 2002. 391 c.

3. Жарский Й. М., Курило И. И., Оскирко О. В. Сольвотермический синтез ортованаата висмута и исследование его свойств как пигмента для лакокрасочной промышленности // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 16–18.

4. Химическая энциклопедия. В 5 т. / И. Л. Кнунянц [и др.]. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 671.

5. Фотиев А. А., Слободин Б. В., Ходос М. Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 182 с.

6. Индейкин Е. А. Влияние дисперсности на оптическую эффективность хроматических пигментов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2000. № 10/11. С. 48–54.

7. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 171 с.

8. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. С. 266, 287.

Поступила 03.03.2014
УДК 666.615; 552.11

И. А. Левицкий, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ); С. Е. Баранцева, кандидат технических наук, старший научный сотрудник (БГТУ); А. И. Позняк, кандидат технических наук, младший научный сотрудник (БГТУ)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАЗАЛЬТОВ И ТУФОВ В КЕРАМИЧЕСКИХ МАССАХ ДЛЯ ПЛИТОК ВНУТРЕННЕЙ ОБЛИЦОВКИ СТЕН

Приведены результаты изучения химико-минералогического состава и технологических свойств базальтов и туфов, разведанных на территории Республики Беларусь, и установлена возможность их использования в качестве компонентов керамических масс для получения плиток внутренней облицовки стен. Определен критерий интенсификации процесса спекания сырьевых композиций, выраженный отношением оксидов (SiO₂ + Al₂O₃) / (Fe₂O₃ + FeO + Na₂O + K₂O), и установлены пределы его значений, при которых снижаются показатели открытой пористости образцов плиток до 16,0–21,5%, механическая прочность при изгибе увеличивается до 35,0–36,5 МПа, при этом значения водопоглощения составляют 13,2–9,8%, усадки – 1,2–1,3%, температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) – (6,87–7,05) $\cdot 10^{-6}$ K⁻¹.

The results of study of chemical and mineralogical composition and technological properties of basalts and tuffs, explored on the territory of the Republic of Belarus are presented, and the possibility of their use as components of ceramic materials for interior wall facing tiles is established. The criterion of intensification of the sintering process of raw compositions, expressed by ratio of oxides $(SiO_2 + Al_2O_3) / (Fe_2O_3 + FeO + Na_2O + K_2O)$, is defined and the limits of its values is set, at which open porosity of the tiles reduce to 16,0-21,5%, mechanical flexural strength up to 35,0-36,5 MPa, water absorption value is 13,2-9,8%, shrinkage -1,2-1,3%, thermal coefficient of linear expansion (TCLE) $-(6,87-7,05) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Введение. Повышение качества строительных материалов и обеспечение их высоких эксплуатационных характеристик требует решения задач, связанных с разработкой наиболее эффективных способов интенсификации процесса спекания сырьевых композиций при получении керамических плиток для внутренней облицовки стен. Спекание относится к одному из важнейших процессов при синтезе различных силикатных и других тугоплавких материалов, при котором формируется их структура и обеспечиваются требуемые физико-химические свойства. С увеличением степени спекания возрастает плотность, прочность, постоянство объема при высоких температурах, химическая стойкость и сопротивляемость воздействию различных агрессивных сред. Под спеканием понимают процесс получения прочного тела из порошков при воздействии высоких температур за счет самопроизвольного уменьшения свободной энергии материала при его термообработке. К факторам, ускоряющим процесс спекания, относятся механические, теплотехнические и химические, однако наибольшее распространение в практике получил последний, который заключается в подборе и введении добавок в сырьевую смесь, способствующих образованию повышенного количества реакционной жидкой фазы. В большинстве случаев выбор добавок сводится к эмпирическому подбору состава инициатора спекания, однако данный подход не обеспечивает оптимизации принимаемых

технических решений. Кроме того, отсутствуют критерии оценки эффективности действия различных добавок при взаимодействии с компонентами сырьевой композиции, что сдерживает их широкое применение в керамической промышленности. Как показано в работах [1–2], положительное действие добавок определяется не только ускорением образования жидкой фазы в керамических дисперсных системах, но и реологическими свойствами расплава (вязкости, строения и др.).

В литературе имеются сведения [3-4] о возможности практического применения горных пород вулканического происхождения в керамических массах для интенсификации процесса спекания при получении различных изделий строительного назначения с высокими показателями физико-химических свойств. Установлено, что при температурах 1100-1150°С из этих пород формируется материал практически с нулевым водопоглощением и структурой, близкой к стеклокристаллической [5]. Вышеуказанное позволило прогнозировать эффективность использования таких пород в качестве компонентов, интенсифицирующих спекание керамических масс для плиток внутренней облицовки стен. Кроме того, в настоящее время актуальным является вовлечение в производство местных сырьевых ресурсов взамен импортируемых, более полное использование сырья осваиваемых месторождений, а также разработка безотходных технологий.

В Республике Беларусь в пределах Брестской области разведаны месторождения базальтов, которые относятся к вендскому (неопротерозойскому) возрасту и занимают площадь около 28 тыс. км². Формационно эти породы принадлежат к траппам Волынско-Брестской магматической провинции (ВБМП), которая широко распространена на юго-западной окраине Восточно-Европейской платформы и расположена на территории Польши, Беларуси, Украины и Молдовы. Глубина залегания базальтов в пределах провинции значительно колеблется. В Беларуси вендские базальты залегают на глубине от 40 до 600 м. Траппы ВБМП представлены переслаиванием потоков базальтов и пачек базальтовых туфов и имеют выдержанный минеральный и химический состав по площади. В природе породы залегают совместно при различном массовом соотношении.

В связи с этим целью данной работы является исследование возможности использования базальтов и туфов, разведанных на территории Республики Беларусь, в качестве компонентов керамических масс для плиток внутренней облицовки стен и установление критерия интенсификации процессов спекания сырьевых композиций.

Основная часть. В качестве объекта исследования выбраны валовые пробы базальта и туфа, залегающие в пределах Малоритского района Брестской области, полученные из десяти точечных проб, отобранных с различной глубины залегания в пределах месторождения.

Изменение агрегатного состояния пород при нагревании оценивали визуально по спекам, полученным при многопозиционной термической обработке проб в электрической печи марки LH 15/14 фирмы Nabertherm (Германия) в корундизовых тиглях при температурных экспозициях 900, 1000, 1050, 1100, 1150, 1170, 1200 и 1300°С со скоростью нагрева 600°С/ч и выдержкой 20 мин.

Изготовление образцов керамических плиток осуществлялось методом полусухого прессования. Получение пресс-порошка проводилось путем термического обезвоживания шликера после совместного мокрого помола компонентов массы в шаровой мельнице марки SPEEDY-1 (Италия). Двухступенчатое прессова-

ние плиток осуществлялось при максимальном удельном давлении (20 ± 2) МПа, после чего отформованный полуфабрикат поступал на сушку при температуре $(150 \pm 5)^{\circ}$ С и затем обжигался при максимальной температуре $(1110 \pm 5)^{\circ}$ С на поточно-конвейерной линии RKK 250/63 в про-изводственных условиях ОАО «Березастройматериалы», так как воспроизвести действующий на предприятии режим обжига в лабораторных условиях является затруднительным.

Базальт представляет собой горную породу нормальнощелочного ряда, образовавшуюся в результате извержения магмы, с порфировой или пористой структурой, которая зависит от процесса кристаллизации магмы и времени образования породы. По внешнему виду это темные, темносерые или черные, плотные или мелкозернистые породы, обладающие высокой плотностью (3000– 3300 кг/м³) и прочностью (предел прочности при сжатии составляет 400–450 МПа).

Туфы – это вулканическая алюмосиликатная горная порода, образовавшаяся из твердых продуктов вулканических извержений - вулканического пепла, песка, лапиллей, бомб, обломков горных пород, впоследствии уплотненных и сцементированных. Порода отличается угловатостью обломков и несортированностью, за счет чего их структура характеризуется более высокой пористостью и небольшой плотностью по сравнению с базальтом. Связующими компонентами минеральных составляющих туфов являются вулканический пепел, глинистое и кремнистое сырье, в небольшом количестве присутствуют вторичные (тонкочешуйчатый хлорит) и рудные минералы (магнетит, ильменит). Вулканогенный материал в туфах образовался за счет дробления и разрушения продуктов основной магмы: вулканического стекла, слабо раскристаллизованной лавы и в различной степени раскристаллизованных базальтов.

В табл. 1 и 2, соответственно, приведен химический и минералогический состав проб базальта и туфа Республики Беларусь, используемых при проведении экспериментальных исследований.

Систематические отклонения содержания некоторых оксидов в туфах от их средних значений в базальтах объясняются химической неустойчивостью вулканических продуктов основного состава в экзогенных условиях.

.

Таблица 1

Химический сос	тав базальта и туф	a
----------------	--------------------	---

Сырьевой материал	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al_2O_3	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO
Базальтовый туф	46,8-48,0	14,5–15,3	0,4–1,0	3,3-4,1	8,8-8,2	0,1–0,2	2,0–2,4	12,8–14,4	1,7–2,0
Базальт	48,2-50,7	14,6–15,6	7,7–10,3	2,8–3,4	1,9–2,4	2,0-2,6	1,8–2,4	9,4–9,8	4,8-5,1

11	Содержание минералов в породах, об. %			
паименование минералов	Базальтовый туф	Базальт		
Плагиоклаз	10,0–30,0	40,0-45,0		
Клинопироксен (авгит, пижонит)	0–20,0	30,0-35,0		
Полевой шпат	0–10,0	2,5-3,0		
Рудные минералы (магнетит, ильменит)	5,0-15,0	8,0-10,0		
Хлорофеит	—	5,0-10,0		
Вулканическое стекло, литокласты базальтовой лавы	20,0-80,0	4,0-6,0		
Анальцим	2,0-10,0	1,0–2,5		
Хлорит	5,0-20,0	_		
Глинистые минералы (монтмориллонит, сапонит, каолинит)	10,0-40,0	_		
Кварц	0–10,0	—		

Минералогический состав базальта и туфа

Интенсивные процессы девитрификации и разложения вулканического стекла, вторичные изменения фемических минералов и плагиоклазов привели к значительному перераспределению (концентрации и выносу) некоторых оксидов и, прежде всего, легко подвижных щелочных и щелочноземельных металлов, а также кремнезема и оксидов железа в различных степенях окисления [6].

Так, содержание оксида кремния в туфах в среднем на 3-4 мас. % меньше, чем в базальтах, что связано с возможным выносом аморфного кремнезема в постседиментационную стадию. Различия наблюдаются в количестве оксидов железа (III) и железа (II), при этом в туфах, как правило, содержание Fe₂O₃ существенно преобладает над FeO. Уменьшение, иногда полное исчезновение оксида железа (II), обусловлено легкой окисляемостью тонко раздробленного вулканогенного материала. Различия химического состава туфов и базальтов наблюдаются в содержании и соотношении оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Среднее содержание MgO в туфах на 2-4 мас. % выше, чем в базальтах. Обратная картина наблюдается для СаО, количество которого в туфах резко уменьшено.

В распределении оксидов щелочных металлов установлены следующие особенности: их суммарное содержание в туфах примерно в 2 раза выше, чем в базальтах; увеличено количество К₂О и уменьшено содержание Na₂O. Такие аномалии являются результатом вторичного изменения пирокластического материала основного состава и аутигенного минералообразования, которые происходили в процессе седиментации, диагенеза и эпигенеза под влиянием вод бассейна седиментации, остаточных и циркулировавших растворов. Повсеместное повышенное содержание калия обусловлено, повидимому, сорбцией его катионов из морской воды и остаточных растворов аутигенными глинистыми минералами. Натрий, высвободившийся при разложении плагиоклазов и вулканического стекла и отсутствии новообразований натрийсодержащих минералов, выщелачивался аналогично кальцию. Основная масса гидроксидов железа остается в составе обломков лавы, вулканических пород и стекла [6].

Минералогический состав пород, приведенный в табл. 2, свидетельствует о том, что базальтовые туфы характеризуются значительным содержанием вулканического стекла и глинистых минералов и практически полным отсутствием плагиоклаза, который подвергается разложению в процессе эпигенеза.

На рис. 1 приведены результаты термического анализа проб базальта и туфа.

Установлено, что нагревание базальта сопровождается одним эндотермическим эффектом с минимумом при 85–90°С, соответствующим удалению физически связанной влаги из породы. Общие потери массы при нагревании базальта составляют 3,0–3,1%.

Нагревание туфов характеризуется наличием 5 эндотермических эффектов на термогравиметрической кривой, которые сопровождаются уменьшением массы образца. Необходимо отметить двухступенчатый характер низкотемпературного эффекта с минимумами при 75 и 120°С, соответствующего присутствию в составе породы минералов монтмориллонитовой группы.

Пакеты в минералах группы монтмориллонита обращены друг к другу одноименно заряженными тетраэдрическими слоями, вода в межслоевом пространстве удерживается за счет слабых ван-дер-ваальсовских сил, которые легко разрываются даже при невысокой температуре. В связи с тем что для минералов группы монтмориллонита характерен широкий ряд изоморфных превращений, количество воды в межслоевом пространстве различно и зависит от типа катиона, участвующего в замещениях, чем и обусловлен второй минимум в низкотемпературной области.

Таблица 2



Рис. 1. Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии (1) и термогравиметрическая кривая (2) исследуемых пород

Эффект эндореакции при 300–400°С объясняется удалением воды из гидратированных глинистых минералов. Эндотермический эффект в температурном интервале 500–550°С свидетельствует о присутствии в минералогическом составе породы значительного количества хлорита, а в интервале температур 800– 850°С соответствует разложению глинистых минералов. Общие потери массы при нагревании туфов значительно выше, чем у базальтов и составляют 6,8–7,1%.

Результаты многопозиционной термической обработки исследованных базальта и туфа позволили определить температуру начала спекания туфа, составляющую 1080-1090°С, а базальта - 1160-1180°С, что связано с повышенным содержанием легкоплавких оксидов железа и оксидов щелочных металлов в туфах. Кроме того, по своей структуре туф является более рыхлым по сравнению с плотным базальтом. Результаты гранулометрического состава пород после их мокрого помола в течение 20 мин свидетельствуют, что туф характеризуется наличием большего количества мелкой фракции (0,1-120,0 мкм), за счет чего увеличивается удельная поверхность частиц и снижается температура спекания.

Сравнительное изучение туфов и базальтов позволило установить возможность их использования в составах керамических масс как компонентов, интенсифицирующих процесс спекания. Вышеуказанное объясняется особенностями химического состава пород, которые заключаются в присутствии легкоплавких оксидов железа и оксидов щелочных металлов, и минералогического состава – в наличии значительного количества вулканического стекла. Температура спекания пород ниже максимальной температуры обжига плиток, что также способствует формированию прочной керамической основы.

В качестве объекта исследования использовалась сырьевая композиция, включающая, мас. %: глину легкоплавкую месторождения «Лукомль» – 13, гранитоидные отсевы Микашевичского РУПП «Гранит» – 29, доломит месторождения «Руба» – 14, кварцевый песок Гомельского ГОКа – 7, отход производства – бой плитки – 5, а также импортируемую из Украины глину огнеупорную марки ДНПК – 32 (базовая система).

Глина месторождения «Лукомль» является легкоплавкой (огнеупорность 1225–1230°С); по содержанию Al₂O₃ относится к полукислой (содержание Al₂O₃ составляет 13,7–16,2 мас. %); по содержанию Fe₂O₃ и TiO₂ – с высоким содержанием вышеуказанных оксидов. По числу пластичности глина является среднепластичной (число пластичности составляет 17–19), частиц размером менее 0,001 мм содержится 52– 55 мас. %. Минералогический состав глины представлен кварцем, полевым шпатом, карбонатами, слюдой и рудными минералами. Глина марки ДНПК (Донецкая область, Украина) классифицируется как полукислая (содержание Al_2O_3 составляет 20–38 мас. %), с низким содержанием Fe_2O_3 (1,5–2,7 мас. %). Количество частиц фракции менее 0,001 мм составляет 27,6–62,0 мас. %, среднепластичная (число пластичности – 14–16), огнеупорная (огнеупорность 1450–1750°С). По минералогическому составу глина относится к гидрослюдисто-каолинитовым, в небольших количествах присутствуют включения кварца, полевого шпата, кальцита и рутила.

Гранитоидные отсевы представляют собой некондиционную фракцию отсевов камнедробления с размером частиц 3–5 мм, образующихся при производстве дорожного щебня на Микашевичском РУПП «Гранит». Главными породообразующими минералами гранитоидных отсевов являются плагиоклаз, микроклин, кварц и биотит, вторичные минералы представлены эпидотом, хлоритом и серицитом.

Керамические плитки, полученные на основе вышеприведенной базовой системы однократным обжигом при температуре (1110 \pm 5)°С, имеют механическую прочность 19,0–20,3 МПа; водопоглощение составляет 16,2–16,5%. Для повышения механической прочности и обеспечения эксплуатационной надежности изделий исследовалась возможность интенсификации спекания керамических масс.

Базальты и туфы вводились в сырьевые композиции взамен гранитоидных отсевов как индивидуально, так и комплексно в различных массовых соотношениях. Анализ физикохимических свойств образцов плиток позволил определить оптимальное количество базальта, при котором обеспечивается более активное спекание керамических масс, составляющее 15 мас. %. Это подтверждается уменьшением открытой пористости плиток до 17,4-20,0% и значением водопоглощения, составляющим 12,5-13,2%, при этом отмечается рост прочности до 30-33 МПа. При увеличении содержания базальта (17,5 мас. % и более) наблюдается резкий рост усадки образцов, вызванный действием сил поверхностного натяжения жидкой фазы, что является негативным фактором при производстве плиток, поскольку требует изменения размеров пресс-форм и приводит к искажению декора готовой продукции.

На основе составов масс, включающих туф, получены керамические плитки, свойства которых при температуре однократного обжига (1105 \pm 5)°С находятся в следующих пределах: водопоглощение составляет 7,5–13,8%, кажущаяся плотность – 1858–2500 кг/м³, открытая пористость – 6,2–11,8%, механическая прочность при изгибе 34,5–42,5 МПа, ТКЛР – $(6,79-7,19) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, усадка – 1,1–3,5%, влажностное расширение – 0,041–0,052%. При совместном введении туфа с базальтом интенсификация спекания усиливается, что связано со значительным содержанием вулканического стекла в составе туфа. Установлено, что оптимальным соотношением пород является 1 : 1 при их суммарном содержании 15 мас. %.

Механизм спекания исследуемых керамических масс преимущественно жидкофазный. Жидкая фаза, образовавшаяся за счет взаимодействия тонкодисперсных глинистых компонентов, легкоплавких примесей, присутствующих в гранитоидных отсевах, и доломита, растворяет вулканическое стекло, присутствующее в туфах и базальтах, обогащаясь при этом подвижными катионами щелочных металлов и оксидами железа, что способствует ускорению диффузии расплава и его свободному перемещению по поверхности твердых частиц. Реакционноспособная жидкая фаза при обжиге частично растворяет кварцевый песок и гранитоидную породу, обогащаясь при этом более тугоплавкими оксидами кальция, магния, алюминия и кремния, становится более вязкой и лучше сопротивляется деформации.

Определено, что введение базальта и туфа способствует росту количества жидкой фазы при спекании композиций, при этом изменяются ее реологические характеристики. Результаты рентгенофазового анализа позволили судить об увеличении содержания аморфной составляющей, что подтверждается повышением профиля дифрактометрической кривой над уровнем фона при увеличении содержания базальта и туфа в составах сырьевых композиций и зависимостью интенсивности интегрального гало от состава керамической массы, приведенной на рис. 2.

Увеличение содержания аморфной составляющей при обжиге композиций подтверждается результатами инфракрасной спектроскопии.

Широкая полоса поглощения на спектрах в области частот $950-1200 \text{ см}^{-1}$ с минимумом при 1080 см⁻¹ свидетельствует о наличии силикатов различной структуры (каркасные, цепочечные, слоистые). Необходимо отметить, что максимум данной полосы имеет размытый характер, что свидетельствует об увеличении содержания стекловидной составляющей, причем ее количество повышается с ростом содержания базальта в составе сырьевых композиций. Изменение состава жидкой фазы при последовательном введении базальта, а затем туфа фиксировалось методом электроннозондового анализа, результаты которого приведены в табл. 3.



Рис. 2. Зависимость интенсивности интегрального поля гало образцов плиток от содержания базальта (*a*) и туфа (б) в сырьевых композициях

Выявлено, что при введении базальта и особенно туфа расплав, образующийся при обжиге сырьевых композиций, обогащается оксидами железа и оксидами щелочных металлов, при этом отмечается уменьшение количества оксидов кремния и алюминия. Это согласуется с описанным выше жидкофазным механизмом спекания керамических масс.

На основании полученных данных для исследуемых керамических масс установлен критерий интенсификации спекания сырьевых композиций, выраженный отношением оксидов (SiO₂ + Al₂O₃) / (FeO + Fe₂O₃ + Na₂O + + K₂O), который при значениях 8,6–9,1 и постоянном суммарном содержании (CaO + MgO), составляющем 7,5–8,4 мас. %, обеспечивает образование расплава с реологическими характеристиками, повышающими степень спекания и обусловливающими показатели открытой пористости керамического черепка 16,5-20,0% (рис. 3). Выявлено, что рост значений вышеприведенного отношения приводит к повышению открытой пористости образцов плиток, что связано с особенностями образования жидкой фазы, которая оказывает определяющее влияние на спекание сырьевых композиций и величину открытой пористости материала. Помимо увеличения количества жидкой фазы и снижения температуры ее образования определенное влияние на реологические характеристики расплава оказывает его состав.

Известно, что увеличение концентрации оксида кремния неизменно ведет к росту вязкости, что указывает на определяющую роль группировок Si – О во взаимном перемещении слоев расплава. Катион железа в базальтовых и туфовых расплавах присутствует в двух степенях окисления – в виде двух- и трехвалентных ионов, выполняющих роль стеклообразователя и модификатора. Оксид железа FeO понижает вязкость расплава, а Fe₂O₃, наоборот, повышает.

Таблица 3

Усредненный состав жидкой фазы, образующейся при обжиге сырьевых композиций с различным содержанием базальта и туфа

Содержа комп	ание сырьевых онентов, %	Содержание оксидов в образующемся расплаве, %								
Базальт	Туф	SiO ₂	SiO_2 TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 + FeO CaO MgO K_2O Na							
_	—	52,5	1,2	22,5	5,0	10,6	6,7	0,8	0,7	
10	_	51,6	1,6	21,4	6,9	9,8	6,2	1,3	1,2	
15	_	50,5	1,3	21,9	6,5	10,6	6,3	1,7	1,2	
10	5	49,4	1,6	19,5	9,6	10,4	5,7	2,5	1,3	
7,5	7,5	47,5	1,9	18,9	11,8	10,3	5,2	2,9	1,5	





Рис. 3. Зависимость открытой пористости образцов от
$$\left(SiO_2+Al_2O_3\right)/\left(FeO+Fe_2O_3+Na_2O+K_2O\right)$$

Следовательно, при введении базальта и туфа вязкость расплава снижается, его подвижность и смачивающая способность увеличивается, что интенсифицирует спекание сырьевых композиций за счет активной диффузии легкоподвижных катионов щелочных металлов Na⁺ и K⁺.

Заключение. Проведенные сравнительные исследования базальтов и туфов, разведанных на территории Республики Беларусь, позволили выявить различия химического и минералогического состава туфов и базальтов, которые обусловили пониженную температуру спекания туфа (1080-1090°С) по сравнению с базальтом (1160–1170°С). Установлено, что интенсификация процесса спекания и повышение механической прочности керамических плиток при введении базальта и его комбинации с туфом достигается за счет увеличения количества и изменения состава жидкой фазы, образующейся при обжиге. Значительное содержание легкоплавких оксидов железа (12,8-14,8%) и оксидов щелочных металлов (8,1-9,0%) обусловливает формирование маловязкого расплава при более низких температурах, который активно заполняет поровое пространство, что при рациональном сочетании кристаллических фаз повышает механическую прочность при изгибе керамического черепка на 35,0–36,5% по сравнению с образцами производственного состава.

Выявлено, что образующаяся при термообработке жидкая фаза обогащается оксидами щелочных металлов и оксидами железа, а содержание тугоплавких оксидов кремния и алюминия снижается. Установлено, что наиболее существенное влияние на спекание керамических масс, содержащих базальт и туф, оказывает отношение (SiO₂ + Al₂O₃) / (Fe₂O₃ + FeO + Na₂O + K₂O) при суммарном массовом содержании CaO и MgO, составляющем 7,5–8,4 мас. %. Низкие показатели открытой пористости (16,5–20,0%), обусловливающие высокую прочность керамических плиток, отмечаются при значениях вышеприведенного отношения 8,6–9,1.

Литература

1. Glass-ceramic frits for porcelain stoneware bodies: Effect on sintering, phase composition and technological properties / C. Zanelli [et al.] // Ceramics International. 2008. Vol. 34, No. 3. P. 455–465.

2. Suvaci E., Tamsu N. The role of viscosity on microstructure development and stain resistance in porcelain stoneware tiles // Journal of the European Ceramic Society. 2010. Vol. 30, No. 15. P. 3071–3077.

3. Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles / R. de'Gennaro [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. 2003. Vol. 23, No. 13. P. 2237–2245.

4. Naga S. M., Bondioni F. Utilization of granodiorite in the production of porcelain stoneware tiles // Ceramics International. 2012. Vol. 38, No. 8. P. 6267–6272.

5. Karamanov A., Arrizza L., Ergul S. Sintered material from alkaline basaltic tuffs // Journal of the European Ceramic Society. 2011. Vol. 31, No. 12. P. 595–601.

6. Махнач А. С. Веретенников Н. В. Вулканогенная формация верхнего протерозоя (венда) Белоруссии. Минск, 1970. 236 с.

Поступила 11.03.2014

УДК 537.622

А. А. Затюпо, кандидат химических наук, ассистент (БГТУ);

Л. А. Башкиров, доктор химических наук, профессор (БГТУ);

Т. А. Шичкова, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);

Г. Г. Эмелло, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

СИНТЕЗ СЕГНЕТОМАГНЕТИКА ВІFeO3 ИЗ ПРЕКУРСОРА Ві25FeO39 И ОКСИДА Fe2O3

Разработан керамический метод синтеза сегнетомагнетика BiFeO₃ из прекурсора $Bi_{25}FeO_{39}$ и оксида Fe_2O_3 . Изучено влияние различных режимов термообработки на кристаллическую структуру BiFeO₃ и выбраны наиболее оптимальные условия синтеза. Предложенный метод позволил уменьшить температуру и время синтеза по сравнению с условиями керамического метода синтеза BiFeO₃ из оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 , а также снизить количество примесных фаз с 5 до 3%.

The ceramic method of synthesis of BiFeO₃ multiferroic from $Bi_{25}FeO_{39}$ precursor and Fe_2O_3 oxide was developed. Influence of various modes of heat treatment on crystal structure of BiFeO₃ is studied and the optimum conditions of synthesis are chosen. The method offered allows to reduce synthesis temperature and time in comparison with ceramic method of BiFeO₃ synthesis from Bi_2O_3 and Fe_2O_3 oxides, and also allows to reduce the quantity of impurity phases from 5 to 3%.

Введение. Феррит висмута BiFeO₃ является одним из наиболее перспективных соединений, на основании которого разрабатывают новые магнитоэлектрические материалы, обладающие высокими значениями электрической поляризации и намагниченности при комнатной температуре. 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 электрических свойств магнитным полем. Это позволяет на основе этих соединений разрабатывать принципиально новые устройства магнитной памяти и спинтроники, сенсоры магнитного поля, устройства записи и считывания информации и др. [1-4]. Несмотря на то что синтез и свойства феррита висмута BiFeO₃ исследованы достаточно широко, получение однофазного образца BiFeO3 попрежнему представляет серьезную проблему.

О невозможности получения BiFeO₃ без примесных соединений парамагнитного Bi25FeO39 и антиферромагнитного Bi₂Fe₄O₉ при взаимодействии оксидов висмута (III) и железа (III) свидетельствуют и многочисленные литературные данные [5-8]. По мнению ряда авторов, образование примесных побочных продуктов Bi₂₅FeO₃₉ и Bi₂Fe₄O₉ происходит не только при твердофазном методе синтеза, но и при получении феррита висмута по золь-гель технологии. Уже при температуре 600°С полученный золь-гель методом феррит висмута проявляет термодинамическую неустойчивость, и длительная тепловая обработка приводит к разложению BiFeO₃ на Bi₂Fe₄O₉ и Bi₂₅FeO₃₉ согласно реакции 49BiFeO₃ \rightarrow 12Bi₂Fe₄O₉ + Bi₂₅FeO₃₉. Чтобы не допустить в процессе синтеза BiFeO₃

из оксидов формирования фазы $Bi_2Fe_4O_9$, твердофазные реакции проводят с большим избытком Bi_2O_3 [9]. Однако и в этом случае присутствуют примеси $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{39}$, которые не исчезают даже после дополнительной термообработки или в результате выщелачивания феррита висмута в разбавленной азотной кислоте [9].

Авторами работы предложен твердофазный метод синтеза сегнетомагнетика BiFeO₃ из прекурсора Bi₂₅FeO₃₉ и оксида Fe₂O₃ и подобраны оптимальные условия получения конечного продукта.

Основная часть. Для решения поставленной цели необходимо было выполнить следующие задачи:

– синтезировать твердофазным методом прекурсор Bi₂₅FeO₃₉ из оксидов Bi₂O₃ и Fe₂O₃;

– получить твердофазным методом образец феррита висмута $BiFeO_3$ из полученного ранее прекурсора $Bi_{25}FeO_{39}$ и оксида Fe_2O_3 ;

 изучить влияние различных режимов термообработки на кристаллическую структуру BiFeO₃ и наличие примесных фаз.

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

Предварительно методом твердофазных реакций был осуществлен синтез прекурсора Bi₂₅FeO₃₉ из оксидов Bi₂O₃ и Fe₂O₃. 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 750°С на воздухе в течение 4 ч.

Осуществлен рентгенофазовый анализ полученного образца $Bi_{25}FeO_{39}$, результаты которого приведены на рис. 1.





Установлено, что полученный образец Ві₂₅FeO₃₉ являлся однофазным и имел кубическую кристаллическую структуру силленита (пр. гр. *I23*) с параметрами кристаллической решетки a = 10,1911(3) Å, V = 1058,430(105) Å³, которые хорошо согласуются с литературными данными (a = 10,18120 Å, V = 1055,350 Å³) [10].

Из литературных источников известно, что при 790°С происходит плавление эвтектики в системе Bi₂O₃ - Fe₂O₃, при 850°C - структурный фазовый переход BiFeO₃, при 950°С – инконгруэнтное плавление BiFeO₃, что косвенно указывает на то, что образование соединения $BiFeO_3$ при нагревании смеси порошков Bi_2O_3 и Fe₂O₃ происходит при температурах ниже 850°С [11]. Данные дифференциального термического анализа [11] и кинетические исследования [5] показывают, что реакция в эквимолярной смеси Bi₂O₃ + Fe₂O₃ носит сложный характер. Ниже 675°С реакция не проходит до конца, при температурах выше 675°С ВіFeO₃ разлагается медленно, а при температурах выше 830°С разлагается быстро с выделением Bi₂Fe₄O₉ [5, 7].

С учетом вышесказанного был осуществлен твердофазный синтез BiFeO₃ при температуре 750°С в течение 4 ч по реакции

$$Bi_{25}FeO_{39} + 12Fe_2O_3 \rightarrow 25BiFeO_3.$$

После предварительного обжига таблетки феррита Bi₂₅FeO₃₉ дробили в агатовой ступке и перемалывали в планетарной мельнице на протяжении 30 мин с добавлением этанола и смешивали в заданных пропорциях с оксидом железа Fe_2O_3 . 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 750°С на воздухе в течение 4 ч. На рис. 2 представлена рентгеновская дифрактограмма полученного образца BiFeO₃.





Анализ дифрактограммы (рис. 2) показал, что образец феррита имел кристаллическую структуру ромбоэдрического перовскита. Вместе с этим на рентгенограмме присутствовали небольшие рефлексы примесных фаз, в частности, следы антиферромагнитной фазы муллита $Bi_{25}Fe_4O_9$ и парамагнитной фазы силленита $Bi_{25}FeO_{39}$. Это указывает на то, что данные условия синтеза также не позволили избежать присутствия примесных фаз.

В связи с этим синтезированный образец ВіFeO₃ был дополнительно обожжен при следующих режимах: І – 750°С, 2 ч; II – 800°С, 2 ч; III – 750°С, 4 ч. Дифрактограммы полученных образцов представлены на рис. 3. Для сравнения полученных данных на этом же рисунке представлена также дифрактограмма образца феррита висмута, синтезированного твердофазным методом из соответствующих оксидов [12].

Установлено, что дифрактограммы образцов, полученных по режимам I и III, различаются мало, но при этом увеличение времени дополнительной тепловой обработки при температуре 750°С приводит к незначительному росту содержания примесей. Это, вероятно, связано с разложением феррита висмута BiFeO₃ на Bi₂Fe₄O₉ и Bi₂₅FeO₃₉ по реакции:

$$49\text{BiFeO}_3 \rightarrow 12\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}.$$





Сравнение дифрактограмм образцов, полученных по режимам I и II, позволило в свою очередь установить, что увеличение температуры обжига от 750 до 800° С (при том же времени термообработки) приводит к значительному снижению количества примесей. Таким образом, из трех режимов дополнительной термообработки наиболее оптимальным является режим II ($T = 800^{\circ}$ С и время 2 ч).

Следует отметить, что предложенный метод получения BiFeO₃ из прекурсора Bi₂₅FeO₃₉ и оксида Fe₂O₃ позволил также уменьшить температуру и время синтеза по сравнению с твердофазным методом синтеза из соответствующих оксидов Bi₂O₃ и Fe₂O₃ (для которого $T_1 = 800^{\circ}$ С, 8 ч и $T_2 = 850^{\circ}$ С, 30 мин) и при этом снизить содержание примесных фаз Bi₂Fe₄O₉ и Bi₂₅FeO₃₉ с ≈5 до ≈3 %.

Заключение. Предложен и разработан твердофазный метод синтеза сегнетомагнетика ВіFeO₃ из прекурсора $Bi_{25}FeO_{39}$ и оксида Fe_2O_3 . Проведено исследование влияния различных режимов термообработки на кристаллическую структуру BiFeO₃, в результате которого были выбраны наиболее оптимальные условия синтеза образца BiFeO₃, содержащего следовые количества примесных соединений $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{39}$. Таким образом, сделан вывод, что для получения однофазных образцов BiFeO₃ необходим тщательный подбор условий синтеза, т. е. оптимального режима термообработки (температуры и времени обжига), который бы учитывал как термодинамические характери-

стики, так и кинетические закономерности протекающих реакций.

Литература

1. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи физических наук. 2012. Т. 182, № 6. С. 593-620.

2. Catalan G., Scott J. F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite // Advanced Materials. 2009. Vol. 21. P. 2463–2485.

3. Khikhlovskyi V. V. The renaissance of multiferroics: bismuth ferrite (BiFeO₃) – a candidate multiferroic material in nanoscience. 2010. URL: http://www.rug.nl/zernike/education/topmast ernanoscience/NS190Khikhlovskyi.pdf (date of access: 22.03.2012).

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

5. Особенности образования BiFeO₃ в смеси оксидов висмута и железа (III) / М. И. Морозов [и др.] // Журнал общей химии. 2003. Т. 73, вып. 11. С. 1772–1776.

6. Оптические свойства керамики BiFeO₃ в диапазоне частот 0,3–30 THz / Г. А. Командин [и др.] // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, вып. 4. С. 684–692.

7. Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic $BiFeO_3 / M$. S. Bernardo [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. P. 3047–3053.

8. Carvalho T. T., Tavares P. B. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃ // Mater. Letters. 2008. V. 62. P. 3984–3986.

9. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in $BiFeO_3$ single crystals / D. Lebeugle [et al.] // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 024116-1-024116-8.

10. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00-046-0416.

11. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков BiFeO₃ и Bi_{0.95}La_{0.05}FeO₃ / А. А. Амиров [и др.] // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, вып. 6. С. 684–692.

12. Затюпо А. А. Физико-химические свойства твердых растворов на основе феррита висмута и кобальтитов, галлатов лантана, самария со структурой перовскита: дис... канд. хим. наук: 02.00.21, 02.00.04. Минск, 2013. 190 с.

Поступила 03.03.2013

УДК 628.162

В. И. Романовский, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ); Ю. Н. Чайка, аспирант (ЦНИИКИВР)

КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ К ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИМ РАСТВОРАМ

В статье представлен сравнительный анализ коррозионной активности хлорсодержащих дезинфицирующих растворов и насыщенного раствора озона в воде к углеродистым сталям весовым методом. Исследования проводились на малоуглеродистых сталях марок Ст3 и Ст20. Установлено, что наибольшей коррозионной активностью среди исследуемых растворов обладает насыщенный раствор озона в воде, среди хлорсодержащих дезинфицирующих растворов – гипохлорит натрия.

The paper presents comparative analysis of the corrosion activity of chlorine bleach and a saturated solution of ozone in water to carbon steels by gravimetric method. Studies were carried out on low carbon steel St37-3 and Ct20 brands. Established that the most corrosion activity of test solutions has saturated solution of ozone in water among chlorine disinfectants – sodium hypochlorite.

Введение. Для укрепления стенок скважин от обрушений производится обсадка с помощью обсадных труб. В зависимости от параметров и назначения скважины с этой целью используются металлические (оцинкованные, нержавеющие, эмалированные), асбестоцементные или полимерные (ПВХ, ПНД) обсадные трубы. Эти изделия подразделяют на технические и питьевые. Последнее время наибольшее распространение при бурении водозаборных скважин находят обсадные трубы из ПВХ. В некоторых случаях существуют варианты установки пластиковой обсадной трубы внутри металлической. Однако на сегодняшний день абсолютное большинство обсадных труб выполнены из стали. В качестве обсадных труб для частного водоснабжения часто применяют цельнотянутые трубы из стали Ст20 ГОСТ 8732-78 с толщиной стенки 6 мм. Однако буровые компании для поддержания конкурентноспособной цены и снижении себестоимости иногда используют трубу толщиной стенки 4,5 мм Ст3 ГОСТ 10704–91.

Количество водозаборных скважин в Республике Беларусь составляет около 35 тыс. и ежегодно бурится еще 500–600 новых скважин.

В настоящее время дезинфекцию ствола скважин и колодцев, а также трубопроводов питьевого водоснабжения осуществляют обработкой хлорсодержащими реагентами [1], использование которых обладает рядом недостатков [2].

С целью решения проблем и устранения недостатков применяемых сегодня методов дезинфекции трубопроводов, отмеченных выше, можно использовать озон в качестве дезинфицирующего средства [2].

Согласно результатам множества экспериментов, представленных в литературе, озон превосходит все хлорсодержащие дезинфицирующие растворы. По своему бактерицидному воздействию озон в 3–6 раз сильнее ультрафиолетового излучения и в 400–600 раз сильнее хлора.

Целью представленной работы является сравнительный анализ коррозионной устойчивости углеродистых сталей к хлорсодержащим дезинфицирующим растворам и насыщенного раствора озона в воде.

Основная часть. Для разработки технологии дезинфекции водозаборных скважин с использованием озона необходимо решить четыре важных задачи:

 – определить растворимость озона по высоте столба жидкости;

 провести сравнительный анализ коррозионной активности дезинфицирующих растворов;

 – сравнить эффективность инактивации различных дезинфицирующих растворов;

 представить технико-экономическое обоснование использования предлагаемой технологии.

Сегодня известны результаты множества исследований по определению коррозии хлорсодержащих кислотных сред на металлические поверхности, однако практически отсутствует такая информация по растворам озона в воде. Поэтому сравнительный анализ коррозионной устойчивости металлических поверхностей к данным растворам является весьма актуальной задачей. Важным вопросом при использовании озона в качестве дезинфицирующего вещества является сравнение его коррозионной активности с растворами хлорсодержащих дезинфицирующих веществ. Для определения коррозионной активности использовались следующие реагенты: гипохлорит кальция, гипохлорит натрия, хлорная известь, насыщенный раствор озона в воде. Исследуемые концентрации хлорсодержащих дезинфицирующих растворов: 50, 100 и 150 мг/л активного хлора. Для получения насыщенного раствора озона в воде использовался

каскадный турбоозонатор фирмы ООО «Ровалант-СпецСервис», объем обрабатываемой воды – 200 мл, концентрация озона в газовой смеси – 2,7 г/м³, расход газовой смеси – 13,2 л/мин, время насыщения – 30 мин. В процессе исследования подача озон-содержащей газовой смеси не прекращалось. Для коррозионных испытаний использовались пластинки из углеродистой стали марок Ст3 и Ст20. Исследования проводили весовым методом.

Как видно из результатов, представленных на рис. 1 и рис. 2, в исследуемых дезинфицирующих растворах уменьшение массы пластинок происходит равномерно, однако в насыщенном растворе озона для стали Ст20 наблюдается резкое уменьшение массы пластинки после 2 ч нахождения в растворе. При этом потеря массы по прошествии 8 и 16 ч обработки составляет 248 и 556 мг.

Для определения группы стойкости металла по отношению к дезинфицирующим растворам был рассчитан весовой (K_m , $\Gamma/M^2 \cdot q$) и глубинный (K_r , мм/год) показатель коррозии, который соответствует уменьшению толщины металла вследствие коррозии. По величине глубинного показателя коррозии определяли группу и балл стойкости металлов в данной агрессивной среде. Результаты расчета представлены в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 1 и 2 для стали Ст3 глубинный и весовой показатели коррозии в насыщенном растворе озона в 14,4 раза меньше, чем для Ст20. Среди хлорсодержащих дезинфицирующих растворов наиболее коррозионноактивным являются растворы гипохлорита натрия. Глубинный показатель коррозии до 9,6 и 4,9 раз выше (для Ст3) и до 8,8 и 9,8 раз выше (для Ст20), чем растворы гипохлорита кальция и хлорной извести соответственно. В ряде экспериментов наблюдается эффект пассивации металла при увеличении концентрации активного хлора в растворе. Переход в пассивное состояние металла сопровождается замедлением скорости коррозии с увеличением концентрации активного вещества в растворе.

Из приведенных результатов видно, что значения весового и глубинного показателя для стали марки СтЗ значительно ниже, чем для стали марки Ст20. С увеличением содержания углерода в стали наблюдается ускорение его коррозии, так как процесс коррозии в кислых средах обычно контролируется процессом водородной деполяризации, скорость которого растет с увеличением площади катодных участков на поверхности металла.



Рис. 1. Потеря массы металлической пластинки из стали Ст3 от времени воздействия дезинфицирующего раствора



Рис. 2. Потеря массы металлической пластинки из стали Ст20 от времени воздействия дезинфицирующего раствора

Для стали марки Cr20 весовой и глубинный показатели коррозии насыщенного раствора озона превышают показатели в хлорсодержащих дезинфицирующих растворах до 31,4 и 31,2 раза. Для стали Cr3 весовой показатель коррозии насыщенного раствора озона почти в 2 раза превышает значения для растворов гипохлорита кальция и хлорной извести и до 2,5 раз меньше, чем значения для растворов гипохлорита натрия. Следует отметить, что время обработки сооружений и трубопроводов с использованием озона не превышает 15–20 мин, при этом весовой показатель коррозии для стали марки Ст20 составит 2,2 г/м², а дезинфекция хлорсодержащими растворами может длиться от 8 до 24 ч и при этом весовой показатель коррозии будет равен 10,6 г/м² для раствора хлорной извести с концентрацией активного хлора 100 мг/дм³.

Таблица 1

b gesniwngnpyronna paerbopax							
Наименование рас	гвора	\mathbf{K}_m , г/(м ² · ч)	К _г , мм/год	Группа стойкости	Балл стойкости		
Раствор NaClO	50 мг/дм ³	0,67	0,743	Пониженно-стойкие	7		
	100 мг/дм ³	1,26	1,403	Малостойкие	8		
	150 мг/дм ³	1,46	1,630	Малостойкие	8		
Раствор Ca(ClO) ₂	50 мг/дм ³	0,15	0,169	Пониженно-стойкие	6		
	100 мг/дм ³	0,30	0,332	Пониженно-стойкие	6		
	150 мг/дм ³	0,38	0,426	Пониженно-стойкие	6		
Раствор хлорной извести	50 мг/дм ³	0,31	0,348	Пониженно-стойкие	6		
	100 мг/дм ³	0,30	0,332	Пониженно-стойкие	6		
	150 мг/дм ³	0,298	0,335	Пониженно-стойкие	6		
Настинении и раствор озон	0	0.61	0.68	Пониженно-стойкие	7		

Весовой и глубинный показатель коррозии углеродистой стали марки Ст3 в дезинфицирующих растворах

Таблица 2

Наименование раствора		К _{<i>m</i>} , г/(м ² ·ч)	К _г , мм/год	Группа стойкости	Балл стойкости
Раствор NaClO	50 мг/дм ³	0,89	1,0	Пониженно-стойкие	7
	100 мг/дм ³	2,09	2,329	Малостойкие	8
	150 мг/дм ³	2,76	3,081	Малостойкие	8
Раствор Ca(ClO) ₂	50 мг/дм ³	0,32	0,35	Пониженно-стойкие	6
	100 мг/дм ³	0,81	0,898	Пониженно-стойкие	7
	150 мг/дм ³	0,61	0,678	Пониженно-стойкие	7
Раствор хлорной извести	50 мг/дм ³	0,34	0,38	Пониженно-стойкие	6
	100 мг/дм ³	0,44	0,489	Пониженно-стойкие	6
	150 мг/дм ³	0,28	0,314	Пониженно-стойкие	6
Насыщенный раствор озон	a	8,8	9,8	Малостойкие	9

Весовой и глубинный показатель коррозии углеродистой стали марки Ст20 в дезинфицирующих растворах

Таким образом, можно сделать вывод, что за один этап дезинфекции материалы сооружений будут подвергаться коррозии в меньшей степени при использовании насыщенного раствора озона, чем при использовании хлорсодержащих дезинфицирующих растворов.

Заключение. Проведя сравнительный анализ коррозионной устойчивости углеродистых сталей к дезинфицирующим растворам, можно сделать вывод, что использование растворенного озона помимо более эффективного результата дезинфекции будет вызывать меньшую коррозию стальных материалов водозаборных скважин.

Экономические расчеты создания мобильной установки для дезинфекции водозаборных скважин и трубопроводов питьевого водоснабжения показали, что с учетом затрат на НИОКР срок окупаемости составит около 1,5 года в сравнении с используемыми в настоящее время хлорсодержащими дезинфицирующими растворами.

Литература

1. Гигиенические требования к источникам нецентрализованного питьевого водоснабжения населения СанПиН от 02.08.2010 № 105. Введ. 24.08.2010. Минск : Министерство здравоохранения Республики Беларусь, 2010. 14 с.

2. Дезинфекция озоном водозаборных скважин и трубопроводов систем питьевого водоснабжения / В. И. Романовский [и др.] // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 55–60.

Поступила 06.03.2014

УДК 620.197

П. Б. Кубрак, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ);
 В. В. Жилинский, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ);
 В. В. Чаевский, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ)

ОСАЖДЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ Fe-Ni ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Износостойкие покрытия сплавом Fe-Ni на поверхности ножей дереворежущего инструмента осаждали гальваническим методом из сульфатного электролита. Элементный состав и морфология поверхности покрытий ножей изучались с помощью рентгеноспектрального микроанализа и растровой электронной микроскопии. Микротвердость полученных покрытий сплавом Fe-Ni достигала 400 HV, что в 2 раза больше величины микротвердости подложки. Установлено, что наличие покрытия сплавом Fe-Ni на лезвии ножа дереворежущего инструмента способствует уменьшению интенсивности их износа на 50% и более по сравнению с лезвиями без покрытия.

The abrasion resistant Fe-Ni alloys were precipitated on the surface of the blades of woodworking tools by electroplating from sulfate electrolyte. The elemental composition and surface morphology of the coatings were studied by energy dispersion X-ray microanalysis and transmission electron microscopy. The microhardness of obtained coating of Fe-Ni alloy has reached 400 HV that is 2 times greater than the microhardness of the substrate. It had been found that coating of Fe-Ni alloy on knife-edge of woodworking tools reduces the wear by 50% or more, compared with the uncoated blades.

Введение. В настоящее время железные покрытия и покрытия сплавами железа широко используются в машиностроении [1]. Традиционно такие покрытия наносят из хлоридных электролитов на поверхность деталей для получения специальных свойств поверхностного слоя деталей (магнитных, антифрикционных) [1, 2]. Одним из направлений дальнейшего развития железнения является осаждение сплавов железо-никель из сульфатных электролитов [3]. Полученные из сульфатных электролитов сплавы довольно износостойки и могут использоваться как замена хромовым покрытиям [3].

Большой интерес представляет нанесение таких покрытий на режущие кромки деревообрабатывающих инструментов с целью увеличения ресурса их работы. Необходимо отметить, что в Республике Беларусь для механической обработки древесных материалов используется только импортный дереворежущий инструмент, зачастую изготавливаемый из твердых сплавов, быстрорежущей стали [4-6], что приводит к дополнительным затратам на обслуживание деревообрабатывающего оборудования. Наблюдаемая в Республике Беларусь тенденция расширения ассортимента обрабатываемых материалов на основе древесины, интенсификация работы промышленного оборудования делает задачи, направленные на увеличение периода стойкости применяемого дереворежущего инструмента, актуальными, технически и экономически обоснованными.

В связи с этим целью работы являлось получение из сульфатных электролитов покрытий сплавом Fe-Ni и исследование периода стойкости модифицированного инструмента при резании ламинированных древесностружечных плит (ДСтП) в зависимости от элементного состава покрытий.

Основная часть. Гальванические покрытия сплавом Fe-Ni наносили на подготовленную поверхность деревообрабатывающего двухлезвийного ножа из стали 20 из сернокислого электролита [2], содержащего ($\Gamma/дм^3$): NiSO₄ · 7H₂O – 100, FeSO₄ · 7H₂O – 50, H₃BO₃ – 30, 1,4-бутиндиол -1-3, при температуре 40–50°С и pH = 2,5. В качестве лиганда использовалось соединение из группы алкилэтилендиаминотетрауксусных кислот. Толщина покрытий на ножах не превышала 10 мкм. Микротвердость покрытия сплавом Fe-Ni определяли на контрольных образцах из стали 20 при помощи микротвердомера ПМТ-3 по методу Виккерса при нагрузке 50 г и толщине покрытия 20 мкм. Элементный состав покрытия и его морфологию исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Лабораторные испытания на период стойкости лезвий ножей сборной фрезы диаметром 21 мм при резании ламинированного ДСтП толщиной 25 мм с двухсторонней отделкой пластей проводили на обрабатывающем центре ROVER-В 4.35 (Италия) при следующих режимах: число ножей на фрезе -2; частота вращения фрезы – 15 000 мин⁻¹; скорость подачи – 1 м/мин; припуск – 1,0 мм/проход; длина резания – 1200 п. м. Критерием потери режущей способности резца являлось появление сколов отделки плиты.

При проведении исследований установлено, что выход по току Fe-Ni покрытий достигает максимальных значений 30% в области плотностей тока от 6,5 до 8,0 А/дм² (рис. 1, кривая 1). При более высоких плотностях тока происходит ухудшение качества осадка вероятно за счет по-явления диффузионных ограничений.



Рис. 1. Зависимость выхода по току Fe-Ni покрытий от плотности тока: *I* – электролит без лиганда; *2* – электролит с лигандом

Введение лигандов в электролит приводит к увеличению выхода по току сплава до 60% (рис. 1, кривая 2).

Величина микротвердости полученных покрытий сплавом Fe-Ni достигает 400 HV, что в 2 раза больше величины микротвердости отожженной стали 20.

Методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) установлено, что покрытие Fe-Ni содержит до 3 мас. % Ni и более 92–94 мас. % Fe (табл. 1). Наличие углерода в покрытии, вероятно, связано с внедрением органических составляющих электролита. Обнаруженный в приповерхностном слое покрытия в незначительных количествах кислород (до 1,0 мас. %) свидетельствует о протекании процессов пассивации.

Таблица 1 Элементный состав поверхности покрытия Fe-Ni

Плотность тока	Массовая доля элемента, %				
А/дм ²	Fe	Ni	С		
10	94,0	3,2	≈2,0		
7,5	92,5	3,8	_		

Исследования показали, что объемный износ режущей кромки лезвия ножа с покрытием (гальваническим) и без него имеет одинаковое неоднородное распределение по длине (рис. 2). Имеются три области: область 1 от края кромки лезвия ножа до места крепления ножа (практически без износа), область 2 длиной менее 1 мм напротив мест крепления ножа с максимальным износом на единицу длины кромки лезвия, область 3 основного износа, меньшего, чем в области 2, но длина этой области составляет 25–26 мм.



Рис. 2. Схематичное изображение распределения объемного износа по длине кромки лезвия ножа

РЭМ-снимок изношенной кромки лезвия ножа без покрытия в области основного износа (рис. 3) подтверждает литературные данные о тепловом износе режущих поверхностей металла инструмента при их трении о древесину из-за возникающих высоких температур в тонких поверхностных слоях лезвий ножей [4].



Рис. 3. Микрофотография кромки лезвия ножа без покрытия в области основного износа после резания ламинированных ДСтП

Анализ микрофотографии поверхности изношенной кромки лезвия ножа с нанесенным покрытием после резания ДСтП показал, что при работе режущего инструмента происходит механическое снятие Fe-Ni покрытия только с режущих кромок (рис. 4, a). Покрытие, нанесенное на поверхность ножа, не участвующую в резании, остается без видимых повреждений, сколов, не отслаивается в результате нагрева (рис. 4, a).

Область износа (рис. 4, *б*) характеризуется полным разрушением покрытия на режущей кромке ножа и истиранием стальной основы.



Рис. 4. СЭМ-изображение лезвия ножа с Fe-Ni покрытием после резания ДСтП: a – кромка лезвия ножа после резания ДСтП; δ – область полного разрушения покрытия

Исследования, проведенные методом РСМА (табл. 2), показали увеличение количества внедренного углерода до 33 ат. % при износе покрытия, что, возможно, связано с механическим внедрением продуктов окисления древесины в покрытие вследствие интенсивного нагрева при резании.

В процессе резки древесины происходит потеря прочностных свойств режущих кромок ножей с покрытием, что, вероятно, объясняется ухудшением адгезии сплава к подложке вследствие резкого увеличения температуры на границе «нож – ДСтП».

Таблица 2

Результаты РСМА изношенной поверхности лезвия ножа с покрытием Fe-Ni

Концентрация, ат. %
$33,3 \pm 6,1$
$64,8 \pm 9,6$
$1,9 \pm 0,6$

В результате испытания на период стойкости лезвий ножей установлено, что наличие покрытия сплавом Fe-Ni на лезвии ножа способствует уменьшению интенсивности их износа на 50% и более по сравнению с необработанными лезвиями.

Заключение. Гальванически осажденные покрытия из сплава Fe-Ni на двухлезвийные ножи из стали 20 обеспечивают при обработке материалов из ДСтП повышение периода стойкости режущего инструмента на 50% и более. Микротвердость полученных покрытий достигала 400 HV, что в 2 раза больше величины микротвердости подложки. Установлено, что введение лигандов в сульфатный электролит для нанесения сплава Fe-Ni способствует интенсификации процесса осаждения покрытия, увеличивает выход по току сплава.

Литература

1. Эпштейн А. А., Фрейдлин А. С. Восстановление деталей машин холодным гальваническим железнением. Киев: Техника, 1981. С. 63–64.

2. Петров Ю. Н. Электролитическое электроосаждение железа. Кишинев: Штиинца, 1990. 356 с.

3. Функциональные покрытия на основе сплавов железа / С. С. Попова [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. 2001. Т. 9, № 1. С. 34–39.

4. Кузнецов А. М., Янюшкин А. С. Износостойкость твердосплавного инструмента при обработке ДСтП // Технология машиностроения. 2008. № 11. С. 29–31.

5. Гришкевич А. А., Чаевский В. В. Влияние ионно-плазменных покрытий на износостойкость стальных резцов при резании древесины на фрезерно-брусующих станках // Труды БГТУ. Сер II, Лесная и деревообраб. пром-сть. 2010. Вып. XVIII. С. 348–351.

6. Ульянов А. А. Оптимизация свойств поверхностных слоев инструментальных сталей для повышения износостойкости дереворежущих инструментов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / Брянская гос. инженер.-технол. академия. Брянск, 2001. 151 с.

Поступила 07.03.2014

УДК 546.736.442.6+537.621.4+666.265

И. Н. Кандидатова, младший научный сотрудник (БГТУ);

Л. А. Башкиров, доктор химических наук, профессор (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);

П. П. Першукевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник (Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси)

СИНТЕЗ, МАГНИТНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ (0,7 $\leq x \leq 1,0$)

Керамическим методом получены твердые растворы Nd_{1-x}La_xGaO₃ (0,7 \le x \le 1,0), изучена их кристаллическая структура, магнитные и люминесцентные свойства. Установлено, что синтезированные твердые растворы в интервале температур 5–300 К являются парамагнетиками. Рассчитанные значения эффективного магнитного момента ионов Nd³⁺ в исследованных твердых растворах ниже теоретического. Сделано предположение о наличии в твердых растворах Nd_{1-x}La_xGaO₃ с 0,7 \le x \le 0,9 «частичного замораживания» орбитального магнитного момента ионов Nd³⁺ кристаллическим полем орторомбически искаженной структуры перовскита. Показано, что твердый раствор Nd_{0,1}La_{0,9}GaO₃ является эффективным фотолюминофором, излучающим в ИК-области, и перспективен для использования в ИК-светодиодах.

 $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ (0,7 $\le x \le 1,0$) solid solutions were synthesized by the ceramic method, their crystal structure, magnetic and luminescent properties were investigated. The solid solutions investigated behave as paramagnetics in temperature region of 5–300 K. Calculated values of Nd³⁺ ion effective magnetic moment in solid solutions investigated are lower than theoretical. There probably exists "partial freezing" of orbital moment of Nd³⁺ ions by the crystal field of the orthorhombically distorted perovskite structure of Nd_{1-x}La_xGaO₃ gallates. It is shown that Nd_{0,1}La_{0,9}GaO₃ is an efficient phosphor with IR-emission, so it is prospective for use in IR-LEDs.

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]. Твердые растворы алюминатов, галлатов, индатов лантана со структурой перовскита, легированные парамагнитными ионами редкоземельных элементов, являются перспективными материалами для изготовления активных элементов лазерной техники [4–6], а также хорошими фото- и катодолюминофорами [7, 8], которые могут быть использованы при создании светодиодов белого света.

При частичном изовалентном замещении парамагнитных ионов редкоземельных элементов в LnAlO₃, LnGaO₃, LnInO₃ (Ln – редкоземельный элемент) диамагнитными ионами лантана La³⁺ наблюдается магнитное разбавление ионов редкоземельных элементов, приводящее к уменьшению их взаимодействия между собой и усилению влияния кристаллического поля на спин-орбитальное взаимодействие, что приводит к «частичному замораживанию» орбитального момента ионов редкоземельных элементов кристаллическим полем. В литературе подобные исследования практически отсутствуют, несмотря на их большую научную и практическую значимость. Цель настоящей работы – синтез керамическим методом твердых растворов $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ с высокой степенью магнитного разбавления *x* парамагнитных ионов Nd^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} путем их изовалентного замещения в галлате $NdGaO_3$ и исследование магнитных и люминесцентных свойств синтезированных твердых растворов.

Методика эксперимента. Поликристаллические образцы твердых растворов Nd_{1-x}La_xGaO₃ (x = 0, 7-1, 0), являющиеся предметом исследования, получали твердофазным методом из оксидов неодима Nd₂O₃ (99,99% REO), лантана La₂O₃ (ЛаО-Д), галлия Ga₂O₃. Гигроскопичные оксиды La₂O₃, Nd₂O₃ перед взятием навесок были предварительно прокалены при 1273 К в течение 1 ч. Оксид Ga₂O₃ получали путем термического разложения пятиводного нитрата $Ga(NO_3)_3 \cdot 5H_2O(x.ч.)$ по методике, приведенной в [9]. По результатам рентгенофазового анализа (рис. 1) полученный оксид галлия был однофазным и имел моноклинную кристаллическую структуру β-Ga₂O₃ [10]. 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, которые обжигали на воздухе в электропечи при температуре 1473 К в течение 4 ч. После первого обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5×5 мм², которые обжигали на воздухе в электропечи при температуре 1523 К в течение 2 ч.



Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма полученного оксида галлия (линиями показаны рефлексы β-Ga₂O₃ [10])

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием CuK_{α}-излучения в диапазоне углов 2 Θ 20–80°. Параметры кристаллической структуры определяли с использованием рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS) [11, 12].

Удельная намагниченность (σ_{y_A}) в полях до 14 Тл и удельная магнитная восприимчивость (χ_{y_A}) в интервале температур 6–300 К в поле 0,8 Тл однофазных образцов Nd_{1-x}La_xGaO₃ измерялась вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 4IS) ГО «Научнопрактический центр НАН Беларуси по материаловедению». Измерения спектров люминесценции и возбуждения люминесценции проводились в Институте физики им Б. И. Степанова НАН Беларуси на автоматизированном спектрофлуориметре СДЛ-2, состоящем из светосильного монохроматора возбуждения МДР-12 и монохроматора регистрации МДР-23.

Основная часть. Анализ рентгеновских дифрактограмм образцов $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ (0,7 $\le x \le 1,0$) показал, что образцы были однофазными и имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита.

При увеличении степени замещения x ионов Nd³⁺ ионами La³⁺, ионный радиус которых на 0,005 нм больше ионного радиуса Nd³⁺ [13], наблюдается незначительный рост параметров a и c элементарной ячейки твердых растворов Nd_{1-x}La_xGaO₃ (табл. 1). Параметр b остается практически неизменным (табл. 1). Объем элементарной ячейки (V) при увеличении степени замещения x также увеличивается (табл. 1). Параметры элементарной ячейки для полученного галлата лантана LaGaO₃ (табл. 1) согласуются с литературными данными [12].

Рентгеноструктурная плотность керамических образцов твердых растворов Nd_{1-x}La_xGaO₃ рассчитана по формуле (1):

$$\rho_{\text{pehr}} = 4M / (N_{\text{A}} \cdot V), \qquad (1)$$

где 4 – число формульных единиц в элементарной ячейке; M – молярная масса формульной единицы, г/моль; N_A – число Авогадро ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$); V – объем элементарной ячейки, см³.

Рентгеноструктурная плотность при увеличении степени замещения *x* ионов Nd³⁺ ионами La³⁺, имеющими больший ионный радиус и меньшую атомную массу, постепенно уменьшается (табл. 1). В настоящей работе и авторами [13] установлено, что для галлата лантана a > b, в то время как для галлата неодима b > a, что объясняет отрицательный знак степени орторомбического искажения ($\varepsilon = (b - a)/a$)) твердых растворов Nd_{1-x}La_xGaO₃ со степенью замещения x = 0,7-1,0 (табл. 1).

Таблица 1

Параметры *a*, *b*, *c* и объем *V* элементарной ячейки и степень орторомбического искажения є и рентгеноструктурная плотность р_{рент} для галлатов Nd_{1-x}La_xGaO₃ в зависимости от степени замещения *x*

C	Параметры элементарной ячейки						
Cocraв	а, нм	<i>b</i> , нм <i>c</i> , нм		$V \cdot 10^3$, нм ³	$\epsilon \cdot 10^2$	ρ _{рент} , 17см	
NdGaO ₃ [11]	0,54276	0,54979	0,7708	230,00	1,30*	7,57*	
Nd _{0,3} La _{0,7} GaO ₃	0,5501	0,5488	0,7757	234,16	-0,23	7,32	
Nd _{0,2} La _{0,8} GaO ₃	0,5512	0,5484	0,7767	234,76	-0,52	7,29	
Nd _{0,1} La _{0,9} GaO ₃	0,5518	0,5491	0,7760	235,10	-0,48	7,27	
LaGaO ₃	0,5519	0,5493	0,7782	235,57	-0,47	7,24	
LaGaO ₃ [12]	0,55243	0,54925	0,77745	235,9*	-0,58*	7,23*	

Примечание. Значения, отмеченные *, рассчитаны в настоящей работе по литературным данным.



Рис. 2. Температурные зависимости обратных величин удельной магнитной восприимчивости галлата, содержащего 1 моль ионов Nd^{3+} , рассчитанные для образцов $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ при различных значениях x: $a - при x = 0,7; \ 6 - при x = 0,8; \ 6 - при x = 0,9$

Таблица 2

По температурным зависимостям молярной магнитной восприимчивости однофазных образцов $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ (x = 0,7; 0,8; 0,9) с учетом полученной нами ранее температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости диамагнетика LaGaO₃ нами были получены расчетные температурные зависимости обратной величины удельной магнитной восприимчивости образца галлата, содержащего 1 моль ионов Nd^{3+} (рис. 2), которые совпадают между собой, подчиняются в интервале температур 20–170 К закону Кюри – Вейсса и показывают, что эффективный магнитный момент иона Nd^{3+} в исследованных твердых растворах $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ (x = 0,7; 0,8; 0,9) практически не зависит от x.

Для интервалов температур, в которых удельная магнитная восприимчивость образцов изменяется по закону Кюри – Вейсса, методом наименьших квадратов определены уравнения линейной зависимости $1/\chi_{ya}$ от $T(1/\chi_{ya} = a + bT)$. По коэффициентам a и b этих уравнений рассчитаны удельные постоянные Кюри ($C_{ya} = 1/b$), постоянные Вейсса ($\Theta = -a/b$). Величины молярной постоянной Кюри (C_{ya}) определяли умножением C_{ya} на молярную массу соответствующего галлата.

Эффективный магнитный момент ионов $Nd^{3+}(\mu_{3\phi\phi Nd3+})$ вычисляли по формуле (2):

$$\mu_{_{9\phi\phi Nd^{3+}}} = \sqrt{\frac{7,997C_{_{M}}}{1-x}}, \qquad (2)$$

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

Полученные значения постоянных Вейсса (Θ), а также рассчитанные по формуле (2) значения эффективного магнитного момента ионов Nd³⁺ ($\mu_{pq\phi Nd3+}$) в Nd_{1-x}La_xGaO₃ приведены в табл. 2. Погрешность определения $\mu_{pq\phi Nd3+}$ и Θ составляла 1–3%.

Постоянные Вейсса (Θ) и эффективный магнитный момент ионов Nd³⁺ (μ_{эфφ Nd3+}) в интервале температур выполнения закона Кюри – Вейсса для Nd_{1-x}La_xGaO₃

$Nd_{1-x}La_xGaO_3, x$	$\mu_{9\varphi\varphi Nd3^+}, \mu_B$	Θ, Κ
0,7	3,03	-41,4
0,8	2,94	-35,0
0,9	2,99	-39,0

Эффективный магнитный момент ионов Nd³⁺ ($\mu_{9\varphi\varphi Nd3+}$) в образцах Nd_{1-x}La_xGaO₃ при 0,7 \leq x \leq 0,9 изменяется незначительно в интервале значений (2,94–3,03) μ_B , что меньше теоретического значения эффективного спин-орбитального магнитного момента ионов неодима Nd³⁺, равного 3,62 μ_B . Таким образом, можно предположить наличие в твердых растворах Nd_{1-x}La_xGaO₃ с высокой степенью магнитного разбавления парамагнитных ионов Nd³⁺ диамагнитными ионами La³⁺ «частичного замораживания» орбитального магнитного момента ионов Nd³⁺ кристаллическим полем орторомбически искаженной структуры перовскита.

Анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что постоянные Вейсса твердых растворов $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ имеют отрицательный знак. Это позволяет предположить, что в них при температурах ниже 1 K, как в NdInO₃ [14], происходит переход в антиферромагнитное состояние.

Зависимости намагниченности n, выраженной в магнетонах Бора для одной формульной единицы Nd_{1-x}La_xGaO₃ при температурах 5 и 300 К в магнитных полях до 14 Тл, приведены на рис. 3 a, δ соответственно. На них видно, что при температуре 300 К увеличение магнитного поля до 14 Тл приводит к линейному увеличению намагниченности, а при температуре 5 К наблюдается тенденция к насыщению.



Рис. 3. Зависимость намагниченности nпри температуре 5 К (a) и 300 К (б) от напряженности магнитного поля Hдля Nd_{1-x}La_xGaO₃ при различных значениях xx = 0,7 (I); 0,8 (2); 0,9 (3)

Значения магнитного момента ионов Nd^{3+} (μ_{Nd3+}), выраженные в магнетонах Бора в галлатах $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ при 5 К в магнитном поле до 14 Тл, рассчитаны на 1 моль ионов Nd^{3+} по формуле (3) и приведены в табл. 3:

$$\mu_{\rm Nd3^+} = n / (1 - x), \tag{3}$$

где n – намагниченность, выраженная в магнетонах Бора для одной формульной единицы Nd_{1-x}La_xGaO₃.

В работе [14] нейтронографическим методом установлено, что при температурах ниже 1 К в NdInO₃ наблюдается антиферромагнитное межслоевое упорядочение магнитных моментов ионов Nd³⁺ по конфигурации типа g_3a_x и при температуре 0,280 К магнитный момент ионов Nd³⁺ в этом соединении равен ($2,9 \pm 0,2 \mu_B$). Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что магнитный момент ионов Nd³⁺ (μ_{Nd3+}) в твердых растворах $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ при температуре 5 К в магнитном поле 14 Тл имеет величину значительно меньшую величины, приведенной в работе [14], а также теоретической величины эффективного спин-орбитального магнитного момента $\mu_{эф\phi Nd3+} = 3,62 \ \mu_B.$

Таблица 3

Намагниченность (*n*) и магнитный момент ионов Nd^{3+} (μ_{Pr3+}) в $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ при температуре 5 К в магнитном поле 14 Тл

$\mathrm{Nd}_{1-x}\mathrm{La}_x\mathrm{GaO}_3, x$	<i>n</i> , μ _B	$\mu_{Nd^{3+}},\mu_B$
0,7	0,11	1,11
0,8	0,20	1,00
0,9	0,32	1,08

На рис. 4 *а* приведены спектры возбуждения люминесценции галлатов Nd_{1-x}La_xGaO₃ с x = 0.9; 0,8. Наибольшей интенсивностью возбуждения во всем исследованном диапазоне длин волн обладает твердый раствор с x = 0.9(содержание иона-активатора Nd³⁺ 10 мол. %). Для снятия спектров фотолюминесценции была выбрана длина волны возбуждающего излучения 585 нм (рис. 4, δ).

На спектре фотолюминесценции твердого раствора $Nd_{0,1}La_{0,9}GaO_3$ при $\lambda_{B035} = 585$ нм наблюдаются широкие полосы фотолюминесценции в области длин волн 870–930, 1040–1110, 1320–1380 нм, относящиеся к ИК-области спектра. Максимумы полос фотолюминесценции в области длин волн 870–930 нм для твердого раствора $Nd_{0,1}La_{0,9}GaO_3$ и исследованного нами ранее твердого раствора $Nd_{0,1}La_{0,9}InO_3$ [15] практически совпадают. Это можно объяснить тем, что влияние кристаллического поля симметрии C_S в LaInO₃ и LaGaO₃ на ион Nd^{3+} практически одинаково.



Рис. 4 . Спектры возбуждения люминесценции твердых растворов $Nd_{0,1}La_{0,9}GaO_3$ и $Nd_{0,2}La_{0,8}GaO_3$ при $\lambda_{per} = 910$ нм (*a*) и спектры фотолюминесценции твердых растворов $Nd_{0,1}La_{0,9}InO_3$ и $Nd_{0,1}La_{0,9}GaO_3$ при $\lambda_{воз6} = 585$ нм (*б*)

Ввиду того, что излучение иона Nd³⁺ в матрицах со структурой перовскита LaInO₃ и LaGaO₃, расположено в ближней ИК-области, подобные фотолюминофоры могут быть использованы в производстве ИК-светодиодов. К областям применения ИК-светодиодов относят оптические контрольно-измерительные приборы, устройства дистанционного управления, оптронные коммутационные устройства, беспроводные линии связи [16, 17].

Заключение. Керамическим методом получены твердые растворы $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ (0,7 $\le x \le 1,0$), изучена их кристаллическая структура, магнитные и люминесцентные свойства. Сделано предположение о наличии в твердых растворах $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ со степенью замещения 0,7 $\le x \le 0,9$ «частичного замораживания» орбитального магнитного момента ионов неодима Nd^{3+} кристаллическим полем орторомбически искаженной структуры перовскита. Показано, что галлат $Nd_{0,1}La_{0,9}GaO_3$ является эффективным фотолюминофором, излучающим в ИК-области, и перспективен для использования в ИК-светодиодах.

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. Новосибирск: Наука, 1977. 222 с.

3. Портной К. И., Тимофеева Н. И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.

4. Арсеньев П. А., Фенин В. В., Потемкин А. В. Кристаллохимия твердых растворов окисных соединений со структурой перовскита // Межвузовский сборник / Уральск. политехн. ин-т, 1979. Вып. 3: Химия твердого тела. С. 55–59.

5. Писаренко В. Ф. Скандобораты редких земель – новые лазерные материалы // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 11. С. 111–116. 6. Boulon, G. Fifty years of advance in solidstate laser materials // 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, Iss. 5. P. 257–274.

8. Luminescent properties of a new red-emitting phosphor based on LaInO₃ for LED / An Tang [et al.] // Optoelectronics and advanced materials – rapid communications. 2011. Vol. 5, No. 10. P. 1031–1034.

9. Руководство по препаративной неорганической химии / Г. Брауэр [и др.]; под ред. Г. Брауэра. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1956. 896 с.

10. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00-041-1103.

11. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 01-081-2307.

12. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 01-089-7946.

13. Шаскольская, М. П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1976. 391 с.

14. Vasylechko L., Senyshyn A., Bismayer U. Perovskite-type aluminates and gallates // Handbook on the physics and chemistry of rare earth Elsevier, 2009. Vol. 39, Ch. 242. P. 114–295.

15. Neutron diffraction study of the magnetic ordered Nd^{3+} in $NdCoO_3$ and $NdInO_3$ below 1 K / I. Plaza [et al.] // Physica B. 1997. P. 234–236.

16. Кандидатова И. Н. Спектры люминесценции твердых растворов $La_{1-x}Nd_xInO_3$, $(0,0 \le x \le 0,3)$ со структурой перовскита // Современные проблемы химии: сб. тезисов докладов 14-й междунар. конф. студентов и аспирантов, Киев, 15–17 мая 2013 г. / Киевский университет. Киев, 2013. С. 149.

17. Вилисов А. А. Светоизлучающие диоды // Вестник Том. гос. ун-та. 2005. № 285. С. 148–154.

18. Вилисов А. А. Светодиоды как альтернатива лазерам в медицине и связи // Laser-Market. 1994. № 5. С. 20–22.

Поступила 10.03.2014

УДК 667.628.117

Л. С. Ещенко, доктор технических наук, профессор (БГТУ); Г. М. Жук, младший научный сотрудник (БГТУ); А. А. Цюхай, студент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ТЕРМООБРАБОТКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

Представлены результаты исследований химического, фазового состава, дисперсности осадков, образующихся при очистке сточных вод гальванических производств ряда предприятий Республики Беларусь, условий их модифицирования жидким стеклом, влияния температуры на фазовый состав и цветовую гамму продуктов термообработки. Показана зависимость малярнотехнических характеристик продуктов термообработки от массового соотношения шлам : жидкое стекло при их модифицировании и температуры нагревания. Установлено повышение кроющей способности и чистоты цвета продуктов термообработки шламов, снижение их маслоемкости, что связано с изменением дисперсности шламов в процессе их модифицирования жидким стеклом.

The results of investigations of chemical and phase composition and dispersity of precipitates formed in wastewater treatment of galvanic enterprises of the Republic of Belarus are presented. Conditions of modifying precipitates by liquid glass and effect of temperature on phase composition and colors of heat treatment products are investigated. Paint-technical properties of heat treatment products dependence of sludge/liquid glass mass ratio and heating temperature is showed. Increased opacity and color purity and reduced oil absorption are established. This is due to the change in dispersity of the sludge in process of liquid glass modifying.

Введение. Одним из направлений утилизации гальваношламов является их термическая переработка на пигментные материалы, в первую очередь для строительной промышленности. Из ряда работ [1-4] следует, что на основе гальваношламов могут быть получены пигменты, пигменты-наполнители с различными оттенками коричневого, красного цвета и технические характеристики которых находятся на уровне показателей природного пигмента - железного сурика, синтетического красного - α -Fe₂O₃, а также антикоррозионные пигментные материалы в виде фосфатных и ферритных соединений. Обобщение и анализ результатов многочисленных исследований в области переработки гальваношламов на пигментные материалы показывает, что сырьевой материал на основе шламов, поступающий на термическую переработку, должен соответствовать ряду требований, в частности: заданному содержанию соединений железа в пересчете на Fe₂O₃, молярному соотношению хромофорсодержащих соединений металлов, а также высокой дисперсности. Как известно, малярно-технические показатели (укрывистость, маслоемкость) пигментов зависят от характера их пористой структуры, размера и формы частиц, удельной поверхности. Широко применяемые пигменты и пигменты-наполнители являются, как правило, полидисперсными материалами, при этом у большинства из них средний размер частиц лежит в пределах 0,2-10,0 мкм, величина удельной поверхности составляет 60-200 м²/г. Частицы

пигментных материалов могут иметь сферическую, игольчатую, пластинчатую и другие формы. Показано, что для продуктов термообработки, получаемых на основе гальваношламов, образующихся при очистке сточных вод электрокоагуляционным методом или с помощью ферриферрогидрозоля, средний размер частиц не превышает 20 мкм, при этом содержание фракции 0-10 мкм может составлять до 90%. Частицы имеют, как правило, шарообразную форму, при этом фактор формы находится в пределах 0,7-0,9. В ряде работ [5, 6] отмечено, что с уменьшением среднего размера частиц увеличивается насыщенность и яркость цвета пигментных материалов и их кроющая способность. Поэтому для повышения пигментных характеристик используют адсорбционное и химическое модифицирование поверхности пигментов. Для химического модифицирования широко применяют неорганические или органические силикаты щелочных металлов, которые вводят на стадиях получения пигмента, таких как химическое осаждение хромофорсодержащих соединений, промывка, сушка.

В данной работе проведены исследования фазового состава и малярно-технических характеристик продуктов термообработки гальваношламов, модифицированных жидким стеклом. С этой целью использовали осадки, образующиеся при очистке сточных вод гальванических производств на ряде предприятий Республики Беларусь, характеристика которых представлена в табл. 1.

Номер образца шлама	Место Метод		Содержание основных компонентов в шламе, мас. %				Содержание водораст-	Потери массы при прока-
	отбора проб очистки	Fe ₂ O ₃	ZnO	Cr ₂ O ₃	CuO	веществ, мас. %	ливании 850°С, мас. %	
1	РУП ДП «Зенит» г. Могилев	Реагентный (каустическая сода)	45,8	8,9	2,2	26,4	1,76	86,9
2	РУП «МАЗ», г. Минск	Реагентный (каустическая сода)	50,1	14,1	3,4	2,4	2,57	87,5
3	ОАО «Белэлек- тромонтаж», г. Минск	Реагентный (феррофер-ригидрозоль)	41,5	34,6	4,8	Ι	1,38	85,8
4	ОАО «БЗАЛ», г. Барановичи	Реагентный (каустическая сода)	55,7	1,3	9,4	1,0	1,36	84,9

Характеристика гальваношламов

Таблица 1

Примечание. Сушка при 100°С до постоянной массы.

Согласно табл. 1, исследуемые шламы отличались содержанием хромофорных соединений, в частности, железа, хрома, меди.

Основная часть. Модифицирование шламов проводили из расчета массовых соотношений жидкое стекло : шлам (в пересчете на сухой) = 1,25 : 100 (рН = 9); 2,5 : 100 (рН = 10); 5,0 : 100 (рН = 11,5). Суспензию при массовом соотношении вода – шлам, равным 1,5, смешивали с жидким стеклом, тщательно перемешивали и выдерживали при температуре 60-80°С в течение 3-4 ч при постоянном объеме. После фильтрации осадок сушили при 100°С до постоянной массы и подвергали анализу, затем, с целью получения пигментных материалов, термообрабатывали при заданных температурах. Определение размера и формы частиц осуществляли электронно-микроскопическим методом с использованием сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM - 5610LV» и лазерного микроанализатора распределения частиц по размерам «Analysette 22», фазового состава - с помощью дифрактометра 08 Advance фирмы «Bruker» AXS (Германия). Малярнотехнические свойства, в частности укрывистость и маслоемкость, определяли по стандартным методикам.

Как показали электронно-микроскопические исследования, модифицирование шламов жидким стеклом приводит к существенному изменению их дисперсности, что подтверждается данными электронной микроскопии модифицированных и немодифицированных шламов (рис. 1).

Модифицированные образцы состоят из частиц неправильной формы, размер которых колеблется от 1 до 30 мкм. Мелкие частицы отличаются формой, близкой к шарообразной, в то же время имеются мелкие неизометричные частицы. Анализ гистограмм показывает, что модифицированные шламы имеют довольно узкое распределение частиц по размерам. Частицы размером от 0 до 10 мкм составляют около 95,0 мас. % фракции, в то время как немодифицированный исходный шлам имеет не более 65,0 мас. % (рис. 2).



Рис. 1. Электронная микрофотография образцов шлама № 4 и 1, модифицированных жидким стеклом

Рис. 2. Распределение частиц по размерам для образцов шламов: *а* – немодифицированный шлам № 4; б – модифицированный шлам № 4; в – модифицированный шлам № 1

в

10 - 20

Размер частиц фракции, мкм

20 - 30

0

0 - 10

Представленные данные свидетельствуют о повышении дисперсности исследуемых образцов, что скорее всего связано с пептизирующим действием раствора жидкого стекла на осадок в процессе его модифицирования.

Согласно рентгенофазовому анализу, в высушенных шламах соединения железа и других хромофоропределяющих металлов находятся в рентгеноаморфном состоянии. Образец шлама № 1 (табл. 1) имеет светло-коричневый цвет. При термообработке 300°С цвет изменяется до черно-коричневого. Такая окраска обусловлена тем, что в шламе содержится большое

количество гидроксида меди, в результате повышения температуры происходит его дегидратация, которая сопровождается образованием оксида меди, имеющего черный цвет. Дальнейшее повышение температуры до 600°С цвет не изменяет, но при 800°С образец имеет темнокоричневый цвет. Такой же цвет характерен и для продуктов термообработки шлама № 4 при 800°С. Согласно рентгенофазовому анализу, продукты термообработки указанных шламов содержат две кристаллические фазы, которыми являются гематит и маггемит, основной из которых маггемит. Присутствие маггемита, имеющего структурную формулу $Fe^{3+}[\Box_{1/3}Fe_{5/3}]O_4^{2-}$, где \Box – катионная вакансия, может быть следствием того, что атомы меди, хрома, никеля могут заполнять катионную вакансию и стабилизировать его структуру, при этом возможно образование шпинели со структурой феррита. В соответствии с этим переход маггемита в гематит затруднен и осуществляется при более высоких температурах.

Железо-цинксодержащий шлам (образцы № 2, 3) характеризуется значительно большим содержанием ZnO и CaO. При температуре 100°С шламы имеют грязно-красноватый оттенок. При повышении температуры до 300°С цвет изменяется до светло-оранжевого (образец шлама № 3), а образец шлама № 2 – до грязнокрасного. Цвет образцов сохраняется до температуры 600°С. Шлам № 2, термообработанный при 800°С, имеет красный цвет, что связано с кристаллизацией гематита, а шлам № 3 – светло-красный из-за образования кроме гематита и цинкита, который имеет белый цвет.

Несмотря на то что основной кристаллической фазой является гематит α-Fe₂O₃, в продуктах термообработки, исходя из химического состава шламов, содержатся ферриты, которые образуются по реакциям:

$$CaCO_3 + Fe_2O_3 = CaFe_2O_4 + CO_2;$$

$$ZnO + Fe_2O_3 = ZnFe_2O_4;$$

$$CuO + Fe_2O_3 = CuFe_2O_4;$$

$$ZnO + Cr_2O_3 = ZnCr_2O_4.$$

Малярно-технические характеристики исследуемых образцов шламов, термообработанных при различных температурах, представлены в табл. 2. Согласно полученным результатам показатель укрывистости продуктов термообработки исследуемых шламов изменяется в широких пределах в зависимости от температуры термообработки шламов и условий их модифицирования жидким стеклом. Из данных табл. 2 следует, что повышение температуры обработки образцов приводит к значительному повышению кроющей способности образующихся пигментных материалов и уменьшению их маслоемкости.

Номер	Температура	Укрывистость, г/м ² Соотношение жидкое			Маслоемкость, г/100 г стекло : шлам, мас. %				Содержание водорастворимых	
шлама	термообработки, °С	0	1,25 : 1	2,5 : 1	5,0:1	0	1,25 : 1	2,5 : 1	5,0:1	веществ, мас. %
1	600	35,9	24,7	25,5	36,8	87,3	75,5	73,7	81,2	1,12
2	600	27,5	24,9	25,9	48,9	62,7	52,1	54,3	59,8	1,10
	800	22,2	20,0	25,9	35,8	49,2	48,3	51,6	57,6	1,10
3	600	22,7	21,3	25,1	32,7	66,1	60,1	62,6	69,2	1,67
	800	18,4	12,6	18,5	23,5	54,8	69,3	65,3	62,2	1,67
4	600	22,7	20,7	24,6	32,3	68,2	64,1	67,3	62,3	1,8
	800	11,4	10,0	22,3	26,5	53,8	52,7	60,3	64,6	1,8

Малярно-технические характеристики термообработанных образцов

Примечание. За единицу шлама приняли 100 г сухого шлама.

Так, при повышении температуры от 600 до 800°С маслоемкость практически во всех образцах уменьшается примерно от 80 до 49 г/100 г. Одновременно с этим наблюдается понижение значений укрывистости с 50-26 до 25-10 г/м². Из полученных результатов исследований следует, что модифицирование шламов жидким стеклом и дальнейшая их термообработка приводит к уменьшению укрывистости, т. е. повышению кроющей способности пигментных материалов. Следует отметить, что минимальным значением укрывистости обладают продукты термообработки шламов № 3 и 4 при термообработке 800°С. Наиболее оптимальным с точки зрения малярно-технических свойств пигментных материалов является массовое соотношения жидкое стекло : шлам (сухой) = 1,25-2,5 : 100 (pH = 9-10). При таком соотношении продукты термообработки характеризуются более насыщенным цветом и лучшими малярно-техническими характеристиками. Для всех образцов при соотношении жидкое стекло : шлам = 1,25 : 100 (рН = 9) содержание водорастворимых веществ в образцах находится на уровне их содержания в пигментах.

Увеличение соотношения жидкое стекло : шлам (в пересчете на сухой) выше 2,5 : 100 (pH = 10) приводит к снижению малярно-технических показателей, а также чистоты и яркости цвета.

Заключение. Модифицирование поверхности жидким стеклом путем нагревания суспензии шлама, содержащей жидкое стекло, приводит к уменьшению дисперсности шламов и образованию продуктов с цветовыми и малярнотехническими характеристиками, соответствующими синтетическим железосодержащим пигментам. Это позволяет рассматривать гальваношламы как перспективное сырье для получения пигментных материалов с комплексом требуемых свойств.

Таблица 2

Литература

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

2. Кордиков В. Д. Разработка технологии пигментов и пигментов-наполнителей на основе железосодержащих отходов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Белорус. гос. технол. ун-т. Минск, 2001. 238 с.

3. Макаров В. М. Комплексная утилизация осадков сточных вод гальванических производств (гальваношламов): автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Ярославский гос. техн. ун-т. Иваново, 2001. 35 с.

4. Ещенко Л. С. Исследование условий перерабтки железосодержащих шламов на коричневые пигменты // ЖПХ. 2000. Т. 73, вып. 4. С. 555–559.

5. Калинская Т. В., Панкратова Н. М. Коричневый железо-окисный пигмент // Лакокрасочные материалы и их применение. 1975. № 2. С. 27.

6. Исследование гранулометрического состава пигментов и наполнителей автоматическим фотоседиментометром / Н. И. Редькина [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 2003. № 1. С. 28–35.

Поступила 14.03.2014

УДК 661.185.6:543.32

А. И. Сумич, ассистент (БГТУ); Л. С. Ещенко, доктор технических наук, профессор (БГТУ);

А. Д. Алексеев, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);

О. Ю. Федорова, студентка (БГТУ)

РЕАГЕНТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИОНОВ ЖЕСТКОСТИ С ПОМОЩЬЮ КАРБОНАТСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Исследован фазовый состав карбонатсодержащих солевых композиций, полученных нейтрализацией протонсодержащих реагентов карбонатом натрия. Показано, что данные композиции представляют смесь, состоящую преимущественно из Na₂CO₃ · NaHCO₃ · 2H₂O, Na₂CO₃ · H₂O и солей соответствующих кислот, которая способна снижать общую жесткость воды с 3,9 до 1,6–1,7 ммоль-экв/л. Установлено, что по степени устранения жесткости воды солевые композиции, содержащие Na₂CO₃ · NaHCO₃ · 2H₂O, Na₂CO₃ · Ma₂CO₃ · NaHCO₃ · 2H₂O, Na₂CO₃ · Na₃CO₃ · Na₃CO₃

Phase composition of carbonate containing builders obtained by neutralization of proton containing reagents with sodium carbonate is investigated. It is shown that the builders are a mixture consisting mainly of Na₂CO₃ · NaHCO₃ · 2H₂O, Na₂CO₃ · H₂O and salts of the corresponding acids. The mixture is able to reduce total water hardness with 3.9 to 1.6–1.7 mmol-eq/l. It is found that the builders containing Na₂CO₃ · NaHCO₃ · 2H₂O, Na₂CO₃ · H₂O and CH₃COONa · 3H₂O remove hardness as well as Na₂CO₃, Na₃PO₄ · 12H₂O and STPP at the same flow rate.

Введение. Синтетические моющие средства (СМС) представляют многокомпонентную смесь, включающую до 90 мас. % солевой композиции [1–3]. Данная композиция состоит из ряда органических и неорганических солей, необходимых для поддержания заданного значения pH моющего раствора, устраняющих общую жесткость воды, снижающих критическую концентрацию мицеллообразования, обладающих поверхностноактивными, диспергирующими и эмульгирующими свойствами. Одним из важнейших требований к солевой композиции, обеспечивающих высокую моющую способность детергентов, является снижение концентрации солей жесткости в моющем растворе [4–6].

Солевая композиция может быть получена механическим смешением входящих в ее состав ингредиентов. Однако образующаяся при этом смесь неоднородна, не гранулирована, склонна слеживаться. В последнее десятилетие широко распространяются способы получения солевых композиций и СМС на их основе нейтрализацией протонсодержащих реагентов нейтрализующими веществами [7-9]. Данные способы требуют сравнительно меньших капиталовложений и менее энергоемки в отличие от распылительной сушки. В качестве нейтрализующих веществ используют карбонаты или силикаты щелочных металлов, а протонсодержащих реагентов - водные растворы органических, неорганических кислот или их кислые соли. Такой подход к получению СМС позволяет регулировать состав образующихся композиций, определяющий степень устранения жесткости воды.

В связи с этим в данной работе исследовали влияние состава солевых композиций, полу-

чаемых в системе «протонсодержащий реагент – карбонат натрия – вода», на остаточную концентрацию солей жесткости при умягчении воды.

Основная часть. В качестве протонсодержащих реагентов использовали растворы ортофосфорной, лимонной и уксусной кислот. Нейтрализующим реагентом служил Na₂CO₃. Образцы карбонатсодержащих солевых композиций получали в высокоскоростном блендере фирмы PHILIPS (мощность 700 Вт). На частицы карбоната натрия при постоянном перемешивании напыляли раствор протонсодержащего реагента (H_xAn_y, где x – число катионов H⁺, а y – число анионов в формульной единице кислоты; An – анион кислоты) при определенных молярных соотношениях Na₂CO₃ / H_xAn_y и содержании H_xAn_y в растворе.

Кристаллические фазы идентифицировали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре 08 Advance фирмы «Вгикег» AXS (Германия). Жесткость воды определяли по стандартной методике комплексонометрическим методом [10]. Для исследования использовали водопроводную воду с общей жесткостью, равной 3,9 ммоль-экв/л. Умягчение воды проводили при комнатной температуре. Навеску солевой композиции растворяли в исследуемой воде, выдерживали в течение 15 мин, после чего образовавшийся осадок отфильтровывали и определяли остаточную жесткость. Степень устранения жесткости рассчитывали по формуле

$$CT = \frac{\mathcal{K}_0 - \mathcal{K}}{\mathcal{K}_0} \cdot 100\%,$$

где \mathcal{K}_0 – исходная жесткость воды, 3,9 ммольэкв/л; \mathcal{K} – жесткость воды после ее обработки реагентом, ммоль-экв/л.

Условия получения и фазовый состав солевых композиций при различных молярных соотношениях Na₂CO₃ / H_rAn_v и содержании H_rAn_v в растворе приведен в табл. 1. Как видно из представленных данных, солевые композиции, полученные на основе карбоната натрия и растворов ортофосфорной, лимонной и уксусной кислот, представляют смесь карбонатсодержащих фаз и солей соответствующих кислот. При этом карбонатсодержащей фазой является, главным образом, сесквикарбонат натрия (Na₂CO₃ · NaHCO₃ · 2H₂O) и Na₂CO₃ · H₂O (образцы № 1-4, 7-17). Солевая композиция (образец № 6), полученная при молярном соотношении Na₂CO₃ / H₃PO₄, равном 6,0, и содержании в растворе 20 мас. % Н₃РО₄, Na₂CO₃ · H₂O не содержит. Для образцов № 5, 8, 12, 14 отмечено наличие гидрокарбоната натрия.

Соли ортофосфорной, лимонной или уксусной кислот входят в состав солевых композиций в виде кристаллогидратов. Так, при напылении растворов уксусной кислоты на порошкообразный карбонат натрия образуется $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ (образцы № 1–4), лимонной – $Na_3C_6H_5O_8 \cdot 2H_2O$ (образцы № 15–17). В случае применения ортофосфорной кислоты характерно наличие фосфатов с различным числом замещенных протонов H^+ на Na^+ .

Установлено, что с уменьшением содержания в растворе H₃PO₄ от 33 до 20 мас. % содержание ортофосфатов в пересчете на безводную соль возрастает, а гидрофосфата натрия – уменьшается. Солевые композиции (образцы № 13, 14), полученные из 33%-ной H₃PO₄ при молярном соотношении Na₂CO₃ / H₃PO₄, равном 4,5–6,0, включают Na₂HPO₄ · 2H₂O, Na₂HPO₄ · 7H₂O, в то время как при использовании 20%-ной H₃PO₄ фосфатсодержащая фаза представлена ортофосфатом натрия состава Na₃PO₄ · 8H₂O.

Таблица 1

		-	-						
	Условия получения								
Образец	Молярное	Солержание Н Ар	Фазовый состав						
	соотношение	в растворе мас $\%$	÷ujobbili čočiub						
	Na_2CO_3/H_xAn_y	B paerbope, mae. 70							
	$H_xAn_y = CH_3COOH$								
1	1,5	90							
2	2,5	40							
3	2.5	32	$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$						
4	3,3	24							
	$H_x An_y = H_3 PO_4$								
5	4.0		Na ₂ CO ₃ · NaHCO ₃ · 2H ₂ O, Na ₂ CO ₃ · H ₂ O, NaHCO ₃ ,						
3	4,0		$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$						
6	6,0	20	$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O, Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$						
7	7,5	5 20	$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$						
Q	10,5		$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $NaHCO_3$,						
0			$Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$						
0	4.0		$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$,						
7	4,0	25	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$						
10	4,5	23	$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$,						
11	6,0		$Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$						
12	4.0		Na ₂ CO ₃ · NaHCO ₃ · 2H ₂ O, Na ₂ CO ₃ · H ₂ O, NaHCO ₃ ,						
12	4,0		$Na_{2}HPO_{4} \cdot 2H_{2}O, Na_{2}HPO_{4} \cdot 7H_{2}O, Na_{3}PO_{4} \cdot 12H_{2}O$						
13	4,5 6,0	33	$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$,						
15		4,5	55	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$					
14		6.0		$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $NaHCO_3$,					
11			$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$						
$H_x An_y = C_6 H_8 O_7$									
15		40	$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O, Na_2CO_3 \cdot H_2O, Na_2CO_3 \cdot 7H_2O,$						
15	6.0	νT	$Na_3C_6H_5O_8\cdot 2H_2O$						
16	0,0	50	$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$,						
17	60		$Na_3C_6H_5O_8\cdot 2H_2O$						

Условия получения и фазовый состав солевых композиций

Таблица 2	2
-----------	---

D							
μαρισ	и тоти і	иссполоронии	пропоссо	VIIO IOIIIG	CO TOU	MOOTICOCTU	IT DOTIT
I COVJ	біаіы	исследовании	пропесса	удалспия	COLUM	ACCINUCIN	из руды
,				,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,			

P				r
Реагент	Расход, г/л H ₂ O	Ж*, ммоль-экв/л	Ст, %	Наличие осадка
Na ₂ CO ₃	0,50	1,8	53,8	+
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	0,50	1,5	61,5	+
	1,00	0,6	84,6	+
Триполифосфат натрия (технический)	0,50	1,3	66,7	—
$C_6H_8O_7 \cdot 2H_2O$	0,50	3,9	0	—
	1,00	3,4	12,8	—
	2,00	3,1	20,5	_
	3,35	2,5	35,9	_
$Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$	0,50	1,9	51,3	+
Метасиликат натрия кристаллический	0,50	3,0	23,1	+
	1,00	1,9	51,3	+
	2,00	0,9	76,9	+
	3,35	0,3	92,3	+
Цеолит NaY	0,50	3,4	12,8	+
	1,00	2,9	25,6	+
	2,00	2,3	41,0	+
	3,35	1,9	51,3	+
Жидкое стекло**	0,50	3,6	7,6	_
	1,00	3,6	7,6	_

* Начальная жесткость воды (до устранения) составила 3,9 ммоль-экв/л;

** Силикатный модуль (SiO₂ / Na₂O) равен 3.

Ввиду того что полученные солевые композиции включают такие соединения, как цитраты, карбонаты и фосфаты натрия, традиционно используемые в составах СМС для умягчения воды, возникает вопрос об эффективности данных композиций как реагентов, снижающих концентрацию солей жесткости. Для сравнительной оценки определяли степень устранения жесткости индивидуальными соединениями, широко используемыми в рецептурах моющих средств: цеолиты, триполифосфат натрия, метасиликат натрия и др. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Как видно из представленных данных, наиболее полно устраняют жесткость воды триполифосфат натрия и Na₃PO₄ · 12H₂O. Степень устранения жесткости при расходе данных реагентов 0,50 г/л H₂O находится в пределах 60-67%, в то время как для других реагентов при одинаковом расходе – 51–52% и ниже. Так, после растворения 0,50 г $C_6H_8O_7 \cdot 2H_2O$ в 1 л воды концентрация солей жесткости не изменилась. Лишь с увеличением расхода лимонной кислоты до 2,0-3,5 г/л H₂O степень устранения повышается до 20-35%. Для жидкого стекла низкая степень устранения жесткости равна 7,6% при расходе 0,50–1,00 г/л H₂O. Следует также отметить, что карбонат и сесквикарбонат натрия, несмотря на отличие в химическом составе, практически одинаково умягчают воду. Как следует из табл. 2, степень устранения жесткости данными реагентами находится на уровне 50–54%. Кристаллический метасиликат натрия проявляет активность при достаточно высоком расходе. С увеличением массы навески от 0,50 до 3,35 г/л H_2O концентрация солей жесткости соответственно снижается с 3,0 до 0,3 ммольэкв/л, а степень удаления катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ возрастает с 23 до 92%. Как следует из экспериментальных данных (табл. 2) цеолит NaY показал низкую способность устранять жесткость.

Выпадение осадка при растворении в жесткой воде карбоната, сесквикарбоната и додекагидрата ортофосфата натрия обусловлено образованием нерастворимых карбонатов и ортофосфатов кальция. Более высокая степень устранения жесткости для ортофосфата натрия в отличие от карбоната и сесквикарбоната натрия связана со сравнительно меньшим значением произведения растворимости ортофосфатов кальция и магния. Согласно [11], ПР(CaCO₃) = $4,92 \cdot 10^{-9}$, $\Pi P(MgCO_3) = 6,82$ · 10⁻⁶, в то время как $\Pi P(Mg_3(PO_4)_2) = 1,04 \cdot 10^{-24}$, а $\Pi P(Ca_3(PO_4)_2) =$ $= 2.07 \cdot 10^{-33}$. Умягчение воды под действием триполифосфата натрия и дигидрата лимонной кислоты обусловлено образованием растворимых полифосфатных и цитратных комплексов кальция и магния соответственно. Отсутствие осадка отмечено и в случае использования жидкого стекла расходом 0,50–1,00 г/л H₂O.

Результаты устранения жесткости воды солевыми композициями представлены в табл. 3. Как видно из представленных данных, ацетаткарбонатсодержащие композиции более полно удаляют соли жесткости, в отличие от фосфат-, цитраткарбонатсодержащих композиций при одинаковом их расходе. Степень устранения жесткости образцами № 1–4 находится на уровне 54–59%, в то время как образцы № 5–14 устраняют жесткость на 40–54%, а образцы № 15–17 – на 10–33%. Различная степень устранения жесткости воды, по-видимому, обусловлена разным содержанием в солевых композициях основных веществ, умягчающих воду.

Таблица 3 Устранение жесткости солевыми композициями

Номер образца в соответствии с табл. 1	Жесткость* после устранения, ммоль-экв/л	Ст, %	Наличие осадка
1	1,8	53,8	+
2	1,7	56,4	+
3	1,6	58,9	+
4	1,7	56,4	+
5	2,0	48,7	+
6	2,2	43,5	+
7	2,3	41,0	+
8	2,7	30,8	+
9	2,1	46,1	+
10	1,0	51,3	+
11	2,1	46,1	+
12	1,9	51,3	+
13	1,8	53,8	+
14	1,9	51,3	+
15	3,5	10,3	+
16	3,0	23,1	+
17	2.6	333	+

* Расход солевой композиции для устранения жесткости составил 0,50 г/л $\rm H_2O.$

Так, в ацетаткарбонатсодержащих солевых композициях содержание карбонат-ионов достаточно высокое исходя из их химического и фазового состава, что обеспечивает достижение произведения растворимости карбонатов кальция и магния. Доля фосфат-ионов в композициях, содержащих ряд кристаллогидратов фосфатов натрия (табл. 1), находится на уровне 6-13 мас. %, что требует значительного расхода солевой композиции для связывания катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ в труднорастворимые ортофосфаты. Достаточно низкая степень устранения жесткости цитраткарбонатсодержащими солевыми композициями (образцы № 15-17) связана с низким водоумягчающим действием самих цитратов, в частности лимонной кислоты (табл. 2).

Заключение. Нейтрализацией различных протонсодержащих реагентов (уксусной, ортофосфорной и лимонной кислот) нейтрализующим веществом, в частности карбонатом натрия, получены солевые композиции, содержащие преимущественно Na₂CO₃ · NaHCO₃ · 2H₂O, Na₂CO₃ · H₂O и соли соответствующих кислот. Установлено влияние химического и фазового состава данных композиций на степень устранения жесткости воды. Показано, что увеличение числа моль кристаллогидратной воды в составе солевых композиций приводит к снижению содержания действующих веществ и уменьшению степени устранения жесткости. Отмечено, что полученные композиции могут быть использованы в составах порошкообразных синтетических моющих средств.

Литература

1. Florescu S., Golgojan A., Leca M. The performance of a particular builder system in the detergency process: Proceedings of the 4th World Conference on Detergents, Montreux, 4–8 October 1998 / Switzerland, editor A. Cahn. AOCS Press., 1998. P. 249–254.

2. Louis Ho Tan Tai. Formulating detergents and personal care products. New York: AOCS PRESS, 2000. 555 p.

3. Appel P. W. Modern methods of detergent manufacture // J. of Surfactant and Detergents. 2000. Vol. 3, No. 3. P. 395–405.

4. Laundry detergents / E. Smulders [et al.]; Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. 261 p.

5. Powdered detergents / ed. by M. S. Showell. New York: Marcel Dekker, Inc., 1998. 345 p.

6. Handbook of detergents / ed.-in-chief U. Zoller. Part F: Production Israel: CRC Press, 2009. 579 p.

7. Borchers G. Design and manufacturing of solid detergent products // J. of Surfactant and Detergents. 2005. Vol. 8, No. 2. P. 123–128.

8. Verfahren zur Herstellung von Wash- oder Reinigungsmitteln: пат. 102005005499 DE, C 11 D 11 / 00. Rene-Andres A., Claudio S., Fulvio P., R. Wilfried, A. Frosinone, B. Luca, D. Stefano, P. Vittorio, P. Ferentino; Henkel KGaA; заявл. 04.02.2005; опубл. 17.08.2006.

9. A cogranule for use in solid detergent compositions: пат. 08150939 EP, C 11 D 17/00, 7/12, 7/23, 17/06, 7/14 / Sch. Frank, J. Cecilia, S. Ajse; заявитель Kamira Oyj; заявл. 01.02.2008; опубл. 06.08.2008.

10. Общая химическая технология: лаб. практикум / Л. С. Ещенко [и др.]; под общ. ред. Л. С. Ещенко. Минск: БГТУ, 2004. 83 с.

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

УДК 666.21:666.112.43

И. М. Терещенко, кандидат технических наук, доцент (БГТУ); А. П. Кравчук, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ); А. Ю. Стецкевич, студент (БГТУ)

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ НАКЛАДНОГО СТЕКЛА ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ХРУСТАЛЯ И ИХ ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ

На основе результатов расчета коэффициента плавкости, исследования температурного коэффициента линейного расширения и кристаллизационной способности оптимизированы составы для получения накладного стекла, из которых полностью выведен PbO, что позволяет уменьшить материальные затраты, улучшить условия труда и сократить выбросы свинцовых соединений в производстве накладных хрустальных изделий. Одновременно решена проблема использования отходов производства – боя накладных изделий.

On the basis of melting coefficient calculating, study temperature coefficient of linear expansion and crystallization ability optimized compositions for synthesis of cased glass, which completely removed PbO, what lowers material costs, improve working conditions and reduce emissions of lead compounds in the production of overhead crystal products. Simultaneously the problem of use waste products – cullet cased products was solved.

Введение. Хрустальные изделия с накладом, производство которых освоено стекольной отраслью республики, характеризуются сочетанием зон окрашенного и бесцветного стекла. Это обстоятельство в совокупности с присущими хрусталю качествами улучшает эстетическую ценность продукции, которая пользуется повышенным спросом на рынке, несмотря на относительно высокие цены. Традиционно для изготовления цветных накладных стекол используются высокосвинцовые составы, содержащие до 34-38% РЬО. Подобные стекла имеют ряд недостатков технологического и экологического плана. К технологическим проблемам относятся высокая летучесть PbO, его склонность к восстановлению и осаждению в расплавах. Повышенная агрессивность расплавов высокосвинцовых стекол приводит к быстрой коррозии огнеупоров и частым ремонтам стекловаренных печей. Для введения PbO в шихту используется свинцовый сурик, который относится к веществам 1-го класса опасности, неблагоприятно влияет на экологию и создает тяжелые условия труда на предприятии.

В связи с указанными обстоятельствами основной целью проведенной работы являлось получение бессвинцового окрашенного накладного стекла, не уступающего по основным характеристикам промышленному составу, и разработка технологии хрустальных изделий с накладом на его основе.

Анализ литературы [1–3] позволил сформировать требования к накладным стеклам для хрусталя:

 для обеспечения растекания наклада тонким слоем по поверхности хрустального изделия его плавкость должна быть существенно выше; наклад должен согласовываться с хрусталем по ряду характеристик: температурному коэффициенту линейного расширения; температурной области затвердевания и механическим характеристикам.

Важной задачей являлся поиск оксидов, способных заменить PbO в составах накладных хрустальных стекол без ухудшения их основных характеристик (прозрачность, блеск, отсутствие оттенков). В качестве замены была выбрана комбинация оксидов (BaO и CaO). Роль оксида кальция, используемого в составах сортовых стекол, на наш взгляд недооценена. СаО имеет относительно высокий парциальный коэффициент преломления, является сильным плавнем, что способствует понижению энергетических затрат на стекловарение. При этом в избытке имеется относительно дешевый и достаточно чистый источник CaO – техногенный СаCO₃, отход получения нитрофоски.

Результаты исследований и их обсуждение. Экспериментальные составы накладного стекла проектировали в системе Na₂O-K₂O-СаО-ВаО-В₂О₃-SiO₂. Для сокращения объема исследований применяли методы планирования эксперимента (диаграммы «состав – свойство»), где в качестве критериев оптимальности использовались коэффициент плавкости, предложенный А. Н. Даувальтером [1], и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). На рис. 1 приведены расчетные значения коэффициента плавкости и область составов изучаемой системы, в которой содержание CaO, BaO и SiO₂ варьировалось в следующих пределах, мас. %: SiO₂ - 47,0-54,5; CaO - 5,0-12,5; BaO – 20,5–28,0. Содержание K₂O, Na₂O и В₂О₃ не изменялось. В качестве осветлителя вводилось 0,3% Sb₂O₃.

Рис. 1. Составы стекол (номера выделены курсивом) сечения системы Na₂O–K₂O–CaO–BaO–B₂O₃–SiO₂ при постоянном содержании, мас. %: Na₂O – 5,5; K₂O – 12,0; B₂O₃ – 2,5, и их коэффициенты плавкости *С* (на диаграмме указаны в кружках)

Анализ полученных значений коэффициента плавкости позволил выявить следующие закономерности зависимости плавкости от состава экспериментальных стекол:

 желаемым уровнем плавкости обладают стекла с содержанием BaO более 22 мас. %;

– замещение BaO на CaO существенно улучшает плавкость стекол;

 увеличение содержания кремнезема SiO₂ закономерно снижает коэффициент плавкости стекол.

На основе результатов расчета коэффициента плавкости, исследования устойчивости к кристаллизации и ТКЛР накладных стекол выявлено, что в наибольшей степени требованиям, предъявляемым к накладу, отвечают стекла составов № 3–8. Кристаллизационная способность указанных выше стекол представлена на рис. 2, свойства приведены в табл. 1.

Согласно результатам исследования кристаллизационной способности в температурном интервале 600–1000°С стекла составов № 3–8 характеризуются высокой устойчивостью стеклообразного состояния стекла. Это обеспечивает широкий безопасный интервал формования накладных изделий, исключающий возможность кристаллизации стекломассы в печи и при выработке.

Рис. 2. Кристаллизационная способность стекол составов № 3-8

Номер состава стекла (см. рис. 1)	Показатель преломления, n	Плотность р, кг/м ³	Микротвердость <i>H</i> , МПа	ТКЛР, α · 10 ⁷ К ⁻¹	Сопротивление сошлифовыванию, усл. ед.
3	1,5629	2806	3399	121,0	722
4	1,5619	2875	3389	121,6	716
5	1,5606	2945	3379	122,3	711
6	1,5668	2889	3367	123,1	708
7	1,5658	2959	3357	123,7	702
8	1,5649	3032	3347	124,4	697

Свойства образцов стекол

Как следует из данных, представленных в табл. 1, опытные стекла характеризуются высокими значениями показателя преломления, плотности, ТКЛР. Отдельно следует сказать об их твердости (по Виккерсу) и сопротивлении сошлифовыванию, весьма важных параметров, определяющих трудоемкость процесса декорирования накладных изделий (нарезка граней и полирование). Выявлена следующая зависимость значений обоих показателей от химического состава стекол, а именно их снижение при росте содержания ВаО и СаО. Тем не менее накладное стекло промышленного состава имеет более низкие значения упомянутых выше характеристик и, как следствие, требует меньших трудозатрат при механической обработке.

Отдельно был изучен вопрос согласованности основного и накладного стекол, который решающим образом влияет на качество и срок службы изделий. Эксперименты по методу кольца привели к следующему результату: согласование значений ТКЛР спаиваемых стекол не играет ведущей роли, как это наблюдается в случае сочетания керамических материалов со стекловидными (глазурование керамических изделий), возможно вследствие близкой химической природы сочетаемых материалов, а также небольшой толщины накладного слоя и его эластичности. Во всяком случае разность значений ТКЛР накладного и основного слоев 20 · 10⁻⁷ К⁻¹ не вызывает значительных напряжений после отжига образцов и изделий. Особое значение следует придавать разнице температуры стеклования T_g сочетаемых стекол. Важно, чтобы она не превышала 20-25°С. Данному требованию отвечает накладное стекло состава № 3, который был выбран для промышленной апробации в условиях ПРУП «Борисовский хрустальный завод».

В составном цехе предприятия готовилась шихта в соответствии с разработанным рецептом. В шихту вводились красители CoO, MnO₂ и TiO₂.

Варка стекла оптимального состава осуществлялась в периодической ванной печи в течение 16 ч при максимальной температуре $(1480 \pm 10)^{\circ}$ С, перед выработкой стекла производилось бурление стекломассы.

Из полученного синего стекла методом центрифугирования формовались лейки, которые после отжига в лере подавались к печи для варки свинцового хрусталя. Здесь предварительно разогретая лейка одевалась на заготовку будущей вазы, после чего в форме осуществлялось выдувание хрустального изделия с тонким слоем цветного стекла на поверхности (надцвет). На полученные изделия была нанесена алмазная резьба на участке гранения, далее они подвергались химическому полированию, т. е. прошли полный производственный цикл обработки.

В случае изготовления хрустальных накладных изделий малых размеров использование опытного состава стекла обеспечивало снижение температуры варки и повышало количество годных изделий. Определенные сложности возникали при нанесении наклада на крупные изделия вследствие меньшей «длины» стекла в сравнении с промышленным составом, применяемым в настоящее время на предприятии.

В связи с полученными в ходе промышленной варки результатами были внесены следующие коррективы в химический состав стекла № 3 для наклада на хрусталь:

– содержание SiO₂ снижено до 50,5 мас. %
 с целью уменьшения тугоплавкости;

- содержание K₂O снижено с 11,0 до 9,5 мас. % за счет соответствующего увеличения Na₂O, что позволяет снизить стоимость шихты;

- содержание CaO снижено до 4,0 мас. %.

Как известно, важным компонентом стекольных шихт является стеклянный бой. По данным ПРУП «Борисовский хрустальный завод», процентное содержание боя изделий в данном производстве составляет от 40 до 70% (для изделий сложной формы), в связи с чем введение боя изделий в состав шихты является обязательным. Традиционно введение обратного стеклобоя имеет целью следующее:

 – снижение воздействия стекольного производства на экологическую обстановку;

 интенсификация процесса варки, поскольку на плавление боя затрачивается меньше тепла, чем на плавление шихты, в итоге может быть увеличен съем с печи;

 – энергосбережение: подсчитано, что введение 10% стеклобоя позволяет экономить 2,0–3,5% топлива в зависимости от состава стекла;

сокращение расхода сырьевых материалов.

Последнее обстоятельство особенно важно для производства накладных стекол для изделий из хрусталя, поскольку в данном случае используется дефицитное дорогостоящее сырье – углекислый барий, борная кислота, поташ, сода кальцинированная, красители и другие.

Изучение состояния складируемого боя на ПРУП «Борисовский хрустальный завод» показало, что существует препятствие для использования боя хрустальных изделий с накладом (цветной хрусталь), связанное с отсутствием информации о толщине слоя наклада на изделиях и толщине стенки различных типов изделий, что в итоге не позволяет учесть количество красителей, вводимых с боем.

Данные о толщине стенки изделий были получены после изучения на оптическом микроскопе Lioto образцов боя хрустальных изделий различного типа с накладом.

Установлено, что толщина слоя накладного стекла мало зависит от типа изделия, в то время как толщина его стенки существенно меняется при переходе от мелких изделий к крупным. В этой связи на основе 178 образцов было определено средневзвешенное отношение толщины наклада и основного стекла $\delta_{\text{нак}}/\delta_{\text{хруст}}$, равное 0,106, которое и использовалось при проектировании составов переходных стекол. Благодаря этому соотношению удалось с достаточной точностью установить количество

окрашивающих оксидов, а также содержание PbO, вводимых в состав стекла боем.

По согласованию с администрацией ПРУП «Борисовский хрустальный завод» было решено вводить в состав шихты для получения накладного стекла 30% промышленного боя следующего химического состава, мас. %: SiO₂ – 50,7; PbO – 32,0; K₂O – 9,3; Na₂O – 5,4; B₂O₃ – 0,6.

При варке накладного стекла в промышленных условиях соотношение по массе шихта/бой составило 70/30. Были сформованы лейки из накладного стекла, с использованием которых выпущена экспериментальная партия товарной продукции.

Заключение. Доказана целесообразность замещения промышленного состава накладного стекла на разработанный, которая определяется следующими факторами:

– снижением материальных затрат на сырьевые материалы вследствие вывода дорогостоящего сурика из состава шихты (в 1,6 раза);

 улучшение условий труда в отделениях подготовки шихты, варки накладного стекла, нарезки граней и полирования, поскольку PbO относится к веществам 1 класса опасности, накапливается в живых организмах;

 сокращение выбросов свинцовых соединений в окружающую среду, что в настоящее время является важнейшей проблемой производства сортовых стекол;

 – снижение склонности к свилеобразованию и пузырности стекломассы, что обеспечивает повышение выхода годной продукции.

Литература

1. Даувальтер А. Н. Хрустальные цветные и опаловые стекла. М.: Гизлегпром, 1957. 235 с.

2. Юдин Н. А., Запорожский А. И. Технология стеклотары и сортовой посуды. М.: Высш. шк., 1970. 256 с.

3. Федорова В. А., Гулоян Ю. А. Производство сортовой посуды. М.: Легкая и пищевая пром., 1983. 182 с.

Поступила 14.03.2014

УДК622.7.017.2

М. Р. Турко, кандидат технических наук, заведующий лабораторией (ОАО «Белгорхимпром»); **О. Б. Дормешкин**, доктор технических наук, проректор по научной работе (БГТУ);

Е. М. Миськов, аспирант (БГТУ);

Л. А. Соловьева, инженер 2 категории (ОАО «Белгорхимпром»)

ФЛОТАЦИЯ СИЛЬВИНА ИЗ КАЛИЙНЫХ РУД ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Проведены результаты цикла исследований по подбору фракционного состава амина и ассортимента компонентов реагентов-собирателей, оптимальных для флотации сильвина при температуре маточного раствора 40°С; определены марки, соотношения и расход реагентов; проведены сравнительные испытания схем совместной и раздельной флотации сильвина из руд 1, 2 и 3 РУ ОАО «Беларуськалий» в условиях повышенных температур маточных растворов.

In laboratory terms conducted research on the selection of factious composition amine and assortment components of collective mixture, optimal for flotation of sylvine at the temperature of fallopian solution 40°C; brands and charges of reagents are certain; are conducted the comparative tests of charts of joint and separate flotation of sylvine from ores 1-3 mine managements of JSC "Belaruskali" in the conditions of enhanceable temperatures.

Введение. Производство калийных удобрений из сильвинитовых руд различных месторождений постсоветского пространства и дальнего зарубежья осуществляется, в основном, флотационным методом из насыщенных растворов. Суммарная массовая доля растворимых солей в насыщенном растворе с изменением температуры меняется, при этом изменяются и свойства используемых реагентов во флотационной суспензии, что влияет на физикохимическое взаимодействие реагентов в объеме и на поверхности раздела фаз, а также на технологические показатели процесса.

Влияние повышения температуры насыщенного солевого раствора в интервале 30– 35°С на процесс флотации калийных руд изучено достаточно подробно [1–9].

Вместе с тем в последние 5-6 лет в различных странах, имеющих значительные залежи калийсодержащего сырья, активно инвестируются средства в строительство новых предприятий. В частности, это касается стран юговосточного региона (Республики Узбекистан, Туркменистан, Казахстан). В Волгоградской области (Россия) ведется интенсивное строительство Гремячинского горно-обогатительного комбината (ГОК). В указанных регионах в период май - сентябрь температура воздуха может значительно превышать 35°С. В последние годы синоптики фиксировали в летние месяцы рекордные показатели температуры воздуха, достигающие 36-39°С и в Республике Беларусь, что приводило к заметному ухудшению показателей флотации и увеличению потерь калия с отходами обогащения. Поэтому задача обеспечения эффективной работы обогатительных фабрик и достижение высоких технологических показателей процесса флотации при повышенных температурах (выше 35°С) остается актуальной и требует поиска новых видов реагентов и разработки соответствующих реагентных режимов.

Основная часть. Целью исследований, результаты которых представлены в настоящей статье, являлось установление оптимальных технологических параметров флотации сильвина из руд Старобинского месторождения при повышенных температурах насыщенного солевого маточного раствора.

При проведении исследований [10] использовали насыщенный солевой маточный раствор СОФ 1 РУ ОАО «Беларуськалий», состав которого корректировался путем введения KCl и NaCl при поддержании заданной температуры раствора. Плотность насыщенного раствора составляла 1241 кг/м³, содержание растворимых солей KCl - 12,9 мас. %, NaCl - 19,0 мас. %. Температура в климатической камере составляла 40°С. Во всех экспериментах по изучению эффективности новых реагентов использовали руду 1 РУ крупностью –1,25 мм с содержанием KCl – 26,7 мас. % и нерастворимый остаток (н. о.) – 6,4 мас. %. Подготовку руды к флотации проводили путем ее предварительного обесшламливания.

С увеличением температуры маточного раствора от 20 до 40°С суммарное содержание солей в насыщенном солевом растворе повышается от 31,1 до 32,9 мас. %, причем, в основном, за счет увеличения содержания хлористого калия.

При флотационной переработке сильвинита на ОАО «Беларуськалий» в качестве собирателей используют алкиламины с аполярными добавками, а в качестве депрессора – крахмалосодержащие продукты. Наиболее важными косвенными характеристиками флотационной активности амина является мутность его водного раствора и величина адсорбции амина на солевых кристаллах хлористого калия.

Установление оптимального содержания фракций C_{20+22} в углеводородном радикале амина. По литературным данным [11] при повышении температуры маточника до 30–32°С положительным фактором для процесса флотации является использование амина с содержанием фракций C_{20+22} углеводородного радикала до 25 мас. %. Дальнейшее повышение температуры маточника до 40°С требует уточнения оптимального содержания фракций C_{20+22} в углеводородном радикале амина, используемого в качестве собирателя KCl [5].

В экспериментах использовали амины, применяемые на ОАО «Беларуськалий», в частности марок Лютамин TH 95, Лютамин TH 95 summer (летний), а также новые марки аминов – Армин M и Армин 1622 производства компании Akzo Nobel Surface Chemistry AB (Нидерланды). Содержание фракций C_{20+22} в углеводородном радикале амина варьировали от 2 до 47 мас. % путем изменения соотношения аминов Лютамин TH 95, Лютамин TH 95 summer, Армин M и Армин 1622 с учетом содержания в них указанных фракций C_{20+22} .

Соотношение отдельных реагентов в модельной смеси собирателя амин : парафин нефтяной жидкий (ПЖ) : полиэтиленгликоль (ПЭГ) : сосновое масло (СМ) составляло (мас. %) 58 : 7 : 14 : 21. Расход депрессора (крахмал картофельный) – 140 г/т питания.

Сильвиновую флотацию руды крупностью -1,25 мм после глубокого обесшламливания проводили при расходе собирателя 35 г/т питания. В результате исследований процесса флотации с использованием зимней марки амина Лютамин ТН 95, содержащего 2 мас. % фракций С₂₀₊₂₂, степень извлечения КСl в черновой концентрат составило всего 86,94%, тогда как при переходе на летнюю марку амина Лютамин ТН 95 summer, содержащего 24,67 мас. % фракций С₂₀₊₂₂, степень извлечения КСІ повысилось до 90,74%. Дальнейшее увеличение доли фракции С₂₀₊₂₂ в амине, полученном при совместном использовании аминов марки Лютамин ТН 95 summer и Армин М, с 30 до 47 мас. % обеспечило увеличение выхода концентрата с 29,20 до 33,49%, а степени извлечения KC1 – с 92,45 до 94,47%.

При проведении исследований с использованием смеси аминов марки Лютамин TH 95 и Армин 1622 с общим содержанием фракций C_{20+22} (мас. %) 25, 30, 35, 40 и расходом собирателя 35 г/т питания выход концентрата увеличился с 30,78 до 31,91%, а степень извлечения KCl в концентрате – с 91,05 до 93,09%. Полученные результаты несколько ниже, чем при

использовании смеси аминов Лютамин TH 95 summer и Армин M при аналогичных значениях содержания фракций C_{20+22} углеводородного радикала, но с более высоким содержаниему фракции C_{18} (рис. 1).

Рис. 1. Влияние содержания фракций C₂₀₊₂₂ в углеводородном радикале амина на степень извлечения KCl

Таким образом, выполненные исследования подтвердили существенное влияние содержания фракций C_{20+22} в амине на показатели сильвиновой флотации при повышенных температурах маточного раствора. Установлено, что оптимальное содержание указанных фракций в составе амина, обеспечивающее максимальный выход чернового концентрата и степень извлечения КС1 составляет 35–40%.

Оптимальное соотношение аминов Лютамин TH 95 summer : Армин M составляет (мас. %) 25 : 75, что соответствует следующему фракционному составу собирателя (мас. %): $C_{14} - 0,79$; $C_{16} - 11,01$; $C_{18} - 46,80$; $C_{20+22} - 41,40$. При использовании аминов марки Лютамин TH 95 и Армин 1622, оптимальное соотношение аминов составляет (мас. %) 53 : 47, а общий фракционный состав в этом случае будет иметь значения (мас. %): $C_{14} - 4,77$; $C_{16} - 16,78$; $C_{18} - 37,91$; $C_{20+22} - 40,54$.

Влияние расхода собирателя на показатели сильвиновой флотации. Исследования влияния расхода собирателя на показатели сильвиновой флотации при повышенной температуре маточного раствора (до 40°С) в условиях варьирования качества обесшламливания руды (содержания нерастворимого остатка в питании флотации) проводили с использованием аминов марок Лютамин TH 95 summer и Армин М в соотношении 1 : 1, при котором массовая доля фракций C_{20+22} углеводородного радикала амина составила 35% [10]. Соотношение компонентов амин : ПЖ : ПЭГ : СМ, входящих
в состав собирателя, поддерживалось постоянным и равным (мас. %) 58 : 7 : 14 : 21. Расход депрессора (крахмал картофельный) был постоянным и составлял 140 г/т питания. Содержание н. о. в питании флотации составляло 2,18 мас. %.

Как видно из рис. 2, при изменении расхода собирательной смеси по амину с 30 до 50 г/т питания степень извлечение калия хлористого в черновой концентрат увеличивается от 84,24 до 91,64%. Однако даже при максимальном расходе собирателя, равном 50 г/т питания, выход концентрата составляет всего 30,84%.



🔶 извлечение KCl, %

Рис. 2. Влияние расхода собирателя на извлечение и качество чернового концентрата

При этом среднее содержание КСІ в хвостах флотации превышало 3 мас. %, что больше регламентированного значения, составляющего 1,35 мас. %.

В следующей серии экспериментов содержание н. о. в питании флотации составляло 1,75 мас. %. В качестве депрессора использовали Депрамин 96. Расчетное содержание фракций С₂₀₊₂₂ углеводородного радикала амина, равное 40 мас. %, обеспечивали путем смешения аминов марки Лютамин ТН 95 summer и Армин М в соотношении 25:75 мас. %. Соотношение отдельных компонентов в составе собирателя амин : ПЖ : ПЭГ : СМ составляло (мас. %): 54:8:15:23.

При изменении расхода данного собирателя по амину от 35 до 55 г/т питания, получены более высокие показатели. Так, при расходе амина 35 г/т питания средняя степень извлечения КСІ в черновой концентрат составила 92,67%, а при расходе 55 г/т питания - 95,0%. Среднее содержание KC1 в черновом концентрате при этом возросло от 78,22 до 75,70 мас. %. Однако наблюдалось небольшое увеличение содержания н. о. в черновом концентрате (рис. 3), что свидетельствует об ухудшении селективности процесса флотации при высоких расходах собирателя, обусловленного возрастанием степени адсорбции амина на NaCl и н. о. при повышенных температурах [5, 10].

Анализ результатов показывает, что степень извлечения KCl в черновой концентрат при расходе собирателя 35 г/т питания выше чем при расходе 50 г/т питания, но при более высоком содержании н. о. в питании флотации. Таким образом, при определении оптимальных условий процесса флотации при повышенных температурах наряду с составом и расходом собирателя необходимо учитывать качество проведения предварительного обесшламливания, в частности содержания н. о. в питании флотации.



→ извлечение KCl, %

содержание KCl в черновом концентрате, мас. %



Выбор модификаторов амина для сильвиновой флотации. С целью определения эффективных реагентов парафинового основания в качестве модификаторов амина для флотации сильвинитовой руды при температурах маточного раствора выше 30°С, кроме реагентов, применяемых в настоящее время промышленными фабриками ОАО «Беларуськалий», таких как парафин нефтяной жидкий (ПЖ), полиэтиленгликоль (ПЭГ) и ранее используемый ГАЧ, были исследованы другие парафинсодержащие реагенты: газойль вакуумный, отёк масляный (производство ОАО «Завод горного воска», Республика Беларусь), реагенты 1С, 2С, 5С (разработка БГТУ) [8].

Исследования проводили с использованием аминов марок Лютамин TH 95 summer и Армин М в процентном соотношении 50 : 50 [10]. Расход собирателя поддерживался постоянным -

содержание KCl в черновом концентрате, мас. %

40 г/т питания, расход соснового масла – 12 г/т питания. В качестве депрессора использовали Депрамин 96 (расход 80 г/т питания). Эффективность действия новых реагентов модификаторов оценивали относительно «базового» режима (ПЖ : ПЭГ с одинаковыми расходами).

Результаты исследования показали, что наиболее эффективным модификатором амина является ГАЧ, для которого получены показатели флотации, близкие к «базовому» (табл. 1). Реагенты 1С и 2С плохо эмульгируются в растворе амина, а показатели флотации ниже «базового». Степень извлечение КСІ в черновой концентрат составила соответственно 91,78 и 91,63% против 92,96% для «базового» режима. Кроме того, промышленное производство этих реагентов пока не налажено.

Практический интерес представляют реагенты газойль вакуумный, отёк масляный и реагент 5С, производство которых налажено в промышленных объемах (табл. 2).

Введение газойля вакуумного к водному раствору амина сопровождается плохим эмульгированием и появлением пленки на поверхности амина, в то же время перемешивание его в расплаве амина позволяет получить устойчивую эмульсию амина и модификатора. Результаты флотационных испытаний с использованием газойля вакуумного, эмульгированного в расплаве амина, превышают показатели «базового» режима. Среднее извлечение КСІ в черновой концентрат составило 94,21% против 93,78% для «базового» режима.

Аналогичные показатели флотации получены и при применении реагента отёк масляный.

Основные показатели флотационных испытаний реагента 5С несколько ниже по сравнению с газойлем и отеком масляным, кроме того, его расход возрос до 25 г/т питания.

Таким образом, результаты исследований проволяют рекомендовать новые аполярные реагенты – отёк масляный и газойль вакуумный – к использованию в качестве модификатора амина при флотации KCl из сильвинитовой руды при повышенных до 40°C температурах маточного раствора.

Влияние соотношения компонентов собирателя на показатели сильвиновой флотации. При исследовании влияния соотношения реагентов, входящих в состав собирателя, на показатели сильвиновой флотации при повышенной до 40°С температуре маточного раствора использовали следующие реагенты: амин марки Лютамин TH 95 и Армин 1622 в процентном соотношении 59:41, а также используемые промышленными флотационными фабриками добавки: парафин нефтяной жидкий, полиэтиленгликоль, сосновое масло. Расход собирателя по амину поддерживался постоянным – 35 г/т питания. Дозировку реагентов амин : ПЖ : ПЭГ : СМ варьировали в следующем соотношении (мас. %): 58 : 7 : 14 : 21; 54 : 8 : 15 : 23; 50 : 8,5 : 16,5 : 25.

В результате испытаний установлено, что снижение доли амина в смеси с 58 до 50 мас. % улучшает показатели флотационного обогащения сильвинитовой руды: увеличивается выход чернового концентрата от 31,78 до 32,52%, а степень извлечения KCl – с 92,23 до 93,63% [10].

Таким образом, увеличение удельной доли добавок к амину в составе собирателя повышает эффективность действия собирателя и показатели флотации KCl.

Особенности процесса флотации сильвина из руд 1, 2 и 3 РУ ОАО «Беларуськалий» по схеме совместной и раздельной флотации с использованием маточного раствора повышенной температуры. Совместную флотацию сильвина проводили при раздельном кондиционировании с реагентами классов руды крупностью от –1,25 до +0,2 мм и от –0,2 до +0,045 мм после ее предварительной оттирки и обесшламливания, путем отмывки класса –0,045 мм и рассева по классу 0,2 мм.

Схему совместной флотации и флотацию фракции руды крупностью +0,2 мм осуществляли во флотомашине ФЛ-237, флотацию тонкой фракции руды крупностью -0,2 мм проводили во флотомашине ФЛ-240.

Сравнительные исследования по схемам совместной и раздельной флотации руды 1–3 РУ ОАО «Беларуськалий» в условиях повышенных температур маточного раствора осуществляли с использованием руды следующей крупности: для руд 1 РУ –1,25 мм с содержанием КСІ – 26,68 мас. % и н. о. – 6,40 мас. %; для руд 2 РУ – 1,25 мм с содержанием КСІ – 24,6 мас. %, н. о. – 4,7 мас. %; для руд 3 РУ – 1,0 мм с содержанием КСІ – 26,0 мас. %, н. о. – 10,1 мас. %.

При совместной флотации использовали амины марки Лютамин TH 95 summer и Армин M в соотношении (мас. %) 25 : 75, что обеспечивало содержание фракций $C_{20+22} - 40$ мас. %, а также в соотношении (мас. %) 50 : 50, что обеспечивало содержание фракций $C_{20+22} - 35$ мас. %. В качестве собирателя использовали смесь амин : ПЖ : ПЭГ : СМ в соотношении (мас. %) 55 : 8 : 15 : 22. Расход собирателя по амину составлял 45 г/т питания. В качестве депрессора использовали Депрамин.

Таблица 1

Влияние реагентов модификаторов амина на технологические показатели сильвиновой флотации
руды крупностью –1,25 мм при температуре маточного раствора 40°C

Расход реагентов модификаторов,					Содера	жание,	Степень		
г/т питания		Наименование	Выход,	мас	2. %	извлечения, %			
ПЖ : ПЭГ (базовый)	ГАЧ	2C	1C	продукта	%	KCl	Н. О.	KCl	н. о.
5 . 10	5 10		Черновой концентрат	32,21	79,44	1,44	92,87	30,62	
5:10		Хвосты	67,79	2,90	1,56	7,13	69,38		
				Исходное питание	100,0	27,55	1,52	100,0	100,0
		Черновой	31,98	79,69	1,42	92,84	30,94		
	15	-	_	концентрат					
_				Хвосты	68,02	2,89	1,49	7,16	69,06
		Исходное питание	100,0	27,45	1,47	100,0	100,0		
				Черновой	32,04	78,51	1,32	91,61	29,74
		15	-	концентрат					
_	—			Хвосты	67,96	3,39	1,47	8,39	70,26
				Исходное питание	100,0	27,46	1,42	100,0	100,0
				Черновой	31,74	79,61	1,19	91,75	26,43
			15	концентрат					
_	_	_	15	Хвосты	68,26	3,33	1,54	8,25	73,57
				Исходное питание	100,0	27,54	1,43	100,0	100,0

Таблица 2

Влияние действия реагентов модификаторов амина на технологические показатели сильвиновой флотации руды 1 РУ ОАО «Беларуськалий» крупностью –1,25 мм при температуре 40°С

Расход реагентов модификаторов,					Содержание,		Степень		
г/т питания		Цанманораниа	Buyon	мас. %		извлеч	ения, %		
ПЖ : ПЭГ (базовый	Отек масля- ный	5C	Газойль вакуумный	продукта	^{выход} , %	KCl	н. о.	KCl	н. о.
5.10				Черновой концентрат	34,40	75,39	1,29	93,78	33,38
5.10	Ι	_	_	Исходное питание	100,0	27,65	1,33	100,0	100,02
				Черновой	34,85	74,96	1,35	94,31	37,77
_	15	_	_	концентрат Хвосты Исходное	65,15 100,0	2,42 27,70	1,19 1,25	5,69 100,0	62,23 100,0
				Питание Черновой	33.88	76.28	1 41	93.76	38.18
_	_	25	_	концентрат Хвосты	66,12	2,60	1,17	6,24	61,82
				Исходное питание	100,0	27,56	1,25	100,0	100,0
				Черновой	34,55	75,47	1,31	94,21	35,25
_	_	_	15	концентрат Хвосты	65,45	2,45	1,27	5,79	64,75
				Исходное питание	100,0	27,68	1,28	100,0	100,0

По схеме совместной флотации руды 1 РУ получен черновой концентрат выходом 31,58% и с содержанием КС1 75,98 мас. %. По схеме совместной флотации руды 2 РУ при использовании собирателя с амином, содержащим 40 мас. % фракций C_{20+22} , получен концентрат с содержанием KCl 70,72 мас. % и выходом концентрата 30,93%, при степени извлечения KCl в черновой концентрат 88,96%.

Уменьшение доли фракций С₂₀₊₂₂ в амине с 40 до 35 мас. % не повлияло на степень извлечения RCl в черновой концентрат, что позволяет сделать вывод о возможности использования в процессе флотации амина с пониженным содержанием фракций углеводородного радикала С₂₀₊₂₂. По схеме совместной флотации руды 3 РУ крупностью –1,0 мм с использованием амина, содержащего 40 мас. % фракций С₂₀₊₂₂ получен черновой концентрат с содержанием KCl – 77,85 мас. %, выходом концентрата 28,38% и степенью извлечения КСІ 85,78% [10]. Снижение содержания фракций С₂₀₊₂₂ углеводородного радикала амина до 35 мас. % привело к понижению выхода чернового концентрата на 0,32%. При этом степень извлечения КСІ снизилась всего на 0,13%, что подтверждает возможность использования аминов с пониженным содержанием фракций С₂₀₊₂₂ и для руды З РУ.

При изучении процесса раздельной флотации руды 1 и 2 РУ крупностью от -1,25 до +0,2 мм, а также 3 РУ крупностью от -1,0 до +0,2 мм использовался реагентный состав собирателя аналогичный описанному выше для условий совместной флотации.

При флотации сильвина из более тонкой фракции руды от -0,2 до +0,045 мм применяли амин марки Алкиламин С12 со вспенивателем (сосновое масло) в соотношении (мас. %) 88 : 12. Расход собирателя составлял 10 г/т питания. Соотношение Ж : Т в суспензии при тонкой флотации было равным 4,0.

При раздельной флотации руды 1 РУ получен черновой концентрат крупностью от -1,25 до +0,2 мм с содержанием KCl - 81,77 мас. %, а крупностью от -0,2 до +0,045 мм - с содержанием KCl - 66,06 мас. %. Среднее содержание KCl в концентрате составило 78,17 мас %.

При раздельной флотации руды 2 РУ из фракции руды крупностью от -1,25 до +0,2 мм получен черновой концентрат с содержанием KCl – 75,44 мас. % и выходом 68%, а из фракции руды крупностью от -0,2 до +0,045 мм – черновой концентрат с содержанием KCl – 67,62 мас. % и выходом 6,56%. Среднее содержание KCl в черновом концентрате составило 73,65 мас. %, а выход – 29,24%.

При раздельной флотации руды 3 РУ из фракции крупностью от -1,0 до +0,2 мм получен черновой концентрат с содержанием KCl – 79,80 мас. % при использовании аминов, содержащих 40 мас. % фракций C₂₀₊₂₂ и 80,94 мас. % при использовании аминов, содержащих 35 мас. % фракций C₂₀₊₂₂. При флотации фракции руды крупностью от -0,2 до +0,045 мм получен черновой концентрат с содержанием KCl 65,67 мас. %. Среднее содержание KCl в черновом концентрате составило 77,75 мас. %, а степень извлечения KCl – 85,33%.

Таким образом, анализ полученных результатов совместной и раздельной флотации сильвина из руды 1–3 РУ позволил сделать следующие выводы:

– раздельная флотация сильвина из руды 1 и 2 РУ крупностью от -1,25 до +0,2 мм и от -0,2до +0,045 мм обеспечила снижение общего расхода собирателя по сравнению с совместной флотацией на 6,5 и 6,3 г/т, а расход депрессора Депрамин 96 – на 48 и 47,3 г/т руды соответственно; для руд 3 РУ крупностью от -1,0 до +0,2 мм и от -0,2 до +0,045 мм снижение общего расхода собирателя составило 5,9 г/т, расхода депрессора -43,5 г/т руды;

 проведение раздельной флотации обеспечивает упрощение регулирования основных показателей процесса за счет возможности раздельного управления двумя потоками руды при этом содержание KCl в общем концентрате возрастает на 2,96 мас. %.

Заключение. На основании выполненного комплекса исследований процесса флотации сильвина из руд 1-3 РУ ОАО «Беларуськалий» по схемам совместной и раздельной флотации крупной и мелкой фракций в условиях повышенных температур маточного раствора установлено следующее.

1. Для повышения эффективности действия собирателя оптимальное содержание фракций С₂₀₊₂₂ углеводородного радикала амина составляет 35–40 мас. %.

2. К промышленным испытаниям рекомендованы амины марок Лютамин ТН 95 summer и Армин М, совместное использование которых обеспечивает получение необходимого фракционного состава собирателя – амина.

3. Оптимальный расход собирателя составляет 45 г/т питания, при этом дальнейшее увеличение расхода собирателя ведет к ухудшению селективности процесса флотации.

4. В качестве модификатора амина (собирателя) при флотации сильвинитовой руды в условиях повышенной температуры маточного раствора рекомендуются следующие реагенты: Газойль вакуумный, Отек масляный, реагент 5С.

5. Сравнительные испытания реагентовдепрессоров показали, что при повышенных температурах эффективность действия депрессора Депрамин 96 значительно превышает эффективность стандартного депрессора – крахмала картофельного.

6. Результаты сравнительных испытаний совместной и раздельной флотации сильвина из руды 1–3 РУ ОАО «Беларуськалий» показали значительное снижение расхода реагентов при раздельной флотации классов руды крупности +0,2 и –0,2 мм, что позволяет наряду с экономией реагентов, значительно снизить содержание остаточных аминов в питании прессования, повысив его эффективность. Причем для флотации мелкой фракции руды рекомендуется использовать амин марки Алкиламин C12 или Lilaflot FAB 53.

7. В целом, применение раздельной флотации при повышенных температурах маточного раствора имеет преимущества как по снижению расхода реагентов, так и по основным технологическим показателям по сравнению с совместной флотации.

Литература

1. Титков, С. Н. Обогащение калийных руд. М.: Недра, 1982. 216 с.

2. Титков, С. Н. Разработка новых реагентных режимов флотации сильвинитовых руд / Т. М. Гуркова, Л. М. Пимкина; под ред. С. Н. Титкова. М.: Недра, 1982. 180 с.

3. Дуденков, С. В. Основы теории и практика применения флотационных реагентов. М.: Недра, 1969. 390 с.

4. Глембоцкий, В. А. Взаимодействие минералов с реагентами при флотации. М.: Недра, 1967. 302 с.

5. Александрович Х. М. Основы применения реагентов при флотации калийных руд. М.: Наука и техника, 1973. 412 с.

6. Алиферова С. Н. Активация процессов флотации шламов и сильвина при обогащении калийных руд: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13. Екатеринбург, 2007. 198 л. 7. Абрамов, А. А. Обогащение руд // Труды науч.-техн. конф. ин-та Механобр. Ленинград, 1969. С. 304.

8. Подлесная, З. С. Исследование закономерностей флотационного обогащения сильвина из глинисто-солевых суспензий с использованием аполярных собирателей: дис. ... канд. техн. наук: 05.15.08 Ленинград, 1979. 167 л.

9. Провести исследования, осуществить поиск и подбор реагентов, отработать реагентные режимы флотации сильвина при температуре суспензии выше 30°С на СОФ 1 – 3 РУ ОАО «Беларуськалий». Разработка оптимальных составов реагентов для флотации и рекомендаций для проведения опытных и опытнопромышленных испытаний: отчет о НИР (промежуточ.) / БГТУ; рук. темы Е. И. Грушова. Минск, 2012. 46 с. № ГР 20113942.

10. Проведение лабораторных исследований по выбору реагентов и отработка реагентов-собирателей и реагентных режимов при флотации сильвина из руды СОФ 1 – 3 РУ при температуре суспензии 40°С. Разработка рекомендаций для опытно-промышленных испытаний: отчет о НИР (промежуточ.) / ОАО «Белгорхимпром»; рук. темы М. Р. Турко. Минск, 2012. 80 с. № ГР 20111695.

11. Подбор фракционного состава аминов, состава реагента-собирателя в соответствии с разработанной методологией: отчет о НИР (промежуточ.) / ОАО «Белгорхимпром»; рук. темы М. Р. Турко. Минск, 2011. 40 с.

Поступила 11.03.2014

УДК 631.812.2:661.85

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); **З. А. Готто**, научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси)

РЕГУЛИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ И СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУСПЕНДИРОВАННЫХ ЖИДКИХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОЙ ФОСФОРИТНОЙ МУКИ

При флотационном обогащении белорусских фосфоритов, наряду с высококачественным флотационным концентратом, в процессе обезвоживания тонкодисперсных фракций образуется высокостабильная суспензия с высокими структурно-реологическими свойствами. Изложены результаты получения суспендированных жидких комплексных удобрений различных марок с широким содержанием полезных веществ на основе фосфоритовой суспензии, а также аммофоса, хлористого калия и азотных удобрений. Изучены способы регулирования физикохимических и структурно-реологических свойств их суспензий.

At flotation Belarusian phosphate, along with high-quality flotation concentrate, the high- stable suspension with good structural and rheological properties formed in dewatering process of the fine fractions. The results of obtaining of different brands suspended liquid complex fertilizes with a broad content of useful substances on the basis of phosphate slurry and monoammonium phosphate, potash and nitrogen fertilizers are presented. The ways of regulating the physicochemical and structural and rheological properties of their suspensions are investigated.

Введение. С созданием и развитием агропромышленного комплекса все острее становится проблема рациональной экономии затрат на производство и использование удобрений, так как туковая промышленность относится к многотоннажным и капиталоемким отраслям. В связи с этим крайне важным является решение вопроса эффективного использования минеральных удобрений. Основным источником потерь твердых минеральных туков, кроме механических потерь при транспортировке и внесении в почву, является крайне низкое и неэффективное использование вносимых питательных элементов растениями [1].

Существующий ассортимент твердых туков хотя и позволяет решить проблему обеспечения растений питательными веществами, но далеко не удовлетворяет в полной мере растущих потребностей сельского хозяйства. Более того, применение твердых туков не позволяет добиться однородности смеси и ее равномерного внесения в почву, что ведет в свою очередь к существенному перерасходу удобрений, снижению урожайности и загрязнению окружающей среды. По мнению ведущих зарубежных и отечественных специалистов, основные требования, предъявляемые к минеральным удобрениям, особенно при некорневой подкормке, могут быть удовлетворены только при использовании жидких форм удобрений. Сельскохозяйственная наука и практика последние три десятилетия прошлого века убедительно показывают, что место традиционных твердых туков все чаще занимают жидкие, иными словами, будущее принадлежит жидким комплексным высококонцентрированным минеральным удобрениям. Их стремительное распространение рассматривается как «революция» жидких удобрений. Среди них весьма перспективны суспендированные жидкие комплексные удобрения (СЖКУ) [2, 3].

Суспензии жидких комплексных удобрений это насыщенные солевые растворы, в которых диспергированы мелкие кристаллы (частицы) нерастворимых солей, стабилизирующих агентов и других веществ. Суспензии сочетают в себе преимущества как традиционных сложных двух-, трехкомпонентных твердых туков, а именно высокую ≈40%-ную концентрацию питательных элементов, так и жидких комплексных удобрений (ЖКУ). Основными преимуществами СЖКУ перед твердыми туками являются: полная механизация и сокращение потерь при получении, транспортировке, хранении и внесении; более качественное (равномерное) распределение при поверхностном разбросном внесении, возможность совмещать внесение с другими агротехническими приемами обработки почвы, посевом, поливом, введение стимуляторов роста, пестицидов, микроэлементов. Поскольку в суспензиях растворимость компонентов не играет столь важную роль, как в ЖКУ растворов, преимуществом СЖКУ являются также возможность использования более дешевых малорастворимых материалов, в нашем случае фосфоритной муки, в качестве одного из дополнительных и более дешевых источников питательных элементов, в частности P_2O_5 . Этим самым получение СЖКУ позволяют расширить сырьевую базу тукосмешения.

Суспендированные жидкие удобрения обладают высокой вязкостью, которая меняется при хранении, т. е. наблюдается явление тиксотропности. Поэтому их нужно перемешивать, для чего требуются мощные насосы, трубопроводы. Наличие твердых частиц в смесях значительно увеличивает абразивные свойства суспензий по сравнению с растворами, что приводит к износу насосов и другого оборудования при их производстве и внесении. Несмотря на трудности, это не мешает суспензиям быть наиболее перспективным видом удобрений. Именно высокая концентрация питательных веществ в суспендированных удобрениях окупает все перечисленные недостатки, и в зарубежной практике эти удобрения получают все большее распространение.

Крупнейшим производителем суспензий в дальнем зарубежье в настоящее время является США. СЖКУ в значительных объемах применяют в западно-европейских странах, таких как Англия, Франция, Дания, Италия, Бельгия, Чехия, Венгрия.

Как отмечалось ранее [4, 5], при разработке технологии флотационного обогащения белорусских фосфоритов, наряду с высококачественным флотационным концентратом, в процессе обезвоживания тонкодисперсных фракций образуется высокостабильная суспензия. Сушка этой суспензии даже в самых эффективных сушильных аппаратах типа распылительных сушилок сопряжена с большими энергетическими затратами. Учитывая их высокую стабильность и хорошие структурно-реологические и технологические свойства, было предложено использовать их в качестве суспендированных жидких комплексных удобрений, вводя в них необходимое количество хлористого калия и азотных удобрений.

На основе фосфоритной муки, аммофоса, карбамида, хлорида калия, сульфата аммония, выпускаемых химической промышленностью Республики Беларусь, нами разработаны составы СЖКУ NPK-удобрений различных марок с широким содержанием полезных веществ. Для достижения высокого качества суспензий и высокой концентрации по азоту и Р2О5 нами использован в качестве базового раствора аммофос вместо ныне применяемых для этих целей дорогостоящих и энергоемких аммонизированных полифосфорных кислот. Изучены технологические свойства суспендированных составов. Так как в суспензиях кроме растворенных солей содержится часть солей в виде твердых частиц (азотных и калийных солей, фосфоритной муки), то встает вопрос об удержании этих частиц во взвешенном состоянии, предотвращении их осаждения и роста кристаллов из перенасыщенных растворов при хранении суспензий. Иными словами, речь идет о получении достаточно устойчивых дисперсных систем. Показано, что исходные суспензии на основе фосфоритной муки, азотсодержащих солей и мелкокристаллического хлорида калия являются слабоструктурированными системами с высоким значением водоотдачи и доли осветленного слоя, с низкими значениями тиксотропности и стабильности.

Результаты опытов по определению устойчивости фосфорито-солевой дисперсии фосмуки, карбамида, хлорида калия состава 12,4–6,3–0 и 10,6–5,2–11,5 (N : P₂O₅ : K₂O), жидкой фазой которых являются концентрированные солевые растворы, приведены на рис. 1.



Рис. 1. Зависимость степени осветления (α) фосфорито-солевых дисперсий от продолжительности: *1* – суспензия состава 12,4 : 6,3 : 0; *2* – 10,6 : 5,2 : 11,5; *3*, *4* – бентонитовая глина 2 и 4 мас. % соответственно

Приведенные данные показывают, что суспензии на основе фосмуки являются неустойчивыми системами с высокой долей осветленного слоя в течение короткого времени. Так, доля осветленного слоя указанных составов в течение часа соответственно составляет 38 и 30 мас. % (кривые 1, 2). Введение стабилизатора – бентонитовой глины в количестве 2, 3 мас. % – резко уменьшает степень расслаивания, осветленный слой составляет около 12%, при большем его расходе (4 мас. %) – только 2% при одном и том же времени отстаивания суспензии (кривые 3, 4). Суспензии минеральных удобрений по своей природе являются грубодисперсными системами, поэтому для придания им гомогенности по всему объему и устойчивости к расслаиванию в их состав необходимо вводить стабилизаторы, повышающие вязкость системы до необходимого уровня и замедляющие скорость осветления.

Применяемые в качестве стабилизирующих добавок глины должны обладать определенными свойствами, главным из которых является способность их к набуханию. Для исследований использовались бентонитовые глины. Для таких глин характерно не только капиллярное всасывание воды, но и внутрикристаллизационное, обусловливающее высокую степень набухания. При наблюдении в электронный микроскоп мелкие частицы монтмориллонита дают характерные пластинчатые, листочкообразные кристаллики. Наименьшая толщина частиц монтморилонита, как и многих глин, 0,001 мм, удельный вес 2,5-2,6 г/см³. Бентонитовые глины обладают высокой способностью к обмену катионов. Емкость обмена по сути определяет физико-химические свойства глин. Глины, содержащие щелочные металлы, главным образом натрий, набухают в большей степени, чем глины, в состав которых входит кальций.

Для приготовления исходной глиняной суспензии глину предварительно измельчали до частиц размером 0,071 мм, смешивали с горячей водой при интенсивном перемешивании и массовом соотношении 1 : 6; 1 : 10; 1 : 15 при температуре 70°С. Для исследований использовались натриевая и кальциевая формы бентонитовой глины. Установлено, что бентонитовая глина, состоящая из Na-монтмориллонита, набухает очень быстро и даже при обычной температуре превращается в гель, представляющий собой очень вязкую структурированную систему, устойчивую в течение нескольких месяцев. Для улучшения набухания Са-формы и получения достаточно вязкой гелеобразной глины к ней добавляли щелочной компонент (соду) в количестве до 5 мас. % от массы глины, что способствовало переходу в Na-форму, одновременно образовывался мелкодисперсный карбонатакальция, который является дополнительным суспендирующим агентом.

Получены составы СЖКУ NPK-удобрений различных марок на основе аммофоса, фосфоритной муки, карбамида, хлорида калия. В табл. 1 приведены характеристики основных марок тройных удобрений, приготовленных при смешении базисного раствора аммофоса, бентонитовой глины, фосфоритной муки, сухих карбамида и хлорида калия. Сумма питательных веществ в зависимости от марки составляет от 23,0 до 29,9 мас. %. Доля P₂O₅ из фосфоритной муки в суспензии колеблется в пределах 1,78–2,38 мас. %, из аммофоса – 12,69–14,31 мас. %. Плотность растворов – в пределах 1,267–1,430 г/см³, соотношение T : Ж от 0,86 до 1,16, динамическая вязкость минимальная – 80–1200 мПа · с.

Таблица 1

Mo	N · P O · K O		Солевс	ой состав, м	лас. %			2	0	n		Зна-
уд.	мас. %	Аммофос	Карбамид	Фосмука	KCl	Бент. глина	H ₂ O	η _{min} , мПа∙с	р, г/см ³	р _{к2} , Па	Т : Ж	чение рН
1	5,4 : 15,5 : 4	27,75	4,54	12,61	6,3	2,10	46,67	100	1,354	166	1,16	7,1
2	6,2 : 19,1 : 4,6	31,8	5,19	14,43	7,4	—	41,38	_			1,43	7,3
3	4,8:14,8:3,5	24,64	4,03	11,2	5,6	1,12	53,39	80	1,340	30	0,86	7,2
4	5,4 : 16,7 : 4	27,75	4,54	12,61	6,3	—	48,78	200	1,408	50	1,04	7,1
5	5,2:16,0:3,8	26,63	4,35	12,10	6,1	1,21	49,63	170	1,267	180	1,00	7,4
6	5,4 : 16,7 : 4,0	27,87	4,56	12,66	6,3	0,92	47,63	_	-		1,10	7,3
7	8,7:13,8:7,6	26,12	11,9	_	11,9	2,37	47,66	500	1,430	105	1,10	7,1
8	8,1 : 10,1 : 7,4	16,82	9,25* 7,56	10,93	12,6	-	42,05	_	_	_	1,60	7,2
9	7,5 : 9,3 : 6,9	14,49	7,97* 6,52	9,42	10,9	_	50,72	1200	1,350	280	1,00	7,2
10	5,8 : 10,6 : 7,4	13,3	10,66	26,6	13,3	3,0	39,3	_			2,0	7,3
11	6,7 : 10,0 : 7,0	12,5	6,25* 9,4	25,0	12,5	2,8	31,2	_	-	-	2,2	7,1
12	9,1:11,8:9,6	15,2	16,2	20,3	15,2	1,4	39,6	_	_	-	2,2	7,2
13	7,0:9,5:6,6	11,8	14,1	23,5	11,8	2,6	36,3	500	1,430	265	1,8	7,4
14	7,8 : 9,0 : 6,3	11,1	5,5* 13,2	22,2	11,1	2,5	34,1	180	1,420	190	2,0	7,1

Характеристика и технологические свойства трехкомпонентных (NPK) составов СЖКУ на основе растворов аммофоса (1–9), карбамида (10–12) и твердых удобрений (фосмуки, карбамида, хлорида калия) (№ 8–9 – введена Na-КМЦ)

* $(1-9) - NH_4NO_3$; $(10-15) - (NH_4)_2SO_4$

В табл. 1 приведены характеристики тройных СЖКУ, полученных с применением концентрированного раствора с содержанием 40 мас. % карбамида, в котором растворялся аммофос при нагревании до 70°С и интенсивном перемешивании, сюда вводилась гелеобразная бентонитовая глина, фосфоритовая мука и сульфат аммония. Полученные суспензии имеют такие же показатели, как и в первом случае, плотность при 20°С 1,35–1,43 г/см³, вязкость немного выше 180–370 мПа · с, соотношение твердого к жидкому в пределах 1,0–2,2.

Определена кинетическая устойчивость полученных композиционных составов. Результаты приведены на рис. 2.



Рис. 2. Зависимость доли осветленного слоя (α) от продолжительности выстаивания суспензий: *1* – № 4 (табл. 1); *2* – № 9 (табл. 1); *3* – № 6 (табл. 1); *4* – № 5 (табл. 1)

Из полученных данных следует, что использование аммофоса в качестве базовых растворов из-за содержащегося в нем фторфосфатного шлама способствует стабилизации суспендированных удобрений даже в отсутствие бентонитовой глины. Доля осветленного слоя суспензий, например состава 7,5–9,3–6,9, за одни сутки составляет 2,5%, за четверо суток только 6,5% (кривая 2, рис. 2)

Содержание P_2O_5 в удобрении за счет аммофоса составляет 7,52 мас. %. Суспензии с содержанием больших количеств аммофоса (25– 31 мас. %) в присутствии фосфоритной муки представляют собой стабильные высокопрочные структурированные системы с высокой тиксотропностью, загустевающие при более низких температурах до пастообразного состояния, что вызывает необходимость их периодического перемешивания.

Определены структурно-реологические показатели разработанных нами суспендированных удобрений различного состава с использованием

в качестве стабилизатора бентонитовой глины. Структурно-реологические свойства изучали на ротационном вискозиметре «РЕОТЕСТ-2». Полученные реологические кривые, представленные на рис. 3, 4, свидетельствуют, что суспензии являются структурированно жидкообразсистемами, относящимися ными к неньютоновским жидкостям. На основании проведенных исследований установлено, что с увеличением содержания твердой фазы в суспензиях прочность их структуры значительно повышается, о чем свидетельствует увеличение реологических характеристик р_{к2} и η.



суспендированных удобрений различного состава: *D_r* – градиент скорости, С⁻¹; т_r – напряжение сдвига, Па (то же для рис. 4): *I* – № 5 (табл. 1);

2 – № 6 (табл. 1); 3 – № 9 (табл. 2)



Так, при отношении T : $\mathcal{K} = 1-1,5$ и T : $\mathcal{K} = 2$ предельное напряжение сдвига в первом случае равно 50–100 Па, а $\eta_{min} = 0,1-3,0$ Па · с, то во втором – повышаются до 200–300 Па, а вязкость – до 1 Па · с и более.

Сравнивая реологические характеристики с данными по устойчивости суспензий, установлено, что системы с высоким содержанием твердой фазы сохраняют стабильность в течение нескольких суток. Суспензии с низким содержанием твердой фазы расслаиваются в течение трех суток на 26–30%. Анализируя полученные данные, можно заметить, что, изменяя содержание исходных компонентов, можно изменять структуру суспензии. Так, при введении раствора с содержанием 40 мас. % карбамида стабильность СЖКУ значительно выше, чем при использовании карбамида в виде твердой фазы.

Для стабилизации фосфорно-солевых суспензий вместо дорогостоящих и дефицитных бентонитовых глин нами предложено применять глинисто-карбонатные шламы и доступные для сельского хозяйства соединения кальция. Показано, что полученные суспензии как на основе базисного раствора 10-34-0, так и с участием фосфоритной муки, аммофоса, растворимых азотсодержащих солей, хлорида калия в присутствии CaO, CaCO₃, CaSO₄ \cdot 2H₂O физико-химическими обладают хорошими свойствами. Качество полученных суспендированных удобрений практически не уступает таковым при использовании бентонитовой глины (табл. 2).

Получены устойчивые, нерасслаивающиеся в течение длительного времени (неделю и более) бинарные и трехкомпонентные составы СЖКУ с суммой питательных веществ 26–30 мас. % в бинарных и 23–35 мас. % в трехкомпонентных NPK-удобрениях. Плотность удобрений в зависимости от их состава колеблется в пределах 1,31–1,61 г/см³, вязкость – 0,97–4,40 Па · с. Содержание P_2O_5 в суспензиях за счет фосфоритной муки составляет 3,4–5,7 мас. %, количество суспендирующего агента (ГСШ) – 0,7–4,0 мас. %.

Использование глинистого шлама с мелом или известью способствует увеличению устойчивости получаемых суспензий при сохранении достаточно высокой текучести.

Для определения текучести использовали методику, в основе которой лежит способность суспензии растекаться под действием собственной массы. Ее определяли по расплыву вытекаемой суспензии из стандартного конуса.

Для увеличения текучести различного рода суспендированных систем на практике применяются в качестве реагентов-разжижителей как неорганические, так и органические соединения. Из неорганических разжижителей наибольшее применение в промышленности нашли соли слабых и средних кислот, дающие ярко выраженную щелочную реакцию (Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₂SiO₃, Na₂P₃O₁₀).

Нами в качестве неорганического разжижителя суспендированных удобрений использована кальцинированная сода. Применение соды совместно с суспендирующими стабилизаторами (мел, известь, глинистые шламы) обеспечивает получение устойчивых и подвижных суспензий, кроме того, способствует повышению значения рН, что играет весьма важную роль при их использовании. Например, использование мела (1 мас. %) в сочетании с содой (1 мас. %) способствует увеличению текучести суспензии с 91 до 95 мм, увеличивает значение рН с 4,2 до 5,0, а также повышает устойчивость суспензии по сравнению с использованием одного мела. Аналогичная картина наблюдается при использовании глинистого шлама совместно с содой.

Таблица 2

No		Солевой	й состав	, мас. %		Стабилизи- рующий агент, мас. %		Вязкость, Па · с		Плот-	Зна-	Устойч	нивость
л <u>∘</u> п/п	Кар- бамид	Ам- мофос	Фос- мука	KCl	K ₂ SO ₄	CaCO ₃	Гли- нис- тый шлам	max	min	ность, г/см ³	г/см ³ чение рН		Про- цент освет- ления
1	20,0	17,4	21,8	17,5	_	1,7	_	86,02	0,23	1,51	4,5	1	0
2	18,6	16,2	20,2	16,2	_	0,8	_	22,7	0,4	1,48	4,2	1	2
3	17,4	15,1	18,9	15,1	_	0,75	_	14,0	0,25	1,45	4,2	1	4
4	29,3	11,7	17,4	21,3	_	0,5	1,0	26,7	0,64	1,49	4,3	2	0
5	27,3	8,3	23,1	19,8	—	—	1,8	17,1	0,31	1,47	4,7	1	0
6	26,2	8,0	22,1	19,0	_	1,8	_	22,6	0,1	1,48	5,3	_	-
7	27,2	8,3	23,0	_	23,0	1,8	_	99,6	1,7	1,50	4,7	2	0
8	24,7	7,5	20,9	_	20,9	1,6	_	23,9	0,2	1,51	4,5	2	2
9	25,8	7,8	21,8	—	21,8	—	—	21,4	0,27	1,46	5,2	1	0
10	26,2	8,0	22,1	—	22,1	1,8	-	80,0	0,67	1,49	4,6	2	0

Влияние различных реагентов-стабилизаторов на физико-химические свойства СЖКУ на основе фосфоритной муки Полпинского месторождения, аммофоса и растворимых удобрений (1–3 марка 1 : 1,1 : 1; 4–10 – марка 1 : 0,6 : 0,9)

Показано, что использование в качестве суспендирующего агента глинисто-солевого шлама добавок Na-KMЦ оказывает дополнительное стабилизирующее действие на СЖКУ. В течение 7 суток и более суспензии практически не расслаиваются, доля осветленного слоя почти нулевая. Хорошие результаты достигнуты при использовании небольших добавок Na-KMЦ (0,1–0,5 мас. %) в сочетании с содой. В этом случае текучесть суспензий повышается до 95 мм при меньшей вязкости и сохранении той же устойчивости.

Для разжижения высокопрочных структур из большого числа разжижителей сырьевых шламов или понизителей вязкости глинистых растворов предложено применять лигносульфонаты (ЛС) и щелочной сток производства капролактама (ЩСПК), а также другие побочные продукты производств промышленных предприятий Республики Беларусь.

Введение ЛС в количестве 2–5 мас. % по твердому способствует разжижению СЖКУ, понижению вязкости до 1,25–2,50 Па · с, увеличению текучести до 98×98 мм при сохранении хорошей устойчивости. При дальнейшем повышении концентрации ЛС текучесть понижается, а вязкость повышается, что согласуется с данными по влиянию ЛС на реологические свойства глинисто-солевых дисперсий и связано с усилением структурообразования в системе.

Показано, что в случае применения ЩСПК при небольших концентрациях он оказывает стабилизирующее действие на систему, вследствие чего повышается устойчивость суспензии (1,2–1,4% осветление вместо 25% без него), уменьшается текучесть, повышается вязкость, затем при повышении концентрации наблюдается постепенное уменьшение вязкости суспензий и как следствие повышение текучести. При использовании бинарных составов предложенных разжижителей СЖКУ на основе ЩСПК и ЛС с ростом концентрации повышается текучесть суспензий, снижается их вязкость при некоторой потере устойчивости.

Заключение. Установлено, что предложенные суспендированные удобрения, содержащие 30,3 мас. % полезных компонентов, обладают прочной структурой, которая повышается с увеличением в ней стабилизатора – бентонитовой глины в той или иной форме. С повышением концентрации водной фазы в суспензии понижается их устойчивость и прочность структуры в целом.

Для разжижения (понижения вязкости) структур предложено применять смесь ЛС и ЩСПК. Введение реагентов-понизителей вязкости в количестве 2–5 мас. % способствует разжижению СЖКУ, увеличению их текучести до 98×98 мм (по МХТИ), снижению вязкости до 1,25–2,50 Па · с при сохранении устойчивости. Выявлены различия в действии разжижителей на СЖКУ с участием мочевины и сульфата аммония.

Для стабилизации фосфорно-солевых суспензий вместо дорогостоящих и дефицитных природных глин предложено применять наряду с глинисто-карбонатными шламами доступные для сельского хозяйства соединения кальция. Показано, что полученные суспензии как на основе базисного раствора 10–34–0, так и с участием фосфоритной муки, аммофоса, растворимых азотсодержащих солей, хлорида калия в присутствии CaO, CaCO₃, CaSO₄ · 2H₂O обладают хорошими физико-химическими свойствами. Качество полученных суспендированных удобрений практически не уступает таковым при использовании бентонитовой глины.

Литература

1. Лапа В. В. Потребность и перспективы применения минеральных удобрений в Республике Беларусь // Перспективы производства минеральных удобрений в Республике Беларусь: сб. ст. Минск: Юнипак. 2005. С. 5–9.

2. Ефимова Л. П., Малахова Н. Н. Получение суспендированных удобрений // Химическая промышленность. 1981. № 2. С. 27–28.

3. Постников А. В., Ефремова Л. Н. Суспендированные удобрения – новая форма // Химия в сельском хозяйстве. 1992. № 3. С. 28–32.

4. Получение суспендированных жидких комплексных удобрений, включающих фосфоритную муку / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Доклады НАН Беларуси. 2006. № 1. С. 53–57.

5. Белорусские фосфориты – новый вид фосфатного сырья / Н. И. Воробьев [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2000. Вып. VIII. С. 322–332.

Поступила 11.03.2014

УДК 622.364:622.765

Ф. Ф. Можейко, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, главный научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

И. И. Гончарик, кандидат технических наук, старший научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси); **3. А. Готто**, научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

 Т. Н. Поткина, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);
 В. В. Шевчук, доктор химических наук, заведующий отделом минеральных удобрений (ИОНХ НАН Беларуси)

ФОСФОРИТНАЯ МУКА: СПОСОБЫ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

Изложены результаты исследований по улучшению физико-химических и агрохимических свойств фосфоритной муки, полученной при обогащении фосфоритов различных месторождений, путем увеличения тонины ее помола, механохимической активации в присутствии различных физиологически активных веществ, а также путем ее частичной активации не полной нормой от стехиометрии соляной и азотной кислот.

The results of research for improving physical-chemical and agrochemical properties of phosphate flour, obtained by phosphate various deposits enrichment, by increasing its grinding fineness, as well as mechanical activation in the presence of various physiologically active substances, also through its partial activation incomplete stoichiometry norm of the hydrochloric and nitric acids are represented.

Введение. Основным сырьем для производства фосфорных удобрений являются природные фосфоритные и апатитовые руды, отличающиеся не только минералогическим составом, условиями образования, но и технологическими свойствами. Выявленные запасы фосфатных руд учтены более чем по 60 странам и оцениваются в настоящее время в 63 067 млн. тонн P_2O_5 , в том числе 57 807 млн. тонн фосфоритных (91 мас. %) и 5260 млн. тонн апатитовых (9 мас. %) руд [1–3].

Анализ ситуации, складывающейся на мировом рынке фосфатного сырья, позволяет выделить следующие негативные тенденции, которые будут только нарастать и оказывать существенное влияние на производителей и потребителей фосфорсодержащих удобрений:

 – снижение экспорта фосфатного сырья традиционными его поставщиками и увеличение доли фосфатного сырья, перерабатываемого местными производителями фосфорных удобрений;

 ухудшение качества фосфатного сырья в результате истощения месторождений высококачественных руд;

 возникновение дисбаланса между спросом и предложением за счет уменьшения темпов роста добычи фосфатного сырья при одновременном увеличении спроса на фосфорсодержащие удобрения.

Указанные тенденции вызывают необходимость поиска и использования альтернативных источников фосфатного сырья.

Основная часть. Фосфорные удобрения делятся по степени растворимости на три основные группы: водорастворимые – аммонизированные суперфосфат, двойной суперфосфат, аммофос, диаммофос; не растворимые в воде, но цитратно- и лимоннорастворимые – преципитат, томасшлак, мартеновский фосфатшлак, термические фосфаты; труднорастворимые фосфаты – фосфоритная мука. Фосфоритная мука была первым фосфорным удобрением, промышленный выпуск которого в России был начат благодаря работам А. Н. Энгельграда, получившим широкое применение в различных агроклиматических регионах.

Это обусловлено рядом факторов, важнейшими из которых являются:

 – единица P₂O₅ в фосфоритной муке в 2–4 раза дешевле, чем в любых водорастворимых фосфорсодержащих удобрениях;

 производство фосфоритной муки исключает производство многотоннажных, экологически опасных отходов;

 получение фосфоритной муки осуществляется из самого доступного фосфатного сырья – фосфоритов;

 – фосфоритная мука в отличие от водорастворимых удобрений является медленно растворимым с длительным сроком действия удобрением.

Кроме того, фосфоритная мука производится по простой технологии, исключающей образование обременительных многотоннажных отходов производства типа фосфогипса.

Производство фосфоритной муки включает предварительное крупное дробление мытой руды на молотковых или щековых дробилках, сушку во вращающихся сушильных барабанах дымовыми газами, последующее среднее дробление и сухое измельчение. Среднее дробление осуществляется на валковых или молотковых дробилках. Для тонкого измельчения применяют шаровые или воздухоструйные мельницы. Отделение готовой фосфоритной муки от более крупных частиц, возвращаемых на доизмельчение, производится в воздушном сепараторе [4].

В настоящее время коэффициент использования питательных компонентов применяемых минеральных удобрений недостаточен и колеблется в пределах 20–60 мас. %. В отличие от азота и калия, потери которых в основном обусловлены вымыванием их грунтовыми и дождевыми водами, низкий коэффициент использования фосфора (18–25 мас. % за год) вызван иммобилизацией его в почве или же ретроградацией P_2O_5 , которая определяется, прежде всего, кислотностью почвы и содержанием в ней свободных ионов алюминия и железа, а также активных полуторных оксидов.

Алюмо- и железофосфаты являются труднорастворимыми в воде соединениями. Их образование начинается сразу же после внесения в почву высококонцентрированных водорастворимых фосфорных удобрений. Большинство сельскохозяйственных культур (зерновые, картофель, сахарная свекла) с максимальной скоростью усваивают фосфор только через 2–4 месяца после посева. К этому времени на кислых почвах большая часть водорастворимых концентрированных удобрений типа аммофоса переходит в малорастворимые соединения железа и алюминия и по агрохимической эффективности их действие на урожайность сельскохозяйственных культур близко к действию фосфоритной муки.

Наиболее перспективным по условиям залегания и добычи фосфоритов является Мстиславльское месторождение. Мстиславльская фосфоритовая руда относится к подтипу бедных маложелезистых руд желвакового типа с содержанием P_2O_5 от 8 до 15 мас. %.

Проведенные в течение ряда лет обширные исследования по обогатимости фосфоритовых руд Мстиславльского месторождения показали, что белорусские фосфориты относятся к труднообогатимым тонковкрапленным рудам. Установлено, что в результате первичного обогащения, заключающегося в сухом или мокром дроблении руды, разделении ее по крупности кусков на грохотах и отмывке пустой породы водой, содержание Р₂О₅ в концентрате повышается до 15-16 мас. %. Далее концентраты первичного обогащения подвергаются более глубокому вторичному обогащению методом флотации. В цикле основной флотации получен концентрат, содержащий 20-22 мас. % Р₂О₅, а после трех перечисток содержание Р2О5 в готовом продукте повышается до 27-28 мас. % при извлечении 80-90 мас. %, который может использоваться в процессе получения комплексных удобрений.

Полученные продукты, как при первом, так и втором обогащении, содержат неусвояемую для растений форму P₂O₅. Превращение их в минеральные фосфорные удобрения заключается в переводе неусвояемой формы P_2O_5 в усвояемую. К настоящему времени предложено множество способов их активации и облагораживания. Обычно это делается разложением фосфатного сырья с помощью минеральных кислот: серной, азотной, фосфорной и соляной. Но для кислотной переработки требуется высококачественное фосфатное сырье. Этот процесс сложен, трудои энергоемок и сопровождается образованием большого количества отходов, в частности фосфогипса, утилизация которого в настоящее время является большой проблемой.

Проведены исследования воздействия механохимической активации на фосфоритную муку с целью увеличения растворимости ее фосфатной составляющей, исследовано влияние физиологически кислых добавок (например, сульфата аммония) на процесс механохимической активации, определены кинетические показатели процесса, в т. ч. содержание водои цитратнорастворимых фосфорных солей в зависимости от условий активации, вида и соотношения физиологически кислых добавок и т. д (табл. 1).

Проведены исследования по изучению некоторых факторов на активацию фосфоритовой муки различной тонины помола в присутствии активирующих добавок. В качестве физиологически кислых добавок использовали сульфат аммония, хлорид калия и аммония и их смеси. В качестве фосфатсодержащего сырья использовали концентрат, полученный при первом обогащении (содержание P_2O_5 15,6 и 16,2 мас. %) фосфоритовой руды Мстиславльского месторождения, и фосфоритовую муку Полпинского месторождения ($P_2O_5 - 18,9$ мас. %).

Из приведенных данных отчетливо видно, что в результате взаимодействия физиологически кислых добавок с фосфоритовой мукой, вернее с ее фосфатной составляющей, происходит активация последней, что способствует переводу фосфорных соединений в более подвижную форму, о чем свидетельствует значительное повышение относительного содержания лимоннорастворимой формы P₂O₅. Увеличение времени перемешивания приводит к повышению активации фосфатных удобрений как в присутствии только сульфата аммония или хлорида калия, так и при их совместном введении, максимальное значение достигается при 15 мин взаимодействия. Исходя из этого, дальнейшие опыты проводили при времени активации 15 мин.

Таблица 1

Влияние продолжительности активации и физиологически кислых добавок на содержание лимоннорастворимой формы P₂O₅ (фракция –0,063 мм) фосфоритовой муки Мстиславльского месторождения (содержание P₂O_{5 общ} – 16,25 мас. %)

Состав	Время,	Содерж	Р ₂ О _{5ЛР} /	
удобрения	МИН	Р ₂ О _{5общ}	Р ₂ О _{5ПР}	и 20 5 _{06щ} , %
Сульфат аммония : фосмука = 1 : 1	5	9,08	7,63	84,0
Сульфат аммония :				
фосмука : хлорид калия = 1 : 1 : 1	5	7,73	7,00	90,6
Сульфат аммония : фосмука = 1 : 1	10	9,08	7,75	85,4
Сульфат аммония :				
фосмука : хлорид калия = 1 : 1 : 1	10	7,73	7,04	91,07
Сульфат аммония : фосмука = 1 : 1	15	9,08	7,94	87,5
Фосмука : хлорид калия = 1 : 1	15	12,95	8,59	66,3
Сульфат аммония :				,
фосмука : хлорид калия = 1 : 1 : 1	15	7,73	7,44	96,25
Сульфат аммония : фосмука = 1 : 1	30	9,08	7,92	87,2
Фосмука : хлорид калия = 1 : 1	30	12,95	8,59	66,4
Сульфат аммония :				,
фосмука : хлорид калия = 1 : 1 : 1	30	7,73	7,43	96,1

Показано, что активация фосфоритовой муки, под воздействием азотных удобрений, в частности сульфата аммония, протекает значительно эффективнее, чем при воздействии хлорида калия, что можно объяснить более высокой кислотностью сернокислого аммония по сравнению с хлоридом калия (табл. 2). Содержание усвояемой формы P2O5 по отношению к общему содержанию Р2О5 при активации сульфатом аммония при соотношении N : $P_2O_5 = 1 : 1$ достигает 87,5 мас. % против 66,3 мас. % с хлоридом калия при таком же соотношении компонентов и одинаковом времени активации. Наибольшая активация фосфата наблюдается в трехкомпонентных системах. В данном случае проявляется синергизм активирующего действия, т. е. совместное введение азотных и калийных удобрений значительно больше активирует фосфорные удобрения на основе фосфоритовой муки, чем каждое в отдельности.

Кроме того, во всех исследуемых случаях содержание лимоннорастворимой формы P_2O_5 как в абсолютном, так и в относительном

выражении значительно возрастает с увеличением дисперсности фосфоритовой муки. Так, если при активации мытого фосфоритового концентрата общей крупности -0,16 мм в бинарной смеси с сульфатом аммония или хлоридом калия при соотношении N : P_2O_5 и P_2O_5 : K_2O 1:1 или N: P₂O₅: K₂O 1:1:1 содержание лимоннорастворимой формы Р2О5 составляет 7,25, 6,13, 6,75 мас. % соответственно, то в случае активации фракции -0,063 мм - 8,00, 8,50 и 7,00 мас. % соответственно. Относительная усвояемость фосфора тонкой фракции при активации сульфатом аммония, хлоридом калия или их смесью составляет 93,2, 69,4 и 94,5 мас. % против 84,5, 50,0 и 90,8 мас. % соответственно для фракции крупностью -0,16 мм (табл. 2).

Таблица 2

Влияние состава, соотношения компонентов в смеси, крупности помола на активацию мытого фосфоритового концентрата Мстиславльского месторождения (содержание P₂O_{5 общ} – 15,6 мас. %, время перемешивания 15 мин)

	16	Comm		
Состав	круп-	Содер	жание	Р ₂ О _{5ЛРФ} /
улобрения	ность,	в смеси	, мас. %	Р ₂ О _{5общ} ,
JAcoponini	MM	Р ₂ О _{5общ}	$P_2O_{5ЛР\Phi}$	%
Сульфат аммо-				
ния : фосмука =				
1:1	-0,16	8,58	7,25	84,5
Фосмука : хлорид				
калия = 1 : 1	-0,16	12,24	6,13	50,0
Сульфат аммо-				
ния : фосмука :				
хлорид калия =				
1:1:1	-0,16	7,43	6,75	90,8
Фосмука : суль-				
фат аммония =				
1:2	-0,16	6,30	5,75	91,3
Фосмука : хлорид				
калия = 1 : 2	-0,16	10,60	7,63	72,2
Фосмука : суль-				
фат аммония =				
1:1	-0,063	8,58	8,00	93,2
Фосмука : хлорид				
калия = 1 : 1	-0,063	12,24	8,50	69,4
Сульфат аммо-				
ния : фосмука :				
хлорид калия =				
1:1:1	-0,063	7,43	7,00	94,5
Фосмука : суль-				
фат аммония =				
1:2	-0,063	6,30	6,25	99,2
Фосмука : хлорид				
калия = 1 : 2	-0,063	10,60	8,13	76,6

Из приведенных данных следует, что и в этом случае, т. е. при активации муки тонкодисперсной фракции –0,063 мм, полученной при измельчении

исходной руды общей крупностью -0,16 мм, преимущества химической активации остаются за тонкодисперсным размолом фосфоритового концентрата. Повышение содержания сульфата аммония и хлорида калия усиливает активацию фосфоритовой муки. Так, если при соотношении P: N и P: К 1: 1 относительная растворимость составляет 84,5 и 50,0 мас. % соответственно, то при соотношении 1 : 2 этот показатель повысился до 91,3 и 72,2 мас. % соответственно (фракция -0,16 мм). Для образцов состава P : N и P : K 1 : 2 (фракция –0,063 мм) относительная усвояемость повышается до 99,2 и 76,6 мас. % против 93,2 и 69,4 мас. % соответственно при соотношении компонентов 1 : 1.

Аналогичные результаты по активации получены при использовании в качестве фосфоритового компонента в NPK-удобрениях фосфоритовой муки Полпинского месторождения.

Таким образом, установлено, что предварительное смешивание фосфоритовой муки с физиологически кислыми добавками можно рассматривать как один из приемов повышения эффективности фосфоритовой муки. Это подтверждается данными проведенных агрохимических испытаний смесей фосфоритовой муки Мстиславльского месторождения с сульфатом аммония. Показано, что ее эффективность как на дерново-подзолистых суглинистых, так и на песчаных почвах повышается до уровня лучших форм фосфорных водорастворимых удобрений (аммофоса и аммонизированного суперфосфата).

Вторым нетрадиционным методом получения фосфорсодержащих удобрений из бедного фосфатного сырья является его обработка неорганическими кислотами, но в значительно меньших количествах, чем это требуется для полного разложения фосфоритов. При этом образуются так называемые недоразложенные или частично разложенные фосфаты.

Агрохимическая эффективность фосфоритной муки, необработанной и обработанной кислотами, сравнивалась с эффективностью водорастворимых фосфатов. В результате взаимодействия с почвой водорастворимый фосфат уменьшает свою доступность растениям, тогда как обработанный малыми количествами кислот фосфорит при этих условиях становится как абсолютно, так и относительно более эффективным.

Лучшие результаты были получены в вариантах с фосфорной кислотой; эффективность продуктов неполного разложения фосмуки соляной и азотной кислотами была ниже. Урожай по некоторым вариантам опыта в результате активации фосфорита увеличивался более чем в два раза сравнительно с урожаем по необработанному фосфориту. Оптимальная доза фосфорной кислоты для обработки оказалась равной 7-8 мас. % от веса фосмуки. В результате обработки фосфорита фосфорной кислотой из него было только дополнительно поглощено почти в два раза больше фосфора, чем из фосфорита, не подвергавшегося обработке. При этом коэффициент полезного действия реагента, использованного для неполного разложения, оказывается в 5-8 раз более высоким, чем для водорастворимого фосфата.

Нами с целью отработки оптимального состава комплексных удобрений, в которых часть (10–30 мас. %) водорастворимых фосфатов типа аммофоса будет заменено более дешевым и доступным химически активированным фосфоритом, проведены исследования по активации желваковых фосфоритов Полпинского месторождения соляной и азотной кислотами, взятыми в меньшем количестве, чем положено по стехиометрической норме. Концентрация азотной кислоты составляла 55,7 мас. %, соляной – 21,8 мас. %. Химический состав исследуемых фосфоритов представлен в табл. 3.

Фосфоритовый концентрат Полпинского месторождения получен после обогащения исходной руды методом промывки с последующей основной флотацией. Результаты химического и рентгенофазового анализа показали, что основным породообразующим фосфатным минералом в исследуемых образцах является фторкарбонатапатит.

В результате исследований установлено, что модифицирующие кислоты одновременно действуют на все компоненты фосфоритной муки на поверхности частиц. Они способствуют разложению примесных минералов и образованию водорастворимых и лимоннорастворимых фосфатов. С увеличением содержания модифицирующих кислот увеличивается извлечение в водную вытяжку и в вытяжку 2%-ной лимонной кислоты фосфатов, ионов кальция и железа.

Таблица 3

Химический состав фосфоритной муки, полученной при обогащении фосфоритов Полпинского месторождения

P_2O_5	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al_2O_3	SiO ₂	F	SO ₃	H ₂ O	H.o.	П.п.п.
18,9	29,4	0,63	2,29	1,61	3,36	2,5	2,3	1,05	0,55	7,51

Соляная кислота является более сильным активатором фосфоритной муки, чем азотная: данные по извлечению компонентов в водную вытяжку и в вытяжку 2%-ной лимонной кислоты образцов, модифицированных соляной кислотой, выше, чем азотной.

Показано, что с увеличением содержания модифицирующих кислот идет увеличение степени извлечения всех компонентов. Величина степени извлечения в водную вытяжку Са (от 12,1 до 37,97 мас. % (обработка HCl) и от 6,59 до 29,02 мас. % (обработка HNO₃)) выше, чем степень извлечения P_2O_5 (от 2,66 до 9,88 мас. % (обработка HCl) и от 1,72 до 14,3 мас. % (обработка HNO₃)). Это различие означает, что кислоты в большей степени действуют на примесные минералы, чем на основное фосфатное вещество.

Показано, что оптимальными условиями улучшения качественных характеристик фосфоритной муки можно считать следующие соотношения содержание P_2O_5 : неорганическая кислота: при обработке соляной кислотой P_2O_5 : HCl = 1 : 0,2, при обработке азотной кислотой $P_2O_5 : HNO_3 = 1 : 0,4$.

Заключение. Установлено, что в присутствии физиологически кислых добавок происходит активация фосфоритовой муки, о чем свидетельствует значительное повышение относительного содержания лимоннорастворимой формы P₂O₅.

Показано, что активация фосфоритной муки под воздействием сульфата аммония протекает

эффективнее, чем в присутствии хлорида калия, что объясняется более высокой кислотностью сернокислого аммония по сравнению с хлоридом калия.

Показано, что в присутствии физиологически кислых веществ происходит образование многочисленных дефектов в кристаллических решетках фосфатсодержащих минералов фосфоритной муки, глубокие их преобразования, фазовые превращения с возможным частичным замещением входящих в структуру фторкарбонатапатиов катионов кальция на катионы калия и аммония, а анионов фтора на гидроксил-ионы и хлор-ионы.

Литература

1. Беглов Б. М., Ибрагимов Г. Г., Садыков Б. Б. Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья в минеральные удобрения // Химическая промышленность. 2005. № 9. С. 453–468.

2. Перспективы обеспечения промышленности минеральных удобрений фосфатным сырьем / А. И. Ангелов [и др.] // Химическая промышленность сегодня. 2006. № 7. С. 11–17.

3. Коршунов В. В., Коршунов Д. В. Рынок минеральных удобрений: долгосрочные тенденции и текущая ситуация // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 9. С. 4–10.

4. Ратобыльская А. Д., Бойко Н. Н., Кожевников А. О. Обогащение фосфатных руд. М.: Недра, 1979. 261 с.

Поступила 11.03.2014

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА, ТЕПЛОТЕХНИКА И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ

УДК 621.5:519.6

А. А. Андрижиевский, доктор технических наук, профессор (БГТУ); А. Г. Трифонов, доктор технических наук, профессор (БГТУ); Л. С. Кулик, магистрант (БГТУ)

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА И ОСАЖДЕНИЯ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ НА ХАРАКТЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ИНФРАСТРУКТУРЫ АЭС

В данной статье приведены разработанные модели расчета динамики распространения выбросов загрязняющих веществ в аварийных ситуациях. Произведена оценка механизмов осаждения радиоактивных веществ на характерных поверхностях территории АЭС в аварийных ситуациях. По результатам численного моделирования определены зоны преимущественного осаждения примесных аэрозолей на характерных поверхностях инфраструктуры АЭС.

The developed model of calculation of dynamics of distribution of waste substance emission in emergency situations is presented in this article. An assessment of the mechanisms of the deposition of radioactive substances on the characteristic surfaces of the NPP in emergency situations made. The areas of preferential deposition of waste aerosols on the characteristic surfaces infrastructure for NPP are defined as a result of numerical simulation.

Введение. Целью работы являлся анализ процессов переноса и осаждения аэрозольных частиц на различные типы поверхностей в аварийных ситуациях на территории площадки АЭС. Оценка уровней возможной радиационной опасности является одной из важнейших задач, которые необходимо решать на всех этапах жизненного цикла АЭС. Основным требованием является принцип непревышения предельно допустимых величин радиоактивных выбросов АЭС и обуславливаемых ими доз облучения персонала. Безопасность АЭС обеспечивается за счет анализа уровней возможного радиоактивного загрязнения и принятия научно обоснованных мер по защите персонала АЭС. Для идентификации опасности и характеристики экспозиции выбросов АЭС необходимо создать карту преимущественного загрязнения площадки АЭС на основе компьютерного моделирования переноса примесных веществ в аварийных ситуациях.

Постановка задачи исследования. В данной работе в рамках формализованных шаблонов программного пакета COMSOL Multiphysics разработан модельный аналог площадки АЭС (рис. 1).

Перенос примеси в атмосфере и осаждение ее на поверхность земли представляет собой сложную и многогранную задачу. Распространение радиоактивного облака подвержено влиянию различных факторов, в числе которых метеорологические условия района, рельеф поверхности и т. д.



Рис. 1. Модельный аналог и расчетная сетка площадки АЭС (геометрические параметры – 2000×2000×300 м)

Система уравнений сохранения для отдельных фаз положена в основу моделирования потока и транспортируемой дисперсной примеси, которые решаются численно совместно с уравнениями, описывающими процессы межфазного переноса. Данная система уравнений сохранения дополняется соответствующими наборами начальных и граничных условий, а также интегральными параметрами работы техногенных источников.

Для моделирования динамики несущего потока принята следующая система уравнений сохранения [2]:

$$\frac{\partial \rho W_i}{\partial x_i} = 0; \tag{1}$$

$$\frac{\partial W_i}{\partial t} + W_j \frac{\partial W_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(v_E \frac{\partial W_i}{\partial x_j} - \overline{W'_i W'_j} \right) + g_i \delta_{ij}; \quad (2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + W_j \frac{\partial T}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(a_E \frac{\partial T}{\partial x_j} \right), \quad (3)$$

где
$$\overline{W_i'W_j'} = -v_{\rm E} \left(\frac{\partial W_i}{\partial x_j} + \frac{\partial W_j}{\partial x_j} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} K_j, W_i, W_j -$$

компоненты скорости транспортного потока вдоль осей x_i , x_j (в данной модели $i, j = 1, 2, 3, i \neq j; x_1, x_2, x_3$ – пространственные координаты); t – время; P, T – давление, температура; ρ – плотность; g – ускорение силы тяжести; v, a – коэффициенты кинематической вязкости, температуропроводности; K – турбулентная кинетическая энергия согласно «k- ε » модели турбулентности. Нижний символ E – эффективное значение.

Для описания процесса переноса диспергированных радионуклидов в потоке исходная система уравнения сохранения (1)–(3) дополняется уравнениями движения и сохранения аэрозольных частиц [2]:

$$\frac{\partial N_{p,n}}{\partial t} + (W_{p,n})_i \frac{\partial N_{p,n}}{\partial x_j} =$$
$$= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(D_{p,n} \frac{\partial N_{p,n}}{\partial x_j} \right) + J_{p,n}; \qquad (4)$$

$$N_{p,\Sigma} = \int_{L_{\min}}^{L_{\max}} \left[\tilde{N}_p(L_n) \right] N_{p,n} d(L_n) , \qquad (5)$$

где $N_{p,n}$ – объемная концентрация частиц размером L_n ; $(W_{p,n})_i$ – компонента скорости частиц размером L_n ; $D_{p,n}$ – коэффициент диффузии частиц размером L_n ; $[\tilde{N}_p(L_n)]$ – функция распределения частиц по размерам L_n ; $J_{p,n}$ – источник частиц размером L_n .

Представленные выше уравнения дополняются начальными и граничными условиями с учетом генплана АЭС, включая метеорологические данные и топографию подстилающей поверхности. На территории площадки АЭС можно выделить три основных типа поверхности. При этом можно принять, что в аварийных ситуациях структура поверхности влияет в основном на динамику распространения аварийных выбросов.

При различных категориях аварий выбрасываются преимущественно йод и цезий в виде аэрозольных частиц размером до 1 мм [3]. Ввиду малой концентрации аэрозольных частиц системы уравнений потока (1)–(3) и (4)–(5) решаются независимо друг от друга.

Для численной реализации модельного аналога площадки АЭС использовался метод конечных элементов в интерпретации системы COMSOL Multiphysics.

Открытая водная поверхность. Как показали результаты натурных экспериментальных и расчетных исследований, все аэрозоли, попавшие в пограничный слой ≈ 1 м над поверхностью, осаждаются в водной среде без вторичного уноса.

Твердая поверхность. Эффективность осаждения аэрозолей определяется структурой потока и свойствами аэрозоля.

Для сравнения различных типов земной поверхности по интенсивности осаждения и образования поверхностной концентрации радиоактивных веществ можно использовать данные по эффективной скорости осаждения v_{oc} . Величина имеет размерность скорости м/с (таблица, [4]). Значения v_{oc} могут быть использованы для определения интенсивности выпадений при известной концентрации продуктов деления в атмосфере по формуле

$$d = q \cdot v_{\rm oc} \,, \tag{7}$$

где q – концентрация в воздухе, Бк/м³; d – интенсивность выпадений, Бк/(м² · с).

Величины скорости осаждения v_{ос} продуктов деления

Тип	
подстилающей	$v_{\rm oc} \cdot 10^2$,м
поверхности	
Травяной луг	0,25–4,00
Скошенная трава	0,59
Сухая почва	0,33

Экспериментальные данные относятся к аэрозольным частицам размером ≈0,2 мм при турбулентном механизме осаждения.

Поверхность с «шероховатостью». Как следует из анализа данных таблицы, интенсивность осаждения радиоактивных веществ на скошенную траву или газон примерно в два раз выше, чем интенсивность осаждения на сухую твердую поверхность. Для более высокой растительности интенсивность осаждения еще выше. Подобная разбежка в интенсивности осаждения объясняется тем, что покрывающая земную поверхность растительность может иметь различную удельную (на единице земной поверхности) поверхность осаждения и различную степень торможения несущего аэрозольные частицы воздушного потока. В точных моделях процессов осаждения развитую растительность можно моделировать пористой средой с различной степенью пористости и коэффициентом проницаемости.

Процесс осаждения радиоактивных веществ на характерные поверхности территории АЭС зависит также и от местных гидрометеорологических условий, а именно от влажности, атмосферных осадков, ветров, атмосферных явлений, температурной инверсии.

Климат района промплощадки АЭС умеренно континентальный с достаточно теплым и продолжительным летом и умеренно холодной зимой. Среднегодовая температура воздуха 5,4°С, абсолютный максимум – плюс 35°С, абсолютный минимум – минус 40°С.

Результаты исследования. Схема вычислительного эксперимента *по стандарту тестирования модели* представлена на рис. 2 [1]:

– высота здания кубической формы H = 60 м;

– ветер $U_0 = 7$ м/с на левой границе расчетной области. Направление ветра слава направо;

– центр куба расположен на расстоянии 3,5*H* от левого края;

источник приземный на расстоянии 0,25*H* за зданием.

Концентрация выбросов загрязняющих веществ измерялась на линиях L_3L_4 и на оси следа.



Рис. 2. Схема стандартной процедуры тестирования моделей (обозначения согласно текста)

Расчеты по данной схеме эксперимента с использованием ряда модельных продуктов представлены на рис. 3.

На рис. 4 (аналог рис. 3) представлены данные измерений поперек следа (с учетом наблюдаемого разброса значений – течение вихревое).

Расчеты выполнены с использованием разработанной модели динамики распространения выбросов аэрозольных частиц в аварийных ситуациях. Верификация модели производилась по данным ИБРАЭ РАН (Россия).

Проведенный сравнительный анализ различных модельных продуктов подтверждает достоверность разработанного программного модуля, на основании чего можно сделать вывод о возможности его использования для обоснования безопасности строящейся в Республике Беларусь АЭС. При этом следует отметить, что отличительной особенностью представленной в работе модели является учет не только динамических, но и тепловых параметров выбросов примесных частиц из технологических элементов АЭС, что может заметно повлиять на факел выброса, в особенности в аварийных ситуациях.



Рис. 3. Относительная концентрация выбросов загрязняющих веществ полиния *L*₄, приведенная к концентрации тестового источника (рис. 2): *1* – модель типа RANS Ливерморской лаборатории; *2* – диапазон измеренных значений концентрации (вихревое меандрирующее течение); *3* – модель типа LES Ливерморской лаборатории; *4* – FLUENT;

5 – расчеты ИБРАЭ РАН



Рис. 4. Концентрация выбросов загрязняющих веществ (расчеты по методике данной работы согласно схеме на рис. 3)

В рамках модельных вычислительных экспериментов были проведены тестовые расчеты по анализу динамики распространения радионуклидов в аварийных ситуациях с выбросом из вентиляционной трубы. Аварийный выброс представлял собой шлейф по ходу ветра.



Рис. 5. Распределение концентраций аэрозольных частиц в инфраструктуре АЭС (геометрические параметры согласно рис. 1): *a* – пространственное распределение концентраций в задаче на установление; *б* – проекция поля

концентраций на подстилающую поверхность (диапазон изменения концентраций от 8 · 10⁻⁴ до 0,5)

Расчеты проводились для характерного генплана АЭС и летних условий: температура окружающей среды составляла 20°С, максимальная скорость ветрового потока – 10 м/с. Скорость осаждения аэрозольных частиц в несущем потоке на высоте 10 м составляла 0,1 м/с, что соответствует частицам диаметром 30 мкм и плотностью 1000 кг/м³ [3]. В расчетах были выделены два основных механизма осаждения: гравитационное и диффузионное. Данные механизмы осаждения примесных веществ можно учесть в общей системе уравнения сохранения, при допущении наличия проницаемой подстилающей поверхности.

Результаты расчета пространственных полей концентраций и отложения примесных веществ на подстилающей поверхности на территории АЭС приведены на рис. 5. Из вида полей концентраций на рис. 5, в частности, следует, что учет тепловых характеристик выброса, т. е. температурной конвекции, дает более реальные профили концентраций. А именно наличие осаждений не только с подветренной, но и с противоположной стороны источника.

Иллюстрацией влияния термоконвекции, а также диспергированной капельной влаги из градирен на факел выброса примесных частиц из трубы промвентиляции может служить рис. 6.

На рис. 6 приведены результаты вычислительных экспериментов по определению максимальной концентрации аэрозолей на подстилающей поверхности при выбросе из вентиляционной трубы с учетом градирни при их различном расположении относительно ветрового потока. В рамках вычислительных экспериментов рассмотрены следующие ситуации: *ситуация* $N_2 1$ – выброс только из трубы промвентиляции высотой 100 м; *ситуация* $N_2 2$ – совместный выброс из трубы промвентиляции и «холодный» выброс капельной влаги из градирни высотой 170 м при ее расположении за (по ходу ветрового потока) системой промвентиляции; ситуация $N \ge 3$ – обратная по отношению к ситуации $N \ge 2$; ситуация $N \ge 4$ – ситуация $N \ge 2$ + «горячий» выброс из градирни; ситуация $N \ge 5$ – обратная по отношению к ситуации $N \ge 4$.





Концентрация аэрозолей в местах приповерхностного скопления радиоактивных аэрозолей составляет величину около 0,001–0,100% от концентрации в начальной точке выброса (на выходе из вентиляционной трубы). Вторичное загрязнение атмосферы от земной поверхности может происходить из-за повторного пылеобразования в воздухе и ветрового переноса выпавших радионуклидов.

Подъем радионуклидов с земной поверхности не зависит от их физико-химических свойств радионуклидов, а обусловлен лишь свойствами носителей активности – дисперсными частицами. Однако измерения показали [4], что коэффициенты ветрового подъема радиоактивных продуктов являются незначительными.

Заключение. В рамках среды разработки вычислительных программ COMSOL создан компьютерный модуль расчета процессов переноса и осаждения аэрозольных частиц на характерных поверхностях инфраструктуры АЭС.

Произведен анализ процесса осаждения аэрозольных частиц на различные типы поверхностей в аварийных ситуациях на территории площадки АЭС. Получено, что зона преимущественного осаждения радиоактивных аэрозолей зависит от свойств аэрозольных частиц, внешних метеоусловий, состояния приземной поверхности, инфраструктуры территории площадки АЭС, а также протекающих на ней тепловых потоков из градирни.

Литература

1. Лайтман Д. Л., Левитин И. Л. Формирование пароводяного облака в окрестности градирни и его влияние на интенсивность турбулентной диффузии // Труды гидрометеорологического института. Л.: ЛГМИ, 1977. Вып. 62. С. 54–64.

2. Pugliese, S. Jaeger, M. Occelli, R. Finite element modelling of plume dispersion in the lower part of the atmosphere // Air Pollution: Monitoring, Simulation and Control (ed. B. Caussade, H. Power, C.A. Brebbia) Comp. Mech. Pub. Southampton-Boston, 1996. P. 99–108.

3. Очистка промышленных газов от пыли / В.Н. Ужов [и др.]. М.: Химия, 1981. 392 с.

4. Романов Г. Н., Уханова В. А. Некоторые количественные характеристики непосредственного загрязнения надземной части растений глобальными радиоактивными выпадениями. М.: Атомиздат, 1969. 11 с.

Поступила 05.03.2014

УДК 536.2:519.6

А. А. Андрижиевский, доктор технических наук, профессор (БГТУ); А. Г. Лукашевич, кандидат технических наук (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси)

З**D** КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ РАЗВИТОЙ КОНТАКТНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТЕПЛООБМЕНА СЛОЖНОЙ КОНФИГУРАЦИИ

В рамках создания методов анализа теплотехнических параметров многослойных контактных поверхностей теплообмена представлен разработанный на основе программного пакета COMSOL Multiphysics 3D вычислительный шаблон применительно к реальной геометрии промышленного биметаллического многотрубного теплообменника. Практическое применение подобных модельных шаблонов позволяет повысить достоверность обобщения результатов испытаний теплообменных устройств и, соответственно, сократить время их внедрения на рынок энергетического оборудования.

The method for the description of transport processes on the basis of the base patterns multifunctional software packages. The proposed method of analysis of thermal parameters of multi-contact heat exchange surfaces is presented based on the developed software package COMSOL Multiphysics computational pattern in relation to the actual geometry of industrial heat-exchange surface of the bimetallic sample. The practical applications of these model templates to improve the reliability of test results generalize heat exchangers and, consequently, reduce the time of their introduction into the market of power equipment.

Введение. На рынке энергетического оборудования Республики Беларусь имеется широкий спектр теплообменных устройств, отличающихся как назначением, так и конфигурацией теплообменных поверхностей и способами их компоновки. Вместе с тем разнообразие форм поверхностей теплообмена требует индивидуальных стендовых испытаний (как производственных, так и аттестационных), что, безусловно, увеличивает их рыночную стоимость и сдерживает обновление модельного ряда.

Одним из способов сокращения производственных издержек и упрощения процедуры продвижения на рынок модельного ряда теплообменных устройств может быть разработка методов расчетного анализа их тепловых и гидродинамических характеристик с использованием образцов теплообменных поверхностей.

Подобные методы позволят значительно сократить весь производственный цикл от проектирования до внедрения на рынке энергетического оборудования Республики Беларусь.

Постановка задачи исследования и метод вычислительного анализа. В рамках данного исследования приняты процедура построения расчетных областей и метод решения базовых систем нестационарных многомерных уравнений сохранения на основе формализованных шаблонов программного пакета *COMSOL Multiphysics* и встроенного в данный пакет метода конечных элементов. При этом расчет турбулентной составляющей коэффициента кинематической вязкости выполняялся согласно *k-є* модели турбулентности в интерпретации *COMSOL Multiphysic.* Постановка задачи исследования и задание исходных данных выполнено для четырех расчетных подобластей:

 – область между оребренными трубами (механизм теплопереноса – конвекция, среда – воздух);

– внешняя труба с оребрением (механизм теплопереноса – теплопроводность, среда – алюминий);

 – контактная зона между внешней и внутренней трубой (термическое сопротивление);

– внутренняя труба (теплопроводность, сталь).

В качестве геометрического аналога расчетной области рассматривался промышленный образец биметаллической поверхности теплообмена с внешними интенсификаторами [1], который адаптировался к расчетной модели не только по геометрическим параметрам, но и по структуре контактирующих поверхностей.

Контактный неоднородный слой моделировался пористой структурой с заданными (в соответствии с электронным прототипом) характеристиками. При решении в рамках вычислительных экспериментов обратной задачи теплообмена использовались экспериментальные градиенты температур в области контакта сопряженных поверхностей теплообмена.

На рис. 1 представлены структура расчетной области и элемент графического интерфейса 3D модели биметаллического трубного пучка с внешним оребрением.

Результаты исследования. В данной работе представлены результаты верификации 3D модели анализа теплотехнических и аэродинамических характеристик развитой контактной поверхности теплообмена сложной конфигурации применительно к трубному пучку бимметалических труб с внешним оребрением.

При проведении вычислительных экспериментов рассматривались следующие механизмы переноса:

– теплоперенос посредством естественной конвекцией воздуха в модельном элементе шахматного трубного пучка при граничном условии 1-го рода на оси центральной трубы. Остальные трубы в расчетной области играли роль вытеснителей для соответствия профиля воздушного потока условиям течения в реальном теплообменнике. На их внешней поверхности ставилось условие тепловой изоляции с бесконечно большим термическим сопротивлением;

 теплоперенос посредством естественной конвекцией воздуха в описанном выше модельном элементе шахматного трубного пучка при задании условия симметрии температур внешних поверхностей трубных вытеснителей и центральной трубы;

 теплоперенос комбинированной (вынужденной и естественной) конвекцией воздуха в рассматриваемом модельном элементе шахматного трубного пучка при граничном условии 2-го рода на оси центральной трубы.



в

Рис. 1. 3D модель биметаллического трубного пучка:

a – трехмерная модель элемента трубного пучка; *б* – конечно-элементное разбиение расчетной области; *c* – элемент графического интерфейса специализированного вычислительного шаблона (геометрические характеристики расчетной области – 0,04×0,02×0,04 м)

Последний из указанных выше режимов соответствовал экспериментальному исследованию термического контактного сопротивления промышленного образца бимметалической трубы с внешним оребрением [1]. Результаты данной работы использованы при валидации расчетной модели в рамках решения обратной задачи теплообмена.

По результатам проведения комплекса вычислительных экспериментов выполнен анализ профилей давлений, скоростей и температур в различных сечениях расчетного шаблона, который выявил ряд особенностей протекания процессов теплопереноса в сопряженных областях сложной конфигурации.

Рис. 2, 3 иллюстрируют, соответственно, в графическом и диаграммном представлении линии тока и поля скоростей в условиях проведения данной серии вычислительных экспериментов.

На рис. 4, 5 представлены диаграммы распределения температур в различных сечениях пространственной расчетной области.





Рис. 2. Линии тока аэродинамического потока (геометрические характеристики расчетной области согласно рис. 1)



Рис. 3. Поля скоростей воздушного потока в различных сечениях расчетной области: *a* – профиль скоростей в центральном сечении; *б* – профиль скоростей во входной области (диапазон изменения скоростей от 0 до 2,2 м/с)



Рис. 4. Диаграммное представление распределения температур в различных сечениях расчетной области (свободный поток):

а – профиль температур в воздушном потоке в поперечном сечении; *б* – профиль температур в воздушном потоке в продольном сечении (диапазон изменения от 293 до 372 К)



Рис. 5. Профиль температур в зоне оребрения:



Как следует из рис. 4, продольный профиль температур в зоне оребрения по нижней образующей имеет более регулярный, чем соответствующий профиль температур по верхней образующей, характер. Это может быть объяснено, прежде всего, более стабильной, чем на выходе, аэродинамической ситуацией на входе в расчетный аналог элемента трубного пучка. Данная нестабильность связана с образованием вихревых структур и сносом их по потоку к выходу из расчетной обрасти.

С другой стороны, амплитуда изменения температур в массиве ребра и аэродинамическом потоке по нижней образующей выше, что связано с относительно низкой температурой воздушного потока на входе.

Кроме указанных выше характерных особенностей протекания процессов переноса в расчетном шаблоне, из рис. 5 следует, что в кормовой части труб образуются застойные зоны и, соответственно, в этой зоне происходит «провал» профиля температур. Это, в свою очередь, свидетельствует о меньшей тепловой интенсивности поверхности теплообмена в кормовой части труб.

Подтверждением этого вывода, в какой-то степени, может служить представленное на рис. 6 распределение тепловых потоков по расчетной области.

Заключение. В целом, по результатам верификации разработанного 3D вычислительного шаблона применительно к реальной геометрии промышленного биметаллического многотрубного теплообменника, можно сделать вывод о его физической непротиворечивости и согласовании результатов применения с опытными данными в рамках решения обратной задачи теплообмена.



Рис. 6. Распределение тепловых потоков по расчетной области (диапазон изменения от 2,3.10⁵ до 1,3.10⁷ Вт/м², скорость воздушного потока на входе – 6 м/с)

Практическое использование подобных вычислительных шаблонов позволит повысить достоверность интегральных методов обобщения результатов испытаний промышленных теплообменных устройств и тем самым сократить затраты и время их внедрения на рынок энергетического оборудования.

Литература

1. 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.

Поступила 05.03.2014

УДК 621.5:519.6

А. А. Андрижиевский, доктор технических наук, профессор (БГТУ); **А. Г. Трифонов**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

КОМПЬЮТЕРНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕПЛООБМЕННИКА-ОХЛАДИТЕЛЯ ТИПА «ТРУБА В ТРУБЕ»

В данной работе приводится описание результатов приложения современных вычислительных средств для анализа теплотехнических характеристик теплообменника типа «труба в трубе», в котором во внутренней трубе циркулируют хладоноситель – 50%-й водный раствор пропиленгликоля, а в кольцевом зазоре – охлаждаемая жидкость (вода). При этом на теплопередающих поверхностях труб могут присутствовать переменные, как по времени, так и по длине, слои отложений органического и неорганического происхождения. В данной статье рассматриваются только отложения на поверхностях, контактирующих с хладоносителем.

In the given work the description of results of the appendix of modern computing means for the analysis of thermo-technical characteristics of the heat exchanger of type "a pipe in a pipe" in which in an internal pipe circulate the cold carrie -50 %-s water solution of the propilenglicoly, and in a ring backlash – a cooled liquid (water) is resulted. Thus on heat-transmitting surfaces of pipes there can be variables, both on time, and on length, layers of adjournment of an organic and inorganic origin. In given article adjournment on the surfaces contacting with the cold carrie are considered only.

Введение. Теплообменники типа «труба в трубе» нашли широкое применение в различных отраслях промышленности и, в частности, в пищевой промышленности в качестве теплообменников-охладителей различного назначения. Это можно объяснить не только относительной простотой конструкции данных теплообменников, но и возможностью создания достаточно надежных алгоритмов регулирования их режимных параметров. Вместе с тем подобные алгоритмы должны учитывать динамику широкого спектра взаимосвязанных как тепловых, так и гидравлических характеристик поверхностей теплообмена и способствовать снижению энергетических затрат на эксплуатацию теплообменников.

В настоящее время при анализе теплопередающих характеристик теплообменников все чаще используются компьютерные методы. Примером такого подхода может служить работа [1], в которой приводится описание применения пакета Simulink совместно с системой MATLAB применительно к задачам моделирования и оптимизации тепло-массообменных процессов.

Постановка задачи исследования. В рамках данного исследования приняты процедура построения расчетных областей и метод решения нестационарных многомерных уравнений сохранения на основе формализованных шаблонов программного пакета *COMSOL Multiphysics* и встроенного в данный пакет метода конечных элементов.

В качестве объекта исследования на основе формализованных шаблонов программного пакета *COMSOL Multiphysics* выбран противоточный теплообменник типа «труба в трубе», в котором во внутренней трубе циркулируют хладоноситель – 50%-й водный раствор пропиленгликоля, а в кольцевом зазоре – охлаждаемая жидкость (вода) [2, 3]. При этом на теплопередающих поверхностях труб могут присутствовать переменные, как по времени, так и по длине, слои отложений органического и неорганического происхождения.

В данном модельном эксперименте приняты следующие допущения:

– отложения возникают только на поверхностях теплообменника в кольцевом зазоре, контактирующих с хладоносителем (50%-го водного раствора пропиленгликоля), они одинаковые как по толщине, так и по составу;

 на поверхности трубы с охлаждаемой жидкостью (водой) формирования отложений не происходит;

 – толщина отложений рассматривается в качестве параметра, изменяющегося во времени дискретно или линейно (квазистационарный режим) от 0 до 5 мм;

природа отложений рассматривается в 2 вариантах: биообрастания (теплопроводность – 0,6 Вт/мК); соли жесткости и продукты коррозии (теплопроводность – 1,2 Вт/мК).

Приведенные выше допущения позволяют рассматривать осесимметричную задачу на установление параметров теплообменника.

На рис. 1 приведен пример геометрического расчетного шаблона, составленного с учетом принятых допущений и геометрических характеристик теплообменника: внешний радиус внешней трубы – 28 мм; внешний радиус внутренней трубы – 12,5 мм; толщина трубы – 3 мм. Толщина отложений – 0, 1, 2, 3 и 4 мм.



Рис. 1. Геометрический расчетный шаблон теплообменника-охладителя: *a* – схема теплообменника с отложениями; *б* – конечно-элементное разбиение расчетной области

Результаты исследования. Вычислительный эксперимент выполнен в рамках формализованного расчетного шаблона программного пакета *COMSOL Multiphysics* на основе нестационарных уравнений сохранения с заданием соответствующих констант, коррелирующих коэффициентов, замыкающих соотношений, а также граничных и начальных условий.

Данная серия вычислительных экспериментов проведена при следующих параметрах: максимальные скорости рабочих тел для внутренней трубы и кольцевого зазора равны 0,1 м/с; температуры на входе хладоносителя и охлаждающей жидкости, соответственно, равны 353 и 293 К; выходное давление равно 10 350 Па.

Графическое представление результатов исследования иллюстрируется рис. 2–5 на примере серии вычислительных экспериментов для случая дискретного временного изменения толщины отложений.

На первом этапе исследований рассматривалась задача определения предельного расхода охлаждаемой воды из условия требуемого ее охлаждения на 4°С при заданных предельных значениях перепада давления по стороне хладоносителя и величины отложений, соответственно, равных 0,6 МПа и 4 мм. Данные ограничения связаны с предельно допустимыми энергетическими затратами на прокачку хлалагента.

Как показал данный вычислительный эксперимент, при указанных ограничениях предельный расход воды равен $\approx 0,012 \text{ м}^3/\text{ч}.$

На рис. 2 представлены профили динамических параметров теплообменника по стороне пропиленгликоля и градиент температур в сечении теплообменника за начальным участком при заданном охлаждении и расходе воды.

Как и следовало ожидать, с уменьшением величины отложений пропорционально снижается и термическое сопротивление теплопередающей стенки. Соответственно требуемый теплосъем обеспечивается при меньших расходах пропиленгликоля, что в свою очередь требует меньших перепадов давлений и мощностей на его прокачку.





3 – усредненный градиент температуры (∇T) в теплопередающей стенке

С другой стороны, характер кривой 3 на рис. 2 свидетельствует, что зависимость термического сопротивления и, соответственно тепловой эффективности теплообменника, от времени эксплуатации носит асимптотический характер с выходом на квазистационарный режим. Данные результаты позволяют сделать предварительный вывод о неэффективности интенсификации процесса теплообмена вне этой зоны и необходимости очистки поверхности теплообмена от отложений. Более детальные и обоснованные выводы можно будет сделать после рассмотрения динамики и профиля отложений и оптимизации теплогидравлических параметров теплообменника.

На рис. 3, 4 показаны поперечные профили температур в различных сечениях теплообменника. Характер данных профилей свидетельствует, во-первых, о наличии максимума термического сопротивления в центральной части теплообменника (в месте наибольших отложений) и, во-вторых, о резком его возрастании в области отложений ≈4 мм.

Одним из факторов, влияющих на эффективность процесса охлаждения в рассматриваемом теплообменнике, могут быть теплофизические свойства отложений и хладоносителя. Характер влияния этих параметров на эффективность охлаждения воды иллюстрируется рис. 5, на котором представлены профили температур теплоносителей со стороны охладителя и охлаждаемой среды и хладоносителя.



Рис. 3. Поперечные сечения температуры в теплообменнике на высоте 0,5 м для случая с отложениями размером: 1, 2, 3, 4 – 0, 1, 2, 4 мм



Рис. 4. Зависимость профилей температуры (диапазон изменения 274–278 К) по радиусу теплообменника (диапазон изменения 0–0,03 м) от толщины отложений (диапазон изменения 0–4 мм) для сечений на высоте 0,25 м (нижний профиль) и 0,75 м (верхний профиль)

Как следует из рис. 5, профиль температур по длине теплообменника со стороны охлаждаемой жидкости имеет вогнутый характер. С ростом термического сопротивления теплопередающей поверхности данный профиль стремится к линейному профилю, что, в свою очередь, свидетельствует о первоначально более эффективном использовании теплообменной поверхности, а в последующем – о ее нехватке.



Рис. 5. Профили температур теплоносителей со стороны охлаждаемой среды (кривые 1, 2, 3) и охладителя (кривые 1', 2', 3'):

1, *1*′ – базовый вариант с седиментами толщиной 1 мм (коэффициент теплопроводности седимента –

 1,2 Вт/(м · К), вязкость пропиленгликоля –
 0,015 мПа · с); 2, 2' – коэффициент теплопроводности седимента – 0,56 Вт/(м · К), вязкость пропиленгликоля –
 0,015 мПа · с); 3, 3' – коэффициент теплопроводности седимента – 0,56 Вт/(м · К), вязкость пропиленгликоля – 0,038 мПа · с

Данный вычислительный результат позво-

ляет предложить оптимальный энергосберегающий алгоритм регулирования термодинамических параметров теплообменника.

Заключение. Разработаны модели и компьютерные программы для расчета теплотехнических характеристик теплообменникаохладителя типа «труба в трубе» с учетом отложений на теплообменных поверхностях применительно к устройствам пищевой промышленности на основе пропиленгликоля.

1. Решение полной системы уравнений с учетом сохранения тепловой энергии на теплообменной поверхности позволило исключить из модели расчет коэффициентов теплоотдачи. Данный подход наиболее целесообразен при расчете теплообменников с существенно изменяющейся толщиной отложений.

2. В результате вычислительных экспериментов определено влияние отложений на теплотехнические характеристики теплообменного оборудования в пищевой промышленности при использовании пропиленгликоля в качестве охладителя.

3. Полученные результаты исследований могут быть использованы для оптимизации сроков проведения очистки оборудования на предприятиях, эксплуатирующих теплообменные аппараты и разработки оптимальных энергосберегающий алгоритмов регулирования их теплотехнических параметров.

Литература

1. Андрижиевский А. А. Веремеева О. Н., Трифонов А. Г. Использование программного пакета MATLAB для оптимизации теплообменника «труба в трубе» // Exponenta.pro. Математика в приложениях. 2004. № 1 (5).

2. Генель Л. С., Галкин М. Л. Микробиологическая безопасность систем охлаждения и кондиционирования воздуха // Холодильная техника. 2009. № 2. С. 3–7.

3. Галкин М. Л. Биообрастание как фактор снижения эффективности теплообмена. // Холодильная техника. 2011. № 5. С. 2–8.

Поступила 05.03.2014

УДК 621.926

П. Е. Вайтехович, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ); П. С. Гребенчук, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ); А. В. Таболич, заместитель директора Филиала «Центр-45» ОАО «НПО Центр»

МОДЕЛЬ ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИАЛА В РОТОРЕ-УСКОРИТЕЛЕ ЦЕНТРОБЕЖНО-УДАРНОЙ ДРОБИЛКИ

Проанализированы особенности использования измельчающих агрегатов производства НПО «Центр» и возможные подходы к их расчету. Разработано математическое описание движения одиночных частиц измельчаемого материала в роторе-ускорителе центробежно-ударной дробилки. Предложена математическая модель движения частиц вдоль криволинейной лопасти по вращающемуся плоскому диску, позволяющая определить траекторию движения частиц, величину и направление вектора полной скорости в любой точке на лопасти. Получены графические зависимости полной и относительной скоростей движения частиц вдоль лопатки, а также угла отрыва, определяющего направление полной скорости, от угловой скорости вращения ротора. Проанализировано изменение полной скорости частицы в зависимости от положения на роторе. Показано, что эффективно изменять направление вылета частиц из ротора можно только изменением его конструктивных параметров и параметров дробилки в целом.

The features of the use of grinding units produced by the SPU "Center" and possible approaches to their calculation are analyzed. The mathematical description of the motion of individual particles of the crushed material in the rotor accelerator centrifugal impact crusher is developed. The mathematical model of particle motion along a curved blade on a rotating flat disc, which allows to determine the trajectory of the particles, the magnitude and direction of the full speed at any point on the blade is requested. A graph of full speed and the relative velocity of the particles along the blade, as well as the separation angle, which determines the direction of full speed, the angular speed of the rotor are obtained. The change of the complete particle velocity depending on the position of the rotor is analyzed. It is shown that effectively change the direction of emission of particles from the rotor can only change its design parameters and parameters of crusher.

Введение. Измельчающие агрегаты НПО «Центр» широко используются как для помола, так и для дробления [1]. В данной работе речь пойдет об агрегатах для дробления материалов, у которых размер исходного продукта не превышает 80 мм.

Принцип действия центробежно-ударных измельчителей НПО «Центр» основан на разгоне частиц исходного материала до большой скорости в межлопаточном пространстве ротораускорителя с последующим ударом об отражательные элементы.

Характерной особенностью центробежноударных дробилок следует считать то, что материал подается в центр ротора в условиях падения с определенной высоты. Причем на поверхности ротора он соприкасается с коническим распределителем, после чего попадает в межлопастное пространство. Эти конструктивные и технологические особенности существенно влияют на параметры движения материала в ротореускорителе. Очевидно, что как при теоретических, так и при экспериментальных исследованиях придется отдельно рассматривать движение материала по конусу и в межлопаточном пространстве. Существенное влияние на методику исследования оказывает и размер частиц.

Из механики дисперсной среды известно [2], что массив из частиц размером менее 10 мм

считаются сыпучей средой, а большие частицы – кусковыми. Подобными подходами руководствуются и исследователи механики грунтов. Таким образом, для дробилок при загрузке материалов крупностью от 10 до 80 мм среду никак нельзя считать сыпучей. Расчет в этом случае можно вести как для одиночной частицы с учетом сил взаимодействия. Подобные задачи, но для других агрегатов [3], уже решались, в том числе авторами данной работы [4].

Основная часть. Важнейшей задачей аналитического исследования любого центробежноударного измельчителя является определение скорости и направления движения материала на выходе из ротора-ускорителя. От этих параметров зависит сила ударного разрушения. Естественно, что основное ускорение частицы получают в межлопаточном пространстве, но одновременно важным представляется и движение по конусу. Здесь они перераспределяются, приобретают начальное направление и импульс.

Предварительный анализ движения материала после соприкосновения с конусом показал, что с учетом сил скоростного давления, тяжести и инерционной силы нормальная реакция по всей его поверхности меньше нуля. Это означает, что куски материала сразу отскакивают от быстровращающегося конуса-распределителя. При этом реализуется косой удар. Зная начальную скорость свободно падающего тела и коэффициент восстановления, можно рассчитать величину и направление его движения после удара. Такой алгоритм был реализован нами для расчета скорости измельчаемого материала на входе в межлопастное пространство.

Рассмотрим движение куска материала в межлопастном пространстве ротора-ускорителя. В отличие от свободного движения по плоскому вращающемуся диску, здесь присутствуют лопасти, которые своим профилем ограничивают движение кусков. Поэтому следует учитывать силу трения как по диску, так и по лопасти. В конструкции НПО «Центр» на концах лопастей закреплены перегородки, благодаря которым дробимый материал задерживается на них. Таким образом, обеспечивается самофутеровка, то есть материал движется по слою материала, а не по металлу, и тем самым снижается ее износ.

С учетом вышеуказанного, запишем уравнение относительного движения частицы по криволинейной лопасти в векторном виде

$$m\vec{a}_{d} = \vec{F}_{1T} + \vec{F}_{2T} + \vec{F}_{e} + \vec{F}_{c} , \qquad (1)$$

где F_{1T} – сила трения частицы по диску ротора; F_{2T} – сила трения частицы по лопасти, или по материалу при самофутеровке; F_e – переносная сила инерции; F_c – сила Кориолиса.

Поскольку высота ротора в сравнении с диаметром невелика, примем, что движение происходит в одной плоскости и его можно представить в полярной системе координат 0*г* (рис. 1).



Рис. 1. Расчетная схема движения частицы по криволинейной лопасти

Специфика задачи заключается в том, что координаты r и φ жестко связаны профилем лопасти. Поэтому лучше записать уравнение для одной координаты r, а затем выразить φ и ее производные через r с помощью уравнения кривой, описывающего форму лопасти.

Таким образом, уравнение движения в проекции на ось *r* будет иметь вид

$$\frac{d^2r}{dt^2} - r(\frac{d\varphi}{dt})^2 = -f_1g\cos(\frac{\pi}{2} - \beta) - 2f_2\omega V_d\cos(\frac{\pi}{2} - \beta) + \omega^2 r + 2\omega V_d\cos\beta, \quad (2)$$

где ω – угловая скорость вращения ротора; f_1 и f_2 – коэффициенты трения соответственно по материалу диска и лопасти; V_d – относительная скорость движения частицы вдоль лопасти.

Выразив косинусы углов и относительную скорость через дифференциалы, получим

$$\frac{d^2r}{dt^2} - r\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 = -f_1g\frac{\frac{dr}{dt}}{\sqrt{\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \left(r\frac{d\varphi}{dt}\right)^2}} - 2f_2\omega\frac{dr}{dt} + \omega^2r + 2\omega r\frac{d\varphi}{dt}.$$
(3)

Разгонные лопасти мельниц НПО «Центр» выполнены в форме логарифмической спирали, которая задается уравнением $r = a^{\varphi}$ в полярной системе координат. Отсюда можем получить

$$\varphi = \log_a r; \quad \dot{\varphi} = \frac{\dot{r}}{r \cdot \ln a}.$$
 (4)

С учетом (4) уравнение (3) примет вид

$$\ddot{r} - \frac{\dot{r}^2}{r(\ln a)^2} = -f_1 g \frac{\dot{r}}{\sqrt{(\dot{r})^2 + (\frac{\dot{r}}{\ln a})^2}} - 2f_2 \omega \dot{r} + \omega^2 r + 2\omega \frac{\dot{r}}{\ln a}.$$
(5)

Уравнение (5) является расчетным. Это нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка и оно решается численными методами с помощью пакета MathCad. Начальные и граничные условия для решения данного уравнения определяются размерами ротора и привязаны к конкретному типоразмеру дробилки.

Решение уравнения (5) позволяет построить траекторию движения частицы по лопасти, определить все составляющие полной скорости частицы, ее направление и величину. Расчет проводился для дробилки одного размера с диаметром ротора по концам лопастей 520 мм. Угловая скорость вращения ротора изменялась в рабочем диапазоне: от 30 до 100 рад/с. Модель позволяла рассчитывать скорость частицы в любой точке ротора, определяемой текущим радиусом *r*. Нас интересовала прежде всего скорость в крайней точке ротора в момент схода частицы с лопасти, т. е. r = 0,52 м.

На рис. 2 показаны зависимости полной и относительной скоростей частицы при сходе с ротора от его угловой скорости, а на рис. 3 – зависимость угла отрыва (угла между касательной к ротору и полной скоростью частицы).



Рис. 2. Зависимость скорости вылета частиц от угловой скорости вращения ротора



Рис. 3. Зависимость угла отрыва частицы от угловой скорости ротора

Расчетные зависимости (рис. 2) показывают, что скорость частиц на выходе из ротора изменяется по линейному закону. Ее величина в исследуемом диапазоне может достигать 100 м/с.

Из анализа графика, представленного на рис. 3, видно, что угол отрыва с ростом угловой скорости изменяется незначительно, в пределах трех градусов. Это объясняется тем, что переносная и относительная скорости частицы изменяются пропорционально, а их отношение и, соответственно, угол отрыва остаются практически постоянными. Таким образом, эффективно изменять угол отрыва, а следовательно, и угол атаки (угол удара частицы об отражательную поверхность) можно лишь изменяя геометрию дробилки (форму лопастей ротора и отражательных элементов корпуса), что подтверждалось ранее [4].

На рис. 4 показаны зависимости относительной скорости частицы от ее текущего положения (вдоль лопасти) для трех разных угловых скоростей ротора.



Рис. 4. Зависимость относительной скорости частицы от текущего радиуса ротора *r*

Как видно из графика, относительная скорость частицы от центра ротора к периферии возрастает также линейно.

Заключение. Полученная модель может быть использована при проектировании и усовершенствовании центробежно-ударных дробилок любого типоразмера. Знание скорости и траектории частицы при вылете из ротораускорителя позволит оценить разрушающую способность ударного воздействия, правильно подобрать форму лопасти и рационально сориентировать ее по отношению к отражательной поверхности корпуса дробилки.

Литература

1. Таболич А. В. Центробежно-ударные мельницы для измельчения сырьевых материалов в производстве ячеистых бетонов // Строительный рынок. Вып. 5. 2008. С. 38–41.

2. Генералов М. Б. Механика твердых дисперсных сред в процессах химической технологии. Калуга: Н. Бочкарево, 2002. 592 с.

3. Товаров В. В., Оскаленко Г. Н. Исследование вылета частиц из лопастных роторов центробежных измельчающих машин // Труды ин-та Гипроцемент. Вып. XXIV. 1962. С. 64–91.

4. Левданский Э. И., Левданский А. Э., Гребенчук П. С. Влияние конструктивных и технологических параметров роторно-центробежной мельницы на эффективность измельчения материалов // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2006. Вып. XIV. С. 129–132.

Поступила 06.03.2014

УДК 621.926

А. С. Дорогокупец, магистр технических наук, заместитель главного механика (РУП «Белмедпрепараты»); В. С. Францкевич, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДИНАМИЧЕСКОГО СЕПАРАТОРА СРЕДНЕХОДНОЙ МЕЛЬНИЦЫ НА ЭНЕРГОЗАТРАТЫ

В процессе работы технологического оборудования, которое в качестве транспортирующего агента использует газовую среду, определяющее влияние на удельные энергозатраты оказывает аэродинамическое сопротивление аппарата. Для анализа аэродинамического сопротивления оборудования смоделирован помольный агрегат в комплексе с динамическим классификатором и проведены аналитические исследования в программном комплексе ANSYSCFX с построением графо-аналитических зависимостей.

In the process of technological equipment, which as a transporting agent uses a gaseous medium, a decisive influence on the specific energy consumption has a drag machine. For the analysis of drag equipment modeled grinding unit in conjunction with a dynamic classifier and analytical studies conducted in the software package ANSYSCFX with the construction of the graph-analytical relationships.

Введение. На предприятиях фармацевтической отрасли одной из стадий получения готового продукта является процесс измельчения материала: приготовление таблеточных масс, измельчение субстанций, полупродуктов и др.

Как правило, промышленные мельницы используются в комплексе с классифицирующими устройствами (классификаторами и сепараторами) [1, 2]. Это необходимо в связи с тем, что после измельчения в конечном продукте содержатся частицы, не всегда удовлетворяющие требованиям эффективного протекания последующих технологических процессов. Поэтому зачастую на предприятиях фармацевтической отрасли прибегают к повторному измельчению и проводят процесс до достижения необходимого гранулометрического состава продукта. Это может приводить к переизмельчению, что недопустимо, а также увеличению удельных энергозатрат.

В Республике Беларусь среднеходные мельницы стали внедряться в различных технологиях относительно недавно. Они характеризуются низкими удельными энергозатратами и высокой производительностью и применяются для сухого помола с организацией замкнутого цикла. Среднеходные мельницы широко используются в производстве цемента, извести, гипса, доломита и др. Анализ их работы показывает, что применение подобного рода оборудования в фармацевтической отрасли также экономически целесообразно.

Учитывая перспективность использования в промышленности Республики Беларусь, в том числе и на предприятиях фармацевтической отрасли, данного типа оборудования, объектом исследования выбран помольный агрегат с среднеходной валковой мельницей и воздушным классификатором. В качестве последнего использован динамический классификатор с ротором в виде усеченной конической корзины.

Целью работы является анализ влияния технологических параметров динамического сепаратора среднеходной валковой мельницы на энергозатраты.

Основная часть. Для проведения анализа влияния технологических параметров классификатора на энергетическую эффективность работы помольного агрегатабыло использовано компьютерное моделирование в программном комплексе ANSYSCFX. С целью реализации возможностей указанной программы в CAD приложении SolidWorks был смоделирован помольный агрегат с реальными геометрическими размерами (рис. 1) [3].

Внутренний диаметр корпуса мельницы – 350 мм, высота мельницы – 550 мм, количество валков – 2, средний диаметр валков – 160 мм, диаметр размольной тарелки – 300 мм, внутренний диаметр корпуса динамического сепаратора – 400 мм, высота – 305 мм, усредненный диаметр ротора – 315 мм, высота ротора – 270 мм.

Помольный агрегат состоит из пульта управления *l* (рис. 1) для контроля и регулирования процессом измельчения и классификации, опоры *2* на которой закреплен щит управления с частотными преобразователями, непосредственно среднеходной валковой мельницы *3*, динамического классификатора *4* (рис. 2). Для улавливания готового продукта служит рукавный пылеуловитель *5*.

Динамический классификатор представляет собой цилиндрический корпус *l* (рис. 2), внутри которого, расположена коническая корзина *5* с наклонными лопатками с увеличением диаметра по высоте классификатора, что позволяет равномерно конструктивно перекрыть выходное сечение классификатора.



Рис. 1. Помольный агрегат: *I* – пульт управления; *2* – опора; *3* – мельница; *4* – динамический классификатор; *5* – рукавный пылеуловитель, *6* – шнековый питатель

Ротор корзины вращается при помощи электродвигателя 3. Измельченный и прошедший классификацию продукт выносится газовым потоком из помольного агрегата.



Рис. 2. Динамический классификатор: *I* – корпус классификатора; *2* – крышка; *3*– корзина классификатора; *4* – смотровое окно; *5* – материальный патрубок

Помольный агрегат работает следующим образом (рис. 3): предварительно подготовленное исходное сырье подается в загрузочный бункер шнекового питателя и далее питателем на конус размольной тарелки, где равномерно распределяется по ней под действием центробежных сил, вызванных вращением тарелки. Затем материал попадает под размольные валки и разрушается за счет раздавливания и частично истирания. Транспортирующими агентами в помольном агрегате могут быть воздух (в некоторых случаях в смеси с инертным газом) или дымовые газы в случае организации сушки материала.

Измельченный и «провалившийся» материал увлекается воздушным закрученным потоком и по мере продвижения вертикально вверх вдоль помольного агрегата попадает в сепарационное пространство динамического классификатора, где в зависимости от требуемой дисперсности продукта с определенной скоростью вращается ротор корзины.



Рис. 3. Схема работы помольного агрегата

Отделившаяся фракция требуемого гранулометрического состава через материальный патрубок поступает в сборник готовой продукции, в качестве которого является рукавный пылеуловитель. Крупная фракция возвращается обратно на размольную тарелку на доизмельчение.

Как было указано ранее, для проведения анализа влияния технологических параметров на эффективность работы помольного агрегата из-за сложности исследуемого процесса было использовано компьютерное моделирование в программном комплексе ANSYSCFX.

В качестве исходных параметров для расчета задавались: частота вращения тарелки – 100 мин⁻¹, массовый расход газа на выходе – 0,2 кг/с (т. е. компоновка системы, обеспечивающая нахождение вентилятора после помольного агрегата).

Варьируемыми параметрами для определения влияния технологических параметров на энергозатраты работы помольного агрегата принимались скорость и направление вращения ротора сепарационного устройства. Направление вращения задавалось по ходу движения основного газового потока и в противоположную сторону. Его частота вращения изменялась ступенчато и была равна 300, 500 и 750 об/мин, что соответствовало линейной скорости по усредненному диаметру ротора 10, 16 и 25 м/с.

Результаты расчетов представлены в виде графических зависимостей распределения скоростей в сечении корзины сепаратора, проходящем по усредненому диаметру ротора корзины (рис. 3).

Принимая во внимание тот факт, что структура воздушного потока в сечении помольного агрегата не симметрична относительно центральной оси, т. е. скорости воздушного потока изменяются не равномерно и хаотично, что связано с нахождением внутри аппарата размольных элементов и материального патрубка, анализ скорости производился в четырех направлениях (рис. 4).



Рис. 4. Схема анализа воздушного потока

Анализ графических зависимостей показывает, что наиболее равномерное распределение скорости достигается при попутном вращении газового потока и корзины сепаратора, особенно со скоростью 10 и 16 м/с (рис. 5, зависимости 1 и 2). Причем по периферийной зоне лопаток скорость максимальна (до 12 м/с), что обеспечивает проникновение через лопасти ротора частиц большего размера. При скорости вращения 25 м/с в роторе увеличивается «вентиляторный» эффект и зона высоких скоростей смещается на внутренние кромки лопастей. В этом случае сепарируемые частицы будут иметь меньший размер.

При встречном вращении ротора поток воздуха по сечению распределяется крайне неравномерно. Скорость вращения 10 м/с в принципе обеспечивает такую радиальную составляющую, которая позволит частицам проникнуть в центральное сечение ротора, однако в зоне вблизи оси симметрии скорость газового потока резка снижается вплоть до нулевых значений.

В результате существует возможность накапливания частиц в осевой зоне ротора и их случайных выброс за счет ударного воздействия лопастей без четкой сепарации.

Это препятствует проходу частиц материала между лопастями. Высокоскоростные вихри появляются только непосредственно на тыльной стороне лопастей при огибании их газовым потоком.



Рис. 5. Графики распределения скоростей воздушного потока в сечении корзины сепаратора: *a* – попутное направление вращения; *б* – противоположное направление вращения; *l* – скорость вращения ротора корзины 10 м/с; *2* – 16 м/с; *3* – 25 м/с
Технологическое оборудование, в качестве материальных потоков которого используется воздушная либо другая газовая среда, характеризуется наличием аэродинамического сопротивления, по величине которого можно судить об удельных энергозатратах на процесс классификации, что в итоге определяет экономическую целесообразность тех либо иных производственных процессов.

Поэтому с использованием программного комплекса ANSYSCFX был проведен анализ аэродинамического сопротивления динамического воздушного классификатора при различных скоростях вращения ротора корзины. Сразу было отмечено, что при вращении корзины в направлении, противоположном вращению потока, происходит стремительное увеличение гидравлического сопротивления. Так, при линейной скорости ротора 25 м/с аэродинамическое сопротивление составляет около 2750,0 Па, что на 35% больше, чем при попутном направлении вращения, причем с увеличением скорости вращения ротора корзины эта разница значительно возрастает. При попутном направлении вращения ротора аэродинамическое сопротивление классификатора по мере увеличения частоты вращения повышается незначительно, а после достижения линейной скорости около 15 м/с начинает медленно уменьшаться, что связано с появлением «вентиляторного» эффекта на высоких скоростях вращения ротора.

Мощность, затрачиваемая на поддержание требуемой скорости газовой среды в сечении помольного агрегата, определяется по следующей формуле:

$$N = Q \cdot \Delta p$$
,

где Q – объемный расход воздуха, м³/с; Δp – аэродинамическое сопротивление помольного агрегата, Па.

Учитывая линейную зависимость мощности от сопротивления, графически энергозатраты от скорости вращения ротора корзины будут выглядеть аналогично изменению аэродинамического сопротивления классификатора (рис. 6).

Заключение. В результате проведенных аналитических исследований влияния технологических параметров (скорость вращения ротора корзины и направление вращения) динамического классификатора с ротором в виде корзины с отбойными лопатками, работающего в замкнутом цикле со среднеходной мельницей, можно сделать следующие выводы.



Рис. 6. Энергозатраты помольного агрегата: *1* – попутное направление вращения; *2* – противоположное направление вращения

1. Для снижения энергозатрат на продувку помольного агрегата и повышения эффективности работы динамического классификатора направление вращения ротора корзины должно совпадать с направлением вращения несущего газового потока, который поступает в мельницу тангенциально.

2. При оценке энергетических затрат на преодоление аэродинамических сил сопротивления важно учитывать реальные аэродинамические характеристики в сепарационном пространстве мельницы, которые возможно изучить путем компьютерного моделирования.

Литература

1. Ушаков С. Г., Зверев Н. И. Инерционная сепарация пыли. М.: Энергия, 1974. 168 с.

2. Барский М. Д. Фракционирование порошков. М.: Недра, 1980. 327 с.

3. Дорогокупец А. С., Вайтехович П. Е., Францкевич В. С. Влияние технологических параметров динамического классификатора на аэродинамику и эффективность классификации измельченного продукта в среднеходной мельнице // Вестник ПГУ. Сер. В, Промышленность. Прикладные науки. 2013. № 11. С. 44–51.

Поступила 06.03.2014

УДК 621.577

С. О. Филатов, аспирант (БГТУ); В. И. Володин, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИСТОЧНИКА ТЕПЛОТЫ ГРУНТА И ПОТРЕБИТЕЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛОНАСОСНОЙ СИСТЕМЫ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ

Методом численного моделирования исследуется теплонасосная система теплоснабжения на основе использования теплоты грунта. Переменными являются параметры, характеризующие источник и потребитель теплоты: средняя температура грунта, площадь и излучательные свойства поверхности отопительных панелей, температура воздуха отапливаемых помещений. Получено, что максимальная энергетическая эффективность системы достигается при использовании низкотемпературной напольной системы отопления.

Features of heat supply system based on ground heat using are analyzed by numerical simulation. Variable parameters of heat source and heat consumer are average soil temperature, surface area and emissivity factor of floor heating panels, internal room air temperature. Maximal energy efficiency reaches by using of low temperature floor heating system.

Введение. Одним из современных направлений возобновляемой энергетики считается утилизация низкопотенциальной теплоты грунта с использованием тепловых насосов (TH). Основными элементами таких систем теплоснабжения являются взаимосвязанные контуры грунтовых теплообменников, теплового насоса и потребителя теплоты, которые определяют работу всей системы в целом. Взаимная зависимость параметров элементов такой системы требует при проектировании и оценке эффективности использовать комплексные численные модели, что успешно применяется при анализе аналогичных систем: холодильных машин [1], ТН для утилизации теплоты вентиляционных выбросов [2], ТН с горизонтальными грунтовыми теплообменниками [3].

В настоящей работе на основе расширенной численной модели работ [4–6], которая дополняется уравнениями для потребителя тепла, проводится анализ влияния особенностей работы системы теплоснабжения с использованием теплоты грунта. В качестве объекта теплопотребления рассматривается система отопления здания.

Объект исследования. Исследуется система, состоящая из контура ТН, нескольких вертикальных грунтовых теплообменников (ВГТО) и панельной напольной системы отопления (рис. 1). Количество ВГТО составляет 5, их длина – 60 м, диаметр скважин – 200 мм, тип ВГТО – с двумя U-образными трубами 32×3 мм из полиэтилена, диагональное расстояние между трубами – 150 мм. Теплопроводность труб ВГТО принята равной 0,38 Вт/(м · K); теплопроводность заполнителя скважины – 2,3 Вт/(м · K). Расход теплоносителя контура грунтовых теплообменников равен 0,8 кг/с. Теплоноситель контура циркуляции ВГТО – 12,2%-й водный раствор этиленгликоля.



Рис. 1. Принципиальная схема системы теплоснабжения на основе утилизации низкопотенциальной теплоты грунта: *1* – потребитель тепловой энергии (панельное отопление); 2, 7 – циркуляционные насосы;
3 – конденсатор; 4 – терморегулирующий вентиль; 5 – компрессор; 6 – испаритель; 8 – ВГТО

Испаритель и конденсатор теплового насоса представляют кожухотрубные теплообменники с сегментными перегородками с кипением в U-образных стальных трубах, с разбивкой труб по вершинам правильных треугольников. Количество труб составляет 40, длина труб конденсатора составляет 4 м, испарителя – 2 м. В конденсаторе используются трубы типоразмера 9×1 мм, в испарителе – 10×1 мм.

В качестве хладагента используется R134a.

В ТН применяется компрессор Bitzer 4FES с объемом, описываемым поршнями в единицу времени, 22,72 м³/с.

Потребность в теплоте на отопление жилого здания определяется его удельной отопительной характеристикой q_0 и разностью температур наружного воздуха $t_{\rm HB}$ и воздуха отапливаемого помещения $t_{\rm BH}$:

$$Q = q_0 F \left(t_{\rm BH} - t_{\rm HB} \right), \tag{1}$$

где F – отапливаемая площадь, м².

Метод анализа. Для численного анализа параметров системы теплоснабжения на основе использования низкопотенциальной теплоты грунта применяется усовершенствованная численная модель грунтового теплового насоса, представленная ранее в работах [4–6] и отличающаяся от аналогов возможностью совместного анализа тепло- и массообменных процессов в основных ее контурах: грунтовых теплообменников, теплового насоса и потребителя теплоты.

При учете параметров потребителя теплоты считается, что теплопередача в напольных панелях лимитируется лучисто-конвективным теплообменом на поверхности. В этом случае поток теплоты, передаваемый воздуху помещения, равен:

$$Q = \alpha_{\rm nk} F_{\rm on} \left(t_{\rm on} - t_{\rm Bn} \right), \tag{2}$$

где $\alpha_{n\kappa} = \alpha_{\kappa} + \alpha_n - лучисто-конвективный коэф$ $фициент теплоотдачи, Вт/(м² · K); <math>\alpha_{\kappa}$ – свободноконвективная составляющая, Вт/(м² · K); α_n – лучистая составляющая, Вт/(м² · K); F_{on} – площадь поверхности отопительных панелей ($F_{on} \le F$), м²; t_{on} – температура поверхности отопительных панелей, °С.

Здесь составляющая α_к определяется по формуле В. С. Жуковского для свободной конвекции на горизонтальной поверхности [7]:

$$\alpha_{\rm k} = 2, 2(t_{\rm off} - t_{\rm BH})^{0,25}.$$
 (3)

Составляющая α_л определяется по формуле

$$\alpha_{\pi} = \varepsilon \sigma_0 \frac{T_{on}^4 - T_{B\Pi}^4}{T_{on} - T_{B\Pi}},$$
(4)

где є – степень черноты поверхности отопительных панелей; σ_0 – постоянная Стефана-Больцмана, Вт/(м² · K⁴); T_{on} – температура поверхности отопительных панелей, К; $T_{вп}$ – температура воздуха отапливаемого помещения, К.

Характеристика системы. В настоящем исследовании в качестве номинального выбран режим работы системы, соответствующий следующим параметрам:

• температура наружного воздуха $t_{\rm HB} = -24^{\circ}{\rm C}$ (средняя температура наиболее холодной пятидневки для г. Минска [8]);

• температура воздуха помещений $t_{\text{вп}} = 18^{\circ}\text{C}$ (согласно [9] для жилых и административных зданий);

• удельная отопительная характеристика здания $q_0 = 0,654$ Вт/(м² · K) [9];

• отапливаемая площадь $F = 450 \text{ м}^2$;

• средняя температура грунта $t_r = 5^{\circ}$ С (принимается меньше температуры грунта 6–8°С в начале эксплуатации системы и соответствует последующему квазистационарному состоянию системы);

• степень черноты ε поверхности отопительных панелей принимается равной 0,4.

В соответствии с санитарно-гигиеническими требованиями задается условие по температуре поверхности отопительных панелей (пола) $t_{on} \le 24^{\circ}$ C [10].

Для принятых условий теплопотребление здания согласно формуле (1) составляет 12,36 кВт и соответствует теплопроизводительности теплового насоса $Q_{\rm k}$ на номинальном режиме. Такой тепловой поток обеспечивается напольными отопительными панелями площадью Fon = = 380 м². При этом t_{on} = 23,7°С и соответствует нормативу. Тепловой поток испарителя Q_{μ} , а соответственно и ВГТО, равен 9,44 кВт. Энергетическая эффективность ТН определяется коэффициентом трансформации ф, который в этом случае составляет 4,2. Высокое значение ф свидетельствует об эффективности такого способа производства тепловой энергии. Тем не менее в течение эксплуатации такой системы теплоснабжения температура грунта t_{Γ} меняется, что влияет на основные параметры работы ТН. Практический интерес также представляет оценка влияния на параметры системы характеристик потребителя теплоты: площади поверхности отопительных панелей Fon, степени ее черноты є, температуры воздуха отапливаемых помещений *t*_{вп}.

Далее представлены результаты численного анализа влияния названных характеристик на основные параметры работы системы: теплопроизводительность Q_{κ} , коэффициент трансформации φ , тепловой поток ВГТО Q_{μ} , температуру поверхности отопительных панелей t_{on} .

Влияние температуры грунта. Температура грунта t_г в начале работы TH с ВГТО близка к средней годовой температуре поверхности земли рассматриваемой местности (6-8°С для Республики Беларусь [11]), о чем свидетельствует практика проектирования ВГТО [12] и многолетние наблюдения [13]. В течение отопительного периода t_{Γ} будет снижаться из-за охлаждения, обусловленного работой ТН. В качестве нижней границы t_г здесь принимается 0°С, при которой начинается замерзание грунтовой влаги и соответствующие нежелательные деформации прилегающего грунта и элементов ВГТО.

С использованием численного моделирования анализируется изменение параметров системы теплоснабжения при изменении температуры грунта в диапазоне 0–8°С.

На рис. 2 показано изменение Q_{κ} и Q_{μ} в зависимости от t_{r} . Видно, что при увеличении t_{r} с 5 до 8°С происходит рост Q_{κ} на 10,4% (увеличение на 1,3 кВт) и Q_{μ} на 12,3% (увеличение на 1,2 кВт) по сравнению с номинальными значениями. Снижение температуры грунта с 5 до 1°С приводит к падению Q_{κ} на 16,3% (уменьшение на 2,0 кВт) и Q_{μ} на 18,6% (уменьшение на 1,8 кВт).





На рис. 3 показано изменение φ в зависимости от $t_{\rm r}$. Видно, что при увеличении $t_{\rm r}$ с 5 до 8°С происходит рост φ с 4,2 до 4,4, что составляет 4,8% по сравнению с номинальным значением. Снижение температуры грунта с 5 до 1°С приводит к падению φ на 9,7%.

На рис. 4 показано изменение t_{on} в зависимости от t_r . Видно, что в основном диапазоне изменения $t_r = 0-6,8$ °С температура пола t_{on} не превышает максимально допустимую температуру 24°С. В диапазоне $t_r = 6,8-8,0$ °С температура t_{on} превышает допустимую, что связано с ростом теплопроизводительности.



Рис. 3. Изменение φ в зависимости от t_r : \circ – номинальный режим



Рис. 4. Изменение *t*_{оп} в зависимости от *t*_г: ○ – номинальный режим; ● – максимально допустимая *t*_{оп}

Влияние площади поверхности отопительных панелей. Преимуществом используемой в базовом варианте рассматриваемой системы с панельной напольной системой отопления является низкая температура теплоносителя, что достигается благодаря развитой поверхности теплообмена. Низкая температура теплоносителя способствует росту Q_{κ} и φ за счет устанавливающегося в этом случае низкого давления в конденсаторе и соответственно низкой степени сжатия хладагента в цикле теплового насоса.

Тем не менее к недостаткам напольного отопления можно отнести повышенные затраты на монтажные работы, материалоемкость, необходимость тепловой изоляции, наличие свободной поверхности пола, не занятой мебелью или оборудованием. Эти факторы привели к тому, что широкого распространения напольные системы в нашей стране не получили в отличие от высокотемпературных систем с небольшой площадью теплоотдающей поверхности. Интерес представляет количественная оценка параметров системы отопления на основе использования теплоты грунта при низких значениях площади теплоотдающей поверхности F_{on} . С использованием численного моделирования анализируется изменение параметров исследуемой системы теплоснабжения при существенном уменьшении F_{on} до 20 м².

На рис. 5 представлено изменение Q_{κ} и Q_{μ} при различных F_{on} . Видно, что со снижением F_{on} происходит падение Q_{κ} и Q_{μ} . Минимальное значение Q_{κ} расматриваемого диапазона F_{on} ниже номинального значения на 35% (уменьшение на 4,42 кВт). Минимальное Q_{μ} ниже номинального значения на 49% (уменьшение на 4,57 кВт).



Рис. 5. Изменение Q_{κ} (кривая *l*) и Q_{μ} (кривая *2*) в зависимости от $F_{\text{оп}}$: \circ – номинальный режим

Как видно из рис. 6, допустимый температурный режим поверхности пола имеет узкий диапазон. С уменьшением F_{on} происходит рост t_{on} , причем максимальное ее значение достигает 64°С на нижней границе $F_{on} = 20 \text{ m}^2$. Такие высокие температуры недопустимы для напольного панельного отопления, в этом случае такая система уже может рассматриваться как высокотемпературная и должна предусматривать другие отопительные приборы, в частности радиаторы или конвекторы, то есть широко распространенные в большинстве зданий, эксплуатируемых в Республике Беларусь.

В то же время использование TH совместно с отопительными приборами малой площади поверхности будет связано с низкой энергетической эффективностью таких систем, о чем свидетельствуют данные рис. 7, откуда следует, что уменьшение F_{on} приводит к падению φ с номинального значения 4,3 при $F_{on} = 380 \text{ м}^2$ до весьма низкого 2,7 при $F_{on} = 20 \text{ м}^2$ (снижение на 37%).

Следовательно, можно сделать заключение, что для создания энергетически эффективной системы теплонасосного теплоснабжения на основе использования низкопотенциальной теплоты грута следует предусматривать никзотемпературное отопление, например напольное панельное отпление. В построенных зданиях это может достигаться модернизацией существующей системы.







Рис. 7. Изменение φ в зависимости от F_{on} : \circ – номинальный режим

Влияние степени черноты теплоотдающей поверхности. Лучисто-конвективный коэффициент теплоотдачи $\alpha_{n\kappa}$ на поверхности отопительных панелей определяется, в том числе, лучистой составляющей α_n . Следовательно, параметры системы будут зависеть и от степени черноты поверхности отопительных панелей ε .

На рис. 8 представлено изменение Q_{κ} и Q_{μ} в зависимости от є. Видно, что максимальное значение $Q_{\kappa} = 12,57$ кВт при $\varepsilon = 0,99$ больше номинального на 1,7% (на 0,21 кВт), минимальное значение $Q_{\kappa} = 12,09$ кВт при $\varepsilon = 0,01$ меньше номинального на 2,2% (на 0,27 кВт); максимальное значение $Q_{\mu} = 9,66$ кВт при $\varepsilon = 0,99$ больше номинального на 2,3% (на 0,22 кВт), минимальное значение $Q_{\rm H} = 9,14$ кВт при $\varepsilon = 0,01$ меньше номинального на 3,2% (на 0,30 кВт).



Рис. 8. Изменение Q_{κ} (кривая *1*) и Q_{μ} (кривая *2*) в зависимости от є: \circ – номинальный режим

На рис. 9 представлено изменение φ в зависимости от ε . Видно, что максимальное значение $\varphi = 4,32$ при $\varepsilon = 0,99$ больше номинального на 2,9% (на 0,12), минимальное значение $\varphi =$ = 12,09 кВт при $\varepsilon = 0,01$ меньше номинального на 3,3% (на 0,14).



На рис. 10 представлено изменение t_{on} в зависимости от є. Видно, что в этом случае с увеличением є происходит падение t_{on} , которая изменяется в диапазоне 21,8–26,4°С. Причем при значениях $\varepsilon = 0,01-0,32$ температура поверхности превышала принятые допустимые 24°С.

На рис. 11 показано влияние ε на $\alpha_{\pi\kappa}$, который закономерно увеличивается с ростом ε .

Таким образом, видно, что є существенного влияния на Q_{κ} , Q_{μ} и φ не оказывают. Установлено существенное влияние є на t_{on} , уменьшение которой с ростом є объясняется соответствующим увеличением $\alpha_{n\kappa}$, который изменялся в диапазоне 3,8–8,8 Вт/(м² · K).

Влияние температуры воздуха помещений. В зависимости от назначения и режима эксплуатации здания температура воздуха помещений *t*_{вп} также может изменяться. Согласно [9] для жилых, административных и бытовых зданий расчетная температура воздуха помещений $t_{вп}$ составляет 18°C, для дошкольных и детских лечебных учреждений $t_{вп} = 21$ °C. В случае использования дежурных режимов отопления $t_{вп}$ может быть снижена до 16°C. Также известно, что $t_{вп}$ помещений сельскохозяйственного назначения изменяется в весьма широком диапазоне от 0 до 22°C [10].



Рис. 10. Изменение *t*_{оп} в зависимости от є: ○ – номинальный режим; ● – максимально допустимая *t*_{оп}



Рис. 11. Изменение α_{лк} в зависимости от ε: – номинальный режим

В настоящей работе устанавливается зависимость основных параметров работы системы от $t_{\text{вп}}$, изменяющейся в диапазоне от 0 до 21°C.

На рис. 12 представлено изменение Q_{κ} и Q_{μ} в зависимости от $t_{вп}$. Увеличение $t_{вп}$ от 0 до 21°С приводит к снижению Q_{κ} и Q_{μ} . При рассматриваемых температурах Q_{κ} изменяется в диапазоне от 13,97 до 12,13 кВт, а Q_{μ} от 11,39 до 9,12 кВт.



Рис. 12. Изменение Q_{κ} (кривая *1*) и Q_{μ} (кривая *2*) в зависимости от $t_{B\Pi}$: \circ – номинальный режим; « \Box » – при $t_{B\Pi} = 21$ °C, « Δ » – при $t_{B\Pi} = 16$ °C

Увеличение $t_{вп}$ приводит к росту температуры отопительных панелей (рис. 13), что в свою очередь сказывается на температуре конденсации рабочего вещества теплового насоса, причиной чего является снижение его теплопроизводительности Q_{κ} .



Рис. 13. Изменение t_{on} в зависимости от t_{Bn} : \circ – номинальный режим; « \Box » – при $t_{Bn} = 21$ °C, « Δ » – при $t_{Bn} = 16$ °C; • – максимально допустимая t_{on}

При $t_{BII} = 21^{\circ}$ С теплопроизводительность Q_{κ} ниже номинальной на на 2,1% (снижение на 0,26 кВт), при $t_{BII} = 16^{\circ}$ С – выше на 1,5% (рост на 0,19 кВт). Максимальное значение Q_{κ} соответствовало минимальному значению $t_{BII} = 0^{\circ}$ С из рассматриваемого диапазона и было выше номинального на 12,8% (рост на 1,6 кВт).

При $t_{B\Pi} = 21^{\circ}$ С тепловой поток ВГТО Q_{μ} ниже номинального на 3,3% (снижение на 0,31 кВт), при $t_{B\Pi} = 16^{\circ}$ С – выше на 2,7% (рост на 0,25 кВт). Максимальное значение $Q_{\rm H}$ соответствовало минимальному значению $t_{\rm BH} = 0^{\circ}$ С из рассматриваемого диапазона и было выше номинального на 20,8% (рост на 1,96 кВт).

На рис. 14 представлено изменение φ в зависимости от t_{BI} . Увеличение t_{BII} приводит к снижению φ . При рассматриваемых температурах φ изменяется в диапазоне от 4,06 до 5,38.



Рис. 14. Изменение φ в зависимости от *t*_{вп}: ○ – номинальный режим; «□» – при *t*_{вп} = 21°С; «Δ» – при *t*_{вп} = 16°С

При $t_{B\Pi} = 21^{\circ}$ С коэффициент трансформации ϕ ниже номинального на 3,3% (снижение на 0,14), при $t_{B\Pi} = 16^{\circ}$ С – выше на 2,6% (рост на 0,11). Максимальное значение ϕ соответствует минимальному значению $t_{B\Pi} = 0^{\circ}$ С из рассматриваемого диапазона и выше номинального на 28,0% (рост на 1,18).

Полученные расчетные данные показывают, что для систем теплоснабжения на основе использования низкопотенциальной теплоты грунта будут характерны высокие коэффициенты трансформации ТН в случае использования для отопления помещений с пониженной температурой воздуха помещений.

Заключение. Полученные данные показывают, что рассмотренные параметры источника (температура грунта) и потребителя теплоты (площадь и степень черноты поверхности отопительных панелей, температура воздуха отапливаемых помещений) оказывают значительное влияние на характеристики системы теплоснабжения на основе использования низкопотенциальной теплоты грунта.

Переход от низкотемпературной теплонасосной системы отопления к стандартной с температурой 64°С приводит к существенному снижению ее энергетической эффективности, когда коэффициент преобразования теплового насоса снижается с 4,2 до 2,7 в области изменения определяющих параметров.

Полученные данные численного анализа показывают также необходимость учета влияния температуры грунта и воздуха помещения, излучательных свойств отопительных панелей на эффективность теплонасосной системы теплоснабжения с использованием теплоты грунта.

Литература

1. Володин В. И. Комплексный подход к расчету параметров компрессионной холодильной машины // Холодильная техника. 1998. № 2. С. 8–10.

2. Здитовецкая С. В., Володин В. И. Утилизация теплоты в системе приточно-вытяжной вентиляции с использованием теплового насоса // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. 2009. Вып. XVII. С. 171–173.

3. Тарасова В. А., Харлампиди Д. Х., Шерстюк А. В. Моделирование тепловых режимов совместной работы грунтового теплообменника и теплонасосной установки // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2011. Т. 53, № 5/8. С. 34–40.

4. Филатов С. О. Численное моделирование и анализ энергетических параметров теплового насоса с многотрубными вертикальными грунтовыми теплообменниками // Экология и промышленность. 2013. № 3. С. 61–66.

5. Филатов С. О. Влияние параметров энергетических свай на работу теплового насоса системы теплоснабжения здания // Будівельні конструкції: Міжвідомчий науково-технічний збірник наукових праць. 2013. Вип. 77. С. 131–135.

6. 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.

7. Кирпичев М. В., Михеев М. А., Эйгенсон Л. С. Теплопередача. М.: Государственное энергетическое издательство, 1940. 292 с.

8. Строительная климатология: СНБ 2.04.02-2000. Введ. 01.07.01. Минск: Стройтехнорм, 2001. 37 с.

9. Строительная теплотехника. Строительные нормы проектирования: ТКП 45-2.04-43-2006. Введ. 01.07.07. Минск: Стройтехнорм, 2007. 40 с.

10. Андреевский А. К. Отопление / под ред. М. И. Курпана. Минск: Выш. школа, 1982. 364 с.

11. Справочник по климату СССР / Глав. упр. гидрометеорол. службы при Совете Министров СССР, Упр. гидрометеорол. службы БССР, Минская гидрометеорол. обсерватория. 1965. Вып. 7: Белорусская СССР. Ч. 2: Температура воздуха и почвы. 246 с.

12. Huber A., Schuler O. Berechnungsmodul für Erdwärmesonden. Zürich: Bundesamt für Energiewirtschaft, 1997. 74 p.

13. Kasuda T., Archenbach R. Earth temperature and thermal diffusivity at selected stations in the United States // ASHRAE Transactions. 1965. Vol. 71, No. 1. P. 61–75.

Поступила 21.02.2014

УДК 66.021.3

Д. И. Мисюля, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ); С. К. Протасов, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕГУЛЯРНОЙ НАСАДКИ ДЛЯ МАССООБМЕННЫХ АППАРАТОВ

В статье представлена новая конструкция регулярной насадки для колонных массообменных аппаратов. Приведены результаты экспериментальных исследований гидравлического сопротивления и эффективности разработанной регулярной насадки. Дан сравнительный анализ по основным характеристикам разработанной и существующих регулярных насадок. Применение данной насадки обеспечит достаточно высокую эффективность массообмена (до 96% при десорбции CO₂) при гидравлическом сопротивлении одного метра насадки, не превышающем 180 Па.

The article presents a new design of the regular packing for mass-transfer towers. The results of experimental research of pressure drop and efficiency of the developed regular packing are showed. The comparative analysis according to the main characteristics of the developed and existing regular packings is given. Application of this packing will provide rather high efficiency of mass-transfer (until 96% at desorption CO_2) at the pressure drop of the one-meter packing not exceeding 180 Pa.

Введение. В химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности основным видом технологического оборудования, используемого на предприятиях данных отраслей, являются колонные аппараты, оборудованные контактными массообменными устройствами различных типов и конструкций и предназначенные для осуществления конкретных технологических процессов, связанных с переносом компонентов перерабатываемых потоков между фазами, контактирующими в ходе реализуемого массообменного процесса.

Основными функциональными элементами колонного аппарата являются контактные устройства, правильный выбор числа и конструкции которых при проектировании массообменного аппарата гарантирует эффективность и надежность его эксплуатации в реальных промышленных условиях [1].

Насадочные колонны находят широкое применение при проведении процессов абсорбции (хемосорбции), ректификации, жидкостной экстракции, охлаждения газов и жидкостей, а также и газосепарации. К достоинствам насадочных колонн можно отнести высокую эффективность и широкий интервал устойчивой работы, сравнительно невысокую стоимость и простоту конструкций, небольшое гидравлическое сопротивление, что особенно важно для работы вакуумных колонн в нефтепереработке [2].

Насадочные аппараты представляют собой цилиндрические вертикальные колонны, заполненные насадочными телами (насадкой). По существующей классификации их можно отнести либо к регулярной (правильно уложенной), либо к нерегулярной (засыпанной навалом). Насадка должна обладать большой удельной поверхностью, большим свободным объемом и низким гидравлическим сопротивлением. В настоящее время все более широкое применение получают регулярные насадки, эффективность которых практически не изменяется в зависимости от диаметра аппарата за счет правильной организации гидродинамического режима.

Широкое использование регулярных насадок в процессах ректификации в мировой практике и значительный объем исследований в этой области подтверждают, что колонны с данными насадками являются одним из наиболее перспективных направлений развития массообменной аппаратуры. Диаметр колонн с регулярной насадкой в 1,4–1,8 раз, а высота в 1,5–2 раза меньше, чем у большинства тарельчатых колонн [3].

Основная часть. На основании обзора и анализа существующих регулярных структурированных насадок для колонных массообменных аппаратов на кафедре машин и аппаратов химических и силикатных производств Белорусского государственного технологического университета разработана и исследована новая регулярная насадка, представленная на рис. 1.

Регулярная насадка, устанавливаемая в корпусе аппарата *I*, состоит из концентрических цилиндров *2*, на наружной поверхности которых установлены зигзагообразные ленты *3*, а внутри наименьших цилиндров радиально установлены вертикальные перегородки *4*. Наружный диаметр насадки соответствует внутреннему диаметру корпуса аппарата.

Регулярная насадка работает следующим образом. Равномерно распределенный по сечению корпуса аппарата *1* газ поступает в каналы, образованные концентрическими цилиндрами 2, вертикальными зигзагообразными лентами 3, вертикальными перегородками 4 и корпусом аппарата *1*, и поднимается вверх, взаимодействуя со стекающей по всей поверхности насадки и внутренней поверхности корпуса аппарата

в виде пленки жидкостью, равномерно распределенной по сечению корпуса аппарата *1*.

Данная конструкция регулярной насадки обеспечивает равномерное распределение газового потока по всему сечению аппарата, что исключает образование застойных зон и увеличивает поверхность контакта фаз. Более равномерное распределение потока газа по рабочему сечению аппарата приводит к снижению скорости газа в каналах, а значит, и гидравлического сопротивления насадки.

Целью работы являлось определение гидравлического сопротивления и эффективности данной насадки.

Экспериментальные исследования разработанной насадки проводились при десорбции двуокиси углерода (CO₂) из предварительно насыщенного водного раствора путем продувки его воздухом. Схема экспериментальной установки приведена в работе [4].

Внутренний диаметр колонны был равен $d_{\rm BH} = 144$ мм, а высота насадки $h_{\rm H} = 300$ мм.

Производительность по газу (воздуху), или *F*-фактор газа, (м/с)·(кг/м³)^{-0,5}, определялась по уравнению [5]

$$F = w \rho^{-0.5}$$

где w – средняя скорость газа (воздуха), рассчитанная на свободное сечение колонны, м/с; ρ – плотность газа (воздуха), кг/м³.

Средняя скорость воздуха в колонне *w*, м/с, определялась по уравнению

$$w = 4V / \pi d_{\rm BH}^{2}$$
,

где V – объемный расход воздуха, м³/с.

Плотность орошения q, $m^3/(m^2 \cdot u)$, рассчитывалась по формуле

$$q = 4Q/\pi d_{\scriptscriptstyle \mathrm{BH}}^{-2}$$

где Q – объемный расход воды, м³/ч.

Величина гидравлического сопротивления насадки определялась по разности статических давление под и над ней.

Эффективность взаимодействия фаз оценивалась по коэффициенту извлечения [6]

$$\varphi = \frac{x_{\rm H} - x_{\rm K}}{x_{\rm H} - x_{\rm K}^*},$$

где $x_{\rm H}$, $x_{\rm K}$, $x_{\rm K}^*$ – молярные доли CO₂ в воде на входе, на выходе и равновесная на выходе из колонны соответственно, кмоль CO₂/кмоль (CO₂ + H₂O).

Молярные доли CO₂ в воде рассчитывались по формуле [7]

$$x = \frac{\bar{C}_{x} M_{\rm H_{2}O}}{\rho_{*} M_{\rm CO_{2}} + \bar{C}_{x} \left(M_{\rm H_{2}O} - M_{\rm CO_{2}} \right)}$$

где \overline{C}_x – массовая объемная концентрация CO₂ в воде, кг CO₂/м³ (CO₂ + H₂O); $M_{\rm H_2O}$, $M_{\rm CO_2}$ – молярные массы CO₂ и H₂O, равные 18 и 44 кг/кмоль соответственно [7]; $\rho_{\rm m}$ – плотность жидкой фазы, кг/м³.

Массовые объемные концентрации CO₂ в воде рассчитывались по кислотностям растворов (pH), полученным экспериментально, по формуле [6]

$$\overline{C}_{x} = 2,69 \cdot 10^{5-\text{pH}}.$$



Рис. 1. Регулярная насадка для колонных массообменных аппаратов: *a* – поперечное сечение насадки; *б* – 3D чертеж; *l* – корпус аппарата; *2* – цилиндры; *3* – зигзагообразные ленты; *4* – вертикальные перегородки

Концентрации CO₂ в воде были низкими, поэтому плотность смеси ρ_{x} принималась равной плотности воды.

Молярная доля CO₂ в воздухе, поступающем в колонну, была равна нулю $y_{\rm H} = 0$, поэтому $x_{\rm K}^* = 0$. В результате расчетная формула для коэффициента извлечения упрощалась

$$\varphi = \frac{x_{\rm H} - x_{\rm K}}{x_{\rm H}}$$

Результаты экспериментальных исследований гидравлического сопротивления и эффективности насадки представлены на рис. 2.



Рис. 2. Зависимость гидравлического сопротивления (*a*) и эффективности (δ) разработанной насадки от средней скорости газа в аппарате *w*, м/с, при различных плотностях орошения *q*, $M^3/(M^2 \cdot q)$: I - 0; 2 - 10,9; 3 - 17,8; 4 - 22,3; 5 - 26,9; 6 - 36

Из приведенного рис. 2 видно, что с увеличением скорости газа в пределах от 1 до 3 м/с, а также плотности орошения коэффициент извлечения увеличивается. Более высокую эффективность при наибольшей плотности орошения можно объяснить более равномерным орошением насадки. Данная насадка имеет достаточно высокую эффективность (до 96%) при гидравлическом сопротивлении одного метра насадки, не превышающем 180 Па.

Эффективность насадки также оценивалась по величине высоты эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), м, и числу теоретических тарелок (ЧТТ), приходящихся на 1 м высоты насадки, 1/м [7]:

$$B \Im TT = 1 / \Psi TT = h / n_{0x},$$

где n_{0x} – число единиц переноса по жидкой фазе, определяемое по формуле [7]

$$n_{0x} = (x_{\rm H} - x_{\rm K}) / \Delta x_{\rm cp},$$

где Δx_{cp} – среднелогарифмическая движущая сила процесса по жидкой фазе, равная [7]

 $\Delta x_{\rm cp} = (\Delta x_{\rm H} - \Delta x_{\rm K}) / \ln (\Delta x_{\rm H} / \Delta x_{\rm K}),$

$$\Delta x_{\rm H} = x_{\rm H} - x_{\rm H}^{*};$$
$$\Delta x_{\rm K} = x_{\rm K} - x_{\rm K}^{*},$$

где $x_{\rm H}^*$ – равновесная молярная доля CO₂ в воде на входе в колонну, кмоль CO₂/кмоль (CO₂ + H₂O).

Поскольку CO₂ трудно растворяется в воде, то равновесная молярная доля CO₂ в воде на входе в колонну $x_{\rm H}^*$ определялась из закона Генри [7]:

$$x_{\rm H}^* = y_{\rm K} / m$$

где y_{κ} – молярная доля CO₂ в воздухе на выходе из колонны соответственно, кмоль CO₂/кмоль (CO₂ + воздух); $m = E/\Pi$ – коэффициент распределения, постоянный для данной системы газ – жидкость при постоянных температуре и давлении П; E – коэффициент Генри, равный 1,44 ·10⁸ Па [6].

Молярная доля CO_2 в воздухе на выходе из колонны y_{κ} рассчитывалась по формуле

$$y_{\rm k} = \frac{M_{\rm BO3D}\overline{Y}_{\rm k}}{M_{\rm BO3D}\overline{Y}_{\rm k} + M_{\rm CO_2}},$$

где $M_{\text{возд}}$ — молярная масса воздуха, равная 29 кг/кмоль [6]; \overline{Y}_{κ} — относительная массовая доля CO₂ в воздухе на выходе из колонны, кг CO₂/кг воздуха, определяемая из уравнения материального баланса [6]:

$$\overline{Y}_{\kappa} = \overline{Y}_{\mu} + \frac{L}{G} \left(\overline{X}_{\mu} - \overline{X}_{\kappa} \right),$$

	Тип насадки					
Параметр насадки	Плоскопа-	Z-образная	Гофрированная		Разрабо-	
	раллельная		Исполнение 1	Исполнение 2	танная	
Удельная поверхность, м ² /м ³	180-95	140-85	450	200	430	
Плотность орошения, $M^3/(M^2 \cdot \Psi)$	0,5-120	1-120	0,1–10	0,2–2,5	0–36	
F-фактор, (м/с) · (кг/м ³) ^{-0,5}	0,55-8,0	0,4–5	0,2–2,5	0,5–3,5	0,8–2,7	
ВЭТТ, м	0,6–1,5	0,5–1	0,175-0,2	0,75–0,4	0,15-0,2	
Гидравлическое сопротивление, Па/м	1,33–3,33	4-400	20-300	10-600	20-180	

Сравнительная характеристика регулярных насадок

где $\overline{Y}_{\rm H}$ – относительная массовая доля CO₂ в воздухе на входе в колонну, кг CO₂/кг воздуха; L, G – массовые расходы воздуха и воды, кг/ч; $\overline{X}_{\rm H}, \overline{X}_{\rm K}$ – относительные массовые доли CO₂ в воде на входе в колонну и на выходе из нее, кг CO₂/кг H₂O, определяемые по уравнению [6]

$$\overline{X} = \frac{M_{\rm CO_2} x}{M_{\rm CO_2} \left(1 - x\right)}$$

Сравнительная характеристика исследованной насадки и некоторых существующих регулярных насадок приведена в таблице.

Анализ приведенных в таблице данных показывает, что разработанная насадка по основным характеристикам превосходит плоскопараллельную, Z-образную и гофрированную (исполнение 2). Гофрированная насадка (исполнение 1) имеет близкие значения практически по всем характеристикам с исследованной нами насадкой. Однако разработанная насадка обладает меньшим гидравлическим сопротивлением и работает в более широком диапазоне по плотности орошения.

Заключение. Экспериментальные исследования разработанной насадки проводились при десорбции CO_2 из воды, когда основное сопротивление массопереносу сосредоточено в жидкой фазе. В дальнейшем планируется проведение экспериментальных исследований данной насадки при испарении воды с ее поверхности, то есть когда основное сопротивление массопереносу сосредоточено в газовой фазе. Поскольку сопротивление массопереносу большинства существующих сред лежит между указанными модельными средами, то по результатам исследований можно будет судить об эффективности данной насадки для проведения различных массообменных процессов.

Литература

1. Абдуллин А. З. Разработка конструкций и метод расчета струйных насадок для массообменных процессов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08. Уфа, 2003. 186 с.

2. Фарахов Т. М., Башаров М. М., Шигапов И. М. Гидравлические характеристики новых высокоэффективных нерегулярных тепломассообменных насадок // Нефтегазовое дело. 2011. № 2. С. 192–207.

3. Леонтьев В. С. Инновации в области разработки высокоинтенсивных массообменных устройств для модернизации ректификационных комплексов // Нефтегазовое дело. 2012. № 1. С. 178–186.

4. Вайтехович, П. Е. Разработка и исследование вихревых массообменных аппаратов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08. Минск, 1982. 211 с.

5. Поникаров И. И., Гайнуллин М. Г. Машины и аппараты химических производств и нефтегазопереработки. М.: Альфа-М, 2006. 608 с.

6. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Альянс, 2005. 753 с.

7. Романков П. Г., Фролов В. Ф., Флисюк О. М. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи). СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009. 544 с.

Поступила 06.03.2014

РЕФЕРАТЫ

УДК 541.49:546.723:546.562

Соколовский А. Е. Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системах Fe³⁺ – Cu²⁺ – NO₃⁻ – H₂O // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 3–5.

Методами pH-метрического титрования и диализа проведено изучение процесса гидролиза в системах $Fe^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$. Установлено, что в изученной системе наблюдается образование гетерополиядерных гидроксокомплексов.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 12 назв.

УДК 54-165:544.022+536.413+537.31/32

Чижова Е. А., Клындюк А. И., Брушко Н.В., Мазько А.С. Кристаллическая структура и физико-химические свойства твердых растворов мультиферроиков Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO₃ // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 6–9.

Твердофазным методом получены керамические образцы твердых растворов слоистых ферритов Ві_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO₃ (0,0 < $x \le 0,21$), изучены их кристаллическая структура, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Показано, что в образцах с 0,06 $\le x \le 0,21$ наблюдается сосуществование ромбоэдрически и орторомбически искаженных фаз перовскитов. Установлено, что оксиды Ві_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO₃ являются полупроводниками *p*-типа, электропроводность которых возрастала, а коэффициент термо-ЭДС слабо изменялся с ростом *x*.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 11 назв.

УДК 66.097.3:661.531

Ещенко Л.С., Гаврилюк А. Н. **О причинах дезактивации никелевого катализатора конвер**сии метана в процессе его эксплуатации // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 10–13.

Изложены результаты исследования химического, фазового составов, а также структуры образцов футеровочных материалов и никелевых катализаторов конверсии природного газа, применяемых в шахтном реакторе. Описан возможный механизм уноса никеля с поверхности катализатора, что явилось причиной уменьшения удельной активности катализатора.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 5 назв.

УДК 631.438.2

Москальчук Л. Н., Баклай А. А., Леонтьева Т. Г. Метод оценки эффективности природных неорганических сорбентов для снижения миграции ¹³⁷Сs в системе «минеральная почва – растение» // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 14–17.

Разработан метод количественной оценки эффективности неорганических сорбентов для снижения миграции ¹³⁷Cs в системе «минеральная почва – растение», основанный на использовании потенциала связывании радиоцезия RIP(K). Согласно проведенной оценке, для снижения миграции ¹³⁷Cs из почвы в растение в 2 раза необходимо, чтобы отношение RIP(K) сорбента и почвы с учетом экономической целесообразности внесения сорбента в почву в дозе 1–4 мас. % было не менее 25 раз. Метод проверен с использованием экспериментальных данных, полученных в вегетационных опытах с внесением в дерново-подзолистую супесчаную почву в качестве неорганических сорбентов палыгорскита, бентонита и чернозема выщелоченного.

Табл. 4. Библиогр. – 10 назв.

УДК 537.622

Затюпо А. А., Башкиров Л. А., Петров Г. С., Галяс А. И., Великанова И. А. Кристаллическая структура и физико-химические свойства твердых растворов Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO₃ // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 18–23.

Твердофазным методом синтезированы твердые растворы системы $(1 - x)BiFeO_3 - xNdCoO_3$. Установлены закономерности влияния изовалентного замещения ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} в $BiFeO_3$ ионами Nd^{3+} , Co^{3+} на кристаллическую структуру, намагниченность и тепловое расширение образующихся твердых растворов $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO_3$. Показано, что замещение до 2% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} ионами Nd^{3+} и Co^{3+} в $BiFeO_3$ приводит лишь к частичному разрушению антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Fe^{3+} . По результатам исследования магнитных свойств установлено, что магнитные свойства образцов $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO_3$ ($0,05 \le x \le 0,15$) обусловлены сосуществованием в них антиферромагнитной и ферромагнитной фаз, а образцы $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO_3$ ($0,80 \le x \le 1,0$) являются парамагнитными.

Табл. З. Ил. 6. Библиогр. – 18 назв.

УДК 541.124+546.431

Цзэ У., Башкиров Л. А., Слонская С. В., Труханов С. В., Лобановский Л. С., Галяс А. И. Кристаллическая структура и магнитные свойства высококоэрцитивных ферритов Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO₁₉ // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 24–28.

Получены образцы высококоэрцитивных ферритов $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ со структурой магнетоплюмбита, определена зависимость параметров кристаллической ячейки *a u c* от величины *x*. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы с $x \ge 0,1$ кроме основах фазы со структурой магнетоплюмбита содержали фазу α -Fe₂O₃, а в образце с $x \ge 0,2$ присутствовала также фаза $Gd_3Fe_5O_{12}$. Установлено, что увеличение параметра состава *x* приводит к незначительному уменьшению температуры Кюри от 727 К для $SrFe_{12}O_{19}$ до 714 К для феррита с x = 0,5. Установлено, что твердый раствор феррита $Sr_{0,9}Gd_{0,1}Fe_{11,9}Zn_{0,1}O_{19}$ при 300 К имеет значения самопроизвольной намагниченности и коэрцитивной силы больше, чем у феррита $SrFe_{12}O_{19}$, на 1,3 и 2,3% соответственно.

Табл. 2. Ил. 5. Библиогр. – 11 назв.

УДК 66.097.3

Жарский И. М., Курило И. И., Крышилович Е. В., Харитонов Д. С. Способы переработки зольных остатков ванадийсодержащих шламов ТЭС // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 29–32.

Внедрение способов комплексной переработки ванадийсодержащих промышленных отходов обеспечивает решение двух основных задач: расширение сырьевой базы на остродефицитный металл и снижение экологической нагрузки на природную среду. Разработаны комбинированный и гидрометаллургический способы выделения ванадия из зольных остатков шламов ТЭС, позволяющие извлекать до 95% ванадия, содержащегося в отходах, и получать ванадийсодержащий продукт, пригодный для дальнейшего использования в различных областях промышленности.

Ил. 2. Библиогр. – 8 назв.

УДК 621.357.7

Жарский И. М., Опимах О. В. Курило И. И., Галковский Т. В. Синтез и свойства смешанных ванадатов железа и висмута // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 33–36.

Предложена методика сольвотермического синтеза смешанных ванадатов железа и висмута. Определены физико-химические свойства полученных образцов: маслоемкость, pH водной вытяжки, размер частиц, плотность. Проведены электрохимические исследования ингибирующих свойств ванадатов по отношению к стальной подложке. Установлено, что полученные смешанные ванадаты железа и висмута могут быть использованы в лакокрасочной промышленности в качестве замены свинецсодержащих и хроматных пигментов.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 8 назв.

УДК 666.615; 552.11

Левицкий И. А., Баранцева С. Е., Позняк А. И. Использование базальтов и туфов в керамических массах для плиток внутренней облицовки стен // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 37–43.

Приведены результаты изучения химико-минералогического состава и технологических свойств базальтов и туфов, разведанных на территории Республики Беларусь, и установлена возможность их использования в качестве компонентов керамических масс для получения плиток внутренней облицовки стен. Выявлено, что введение вышеуказанных пород в сырьевые композиции обеспечивает интенсификацию процесса спекания и способствует повышению механической прочности плиток в обожженном состоянии, что объясняется упрочнением структуры за счет увеличения количества и изменения состава жидкой фазы, образующейся при обжиге.

Табл. З. Ил. З. Библиогр. – 6 назв.

УДК 537.622

Затюпо А. А., Башкиров Л. А., Шичкова Т. А., Эмелло Г. Г. Синтез сегнетомагнетика BiFeO₃ из прекурсора Bi₂₅FeO₃₉ и оксида Fe₂O₃ // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 44–46.

Предложен и разработан твердофазный метод синтеза сегнетомагнетика BiFeO₃ из прекурсора $Bi_{25}FeO_{39}$ и оксида Fe_2O_3 . Изучено влияние различных режимов термообработки на кристаллическую структуру BiFeO₃ и выбраны наиболее оптимальные условия синтеза. Предложенный метод позволил уменьшить температуру и время синтеза по сравнению с условиями твердофазного метода синтеза BiFeO₃ из оксидов Bi_2O_3 и Fe₂O₃, а также снизить количество примесных фаз с 5 до 3%.

Ил. 3. Библиогр. – 12 назв.

УДК 628.162

Романовский В. И., Чайка Ю. Н. Коррозионная устойчивость углеродистых сталей к дезинфицирующим растворам // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 47–50.

В статье представлен сравнительный анализ коррозионной устойчивости углеродистых сталей к хлорсодержащим дезинфицирующим растворам и насыщенного раствора озона в воде весовым методом. Исследования проводились на малоуглеродистых сталях марок СтЗ и Ст20. Установлено, что наибольшей коррозионной активностью среди исследуемых растворов обладает насыщенный раствор озона в воде, а среди хлорсодержащих – гипохлорит натрия.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 2 назв.

УДК 620.197

Кубрак П. Б., Жилинский В. В., Чаевский В. В. **Осаждение износостойких покрытий** сплавом Fe-Ni из сульфатных электролитов // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 51–53.

В работе представлены результаты исследования элементного состава и морфологии износостойких гальванических покрытий сплавом Fe-Ni на поверхности ножей дереворежущего инструмента. Установлено, что микротвердость покрытий сплавом Fe-Ni, полученных из сульфатного электролита, достигала 400 HV, что в 2 раза больше величины микротвердости подложки. Испытания на износ показали, что наличие покрытия сплавом Fe-Ni на лезвии ножа дереворежущего инструмента способствует уменьшению интенсивности их износа на 50% и более по сравнению с лезвиями без покрытия.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 6 назв.

УДК 546.736.442.6+537.621.4+666.265

Кандидатова И. Н., Башкиров Л. А., Лобановский Л. С., Труханов С. В., Першукевич П. П. Синтез, магнитные и люминесцентные свойства твердых растворов Nd_{1-x}La_xGaO₃ (0,7 ≤ x ≤ 1,0) // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 54–58.

Керамическим методом получены твердые растворы $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ ($0,7 \le x \le 1,0$), изучена их кристаллическая структура, магнитные и люминесцентные свойства. Установлено, что синтезированные твердые растворы в интервале температур 5–300 К являются парамагнетиками. Рассчитанные значения эффективного магнитного момента ионов Nd³⁺ в исследованных твердых растворах ниже теоретического. Сделано предположение о наличии в твердых растворах Nd_{1-x}La_xGaO₃ с $0,7 \le x \le 0,9$ «частичного замораживания» орбитального магнитного момента ионов Nd³⁺ кристаллическим полем орторомбически искаженной структуры перовскита. Показано, что твердый раствор Nd_{0,1}La_{0,9}GaO₃ является эффективным фотолюминофором, излучающим в ИК-области, и перспективен для использования в ИК-светодиодах.

Табл. З. Ил. 4. Библиогр. – 18 назв.

УДК 667.628.117

Ещенко Л. С., Жук Г. М., Цюхай А. А. Исследование состава и свойств продуктов термообработки модифицированных гальваношламов // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 59–62.

Представлены результаты исследований химического, фазового состава, дисперсности осадков, образующихся при очистке сточных вод гальванических производств ряда предприятий Республики Беларусь, условий их модифицирования жидким стеклом, влияния температуры на фазовый состав и цветовую гамму продуктов термообработки. Показана зависимость малярно-технических характеристик продуктов термообработки от массового соотношения шлам : жидкое стекло при их модифицировании и температуры нагревания. Установлено повышение кроющей способности и чистоты цвета продуктов термообработки шламов, снижения их маслоемкости, что связано с изменением дисперсности шламов в процессе их модифицирования жидким стеклом.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 6 назв.

УДК 661.185.6:543.32

Сумич А. И., Ещенко Л. С., Алексеев А. Д., Федорова О. Ю. Реагентное осаждение ионов жесткости с помощью карбонатсодеращих солевых композиций // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 63–66.

Исследован фазовый состав карбонатсодержащих солевых композиций, полученных нейтрализацией протонсодержащих реагентов карбонатом натрия. Показано, что данные композиции представляют смесь, состоящую преимущественно из Na₂CO₃ · NaHCO₃ · 2H₂O, Na₂CO₃ · H₂O и солей соответствующих кислот, которая способна снижать общую жесткость воды с 3,9 до 1,6–1,7 ммоль-экв/л. Установлено, что по степени устранения жесткости воды солевые композиции, содержащие Na₂CO₃ · NaHCO₃ · 2H₂O, Na₂CO₃ · H₂O и CH₃COONa · 3H₂O, сравнимы с Na₂CO₃, Na₃PO₄ · 12H₂O и триполифосфатом натрия при одинаковом их расходе.

Табл. З. Библиогр. – 11 назв.

УДК 666.21:666.112.43

Терещенко И. М., Кравчук А. П., Стецкевич А.Ю. **Разработка составов накладного** стекла для изделий из хрусталя и их промышленная апробация // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 67–70.

В настоящей работе представлены результаты исследований, позволившие разработать составы накладного стекла, из которых полностью выведен PbO, что обеспечивает уменьшение материальных затрат, улучшение условий труда и сокращение выбросов свинцовых соединений в производстве накладных хрустальных изделий. С использованием накладного стекла разработанного состава в условиях ПРУП «Борисовский хрустальный завод» выпущена опытная партия накладных хрустальных изделий, которая передана в товарную сеть для реализации. Одновременно решена проблема использования отходов производства – стеклобоя накладных изделий, накопившегося на предприятии.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 3 назв.

УДК 622.7.017.2

Турко М.Р., Дормешкин О. Б., Миськов Е.М., Соловьева Л.А. Флотация сильвина из калийных руд при повышенных температурах // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 71–77.

Проведены результаты цикла исследований по подбору фракционного состава амина и ассортимента компонентов реагентов-собирателей, оптимальных для флотации сильвина при температуре маточного раствора 40°С; определены марки, соотношения и расход реагентов; проведены сравнительные испытания схем совместной и раздельной флотации сильвина из руд 1, 2 и 3 РУ ОАО «Беларуськалий» в условиях повышенных температур маточных растворов.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 11 назв.

УДК 631.812.2:661.85

Можейко Ф. Ф., Поткина Т. Н., Гончарик И. И., Готто З. А. Регулирование устойчивости и структурно-реологических свойств суспендированных жидких комплексных удобрений на основе активированной фосфоритной муки // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 78–83.

При флотационном обогащении белорусских фосфоритов, наряду с высококачественным флотационным концентратом, в процессе обезвоживания тонкодисперсных фракций образуется высокостабильная суспензия с хорошими структурно-реологическими свойствами. Изложены результаты получения суспендированных жидких комплексных удобрений различных марок с широким содержанием полезных веществ на основе фосфоритовой суспензии, а также аммофоса, хлористого калия и азотных удобрений. Изучены способы регулирования физико-химических и структурно-реологических свойств их суспензий.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 5 назв.

УДК 622.364:622.765

Можейко Ф. Ф., Гончарик И. И., Готто З. А., Поткина Т. Н., Шевчук В. В. **Фосфоритная мука: способы ее получения и применение** // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 84–88.

Изложены результаты исследований по улучшению физико-химических и агрохимических свойств фосфоритной муки, полученной при обогащении фосфоритов различных месторождений, путем увеличения тонины ее помола, механохимической активации в присутствии различных физиологически активных веществ, а также ее частичной активации не полной нормой от стехиометрии соляной и азотной кислот.

Табл. З. Библиогр. – 4 назв.

УДК 621.5:519.6

Андрижиевский А. А., Трифонов А.Г., Кулик Л. С. Анализ процессов переноса и осаждения аэрозольных частиц на характерных поверхностях инфраструктуры АЭС // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 89–93.

В данной статье приведены разработанные модели расчета динамики распространения выбросов загрязняющих веществ в аварийных ситуациях. Произведена оценка механизмов осаждения радиоактивных веществ на характерных поверхностях территории АЭС в аварийных ситуациях. По результатам численного моделирования определены зоны преимущественного осаждения примесных аэрозолей на характерных поверхностях инфраструктуры АЭС.

Табл. 1. Ил. 6. Библиогр. – 4 назв.

УДК 536.2:519.6

Андрижиевский А. А., Лукашевич А. Г. **3D компьютерная модель развитой контактной** поверхности теплообмена сложной конфигурации // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 94–97.

В рамках создания методов анализа теплотехнических параметров многослойных контактных поверхностей теплообмена представлен разработанный на основе программного пакета COMSOL Multiphysics 3D вычислительный шаблон применительно к реальной геометрии промышленного биметаллического многотрубного теплообменника. Практическое применение подобных модельных шаблонов позволяет повысить достоверность обобщения результатов испытаний теплообменных устройств и, соответственно, сократить время их внедрения на рынок энергетического оборудования.

Ил. 6. Библиогр. – 1 назв.

УДК 621.5:519.6

Андрижиевский А. А., Трифонов А. Г. Компьютерные методы анализа теплотехнических характеристик теплообменника-охладителя типа «труба в трубе» // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 98–101.

В работе приведено описание результатов приложения современных вычислительных средств для анализа термодинамических характеристик теплообменника типа «труба в трубе», в котором во внутренней трубе циркулируют хладоноситель – 50%-й водный раствор пропиленгликоля, а в кольцевом зазоре – охлаждаемая жидкость (вода). При этом на теплопередающих поверхностях труб могут присутствовать переменные, как по времени, так и по длине, слои отложений органического и неорганического происхождения. В данной статье рассматриваются только отложения на поверхностях, контактирующих с хладоносителем.

Ил. 5. Библиогр. – 3 назв.

УДК 621.926

Вайтехович П. Е., Гребенчук П. С., Таболич А. В. Модель движения материала в роторе-ускорителе центробежно-ударной дробилки // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 102–104.

Проанализированы особенности использования измельчающих агрегатов производства НПО «Центр» и возможные подходы к их расчету. Разработано математическое описание движения одиночных частиц измельчаемого материала в роторе-ускорителе центробежно-ударной дробилки. Предложена математическая модель движения частиц вдоль криволинейной лопасти по вращающемуся плоскому диску, позволяющая определить траекторию движения частиц, величину и направление вектора полной скорости в любой точке на лопасти. Получены графические зависимости полной и относительной скоростей движения частиц вдоль лопатки, а также угла отрыва, определяющего направление полной скорости, от угловой скорости вращения ротора. Проанализировано изменение полной скорости частицы в зависимости от положения на роторе. Показано, что эффективно изменять направление вылета частиц из ротора можно только изменением его конструктивных параметров и параметров дробилки в целом.

Ил. 4. Библиогр. – 4 назв.

УДК 621.926

Дорогокупец А. С., Францкевич В. С. Влияние технологических параметров динамического сепаратора среднеходной мельницы на энергозатраты // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 105–109.

В статье представлены результаты компьютерного моделирования аэродинамических процессов, проходящих в динамическом классификаторе среднеходной мельницы с тороидальными размольными валками. С помощью программного комплекса ANSYS CFX проведены аналитические исследования влияния некоторых технологических параметров классификатора на гидравлическое сопротивление помольного агрегата с построением графо-аналитических зависимостей.

Ил. 6. Библиогр. – 3 назв.

УДК 621.577

Филатов С. О., Володин В. И. Влияние параметров источника теплоты грунта и потребителя на характеристики теплонасосной системы теплоснабжения // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 110–116.

В данной работе методом численного моделирования исследуется теплонасосная система теплоснабжения на основе использования теплоты грунта. Целесообразность использования этой системы определяется в первую очередь коэффициентом трансформации теплового насоса, который в значительной степени определяется переменными параметрами источника и потребителя теплоты. Проведен анализ влияния на теплопроизводительность, тепловой поток вертикальных грунтовых теплообменников, коэффициент трансформации и температуру поверхности отопительных панелей характеристик источника (температура грунта) и потребителя (площадь и степень черноты поверхности отопительных панелей, температура воздуха отапливаемых помещений) теплоты. Полученные результаты анализа показали высокую эффективность низкотемпературной системы отопления и могут быть использованы при проектировании и оценке энергетической целесообразности систем теплоснабжения на основе утилизации низкопотенциальной теплоты грунта.

Ил. 14. Библиогр. – 13 назв.

УДК 66.021.3

Мисюля Д. И., Протасов С. К. Экспериментальные исследования регулярной насадки для массообменных аппаратов // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 117–120.

В статье представлена новая конструкция регулярной насадки для колонных массообменных аппаратов. Приведены результаты экспериментальных исследований гидравлического сопротивления и эффективности разработанной регулярной насадки. Дан сравнительный анализ по основным характеристикам разработанной и существующих регулярных насадок. Применение данной насадки обеспечит достаточно высокую эффективность массообмена (до 96% при десорбции CO₂) при гидравлическом сопротивлении одного метра насадки, не превышающем 180 Па.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. - 7 назв.

RESUME

UDC 541.49:546.723:546.562

Sokolovski A. E., Radion E. V. The hydrocomplexation in the system Fe³⁺ - Cu²⁺ - NO₃ - H₂O // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 3–5. The hydrolysis processes in the system $Fe^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$ have been investigated by potentiometric titra-

tion and dialysis methods. It has been established that Fe (III) and Cu (II) form heteronuclear hydroxocomplexes.

Tab. 1. Fig. 2. Bibliogr. – 12 sources.

UDC 54-165:544.022+536.413+537.31/32

Chizhova E. A., Klyndyuk A. I., Brushko N. V., Maz'ko A. S. Crystal structure and physicochemical properties of $Bi_{1-x}Ma_xFe_{1-x}Mn_xO_3$ multiferroics solid solution // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 6-9.

The ceramic samples of the ferrites $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_yO_3$ (0,0 < x ≤ 0,21) solid solutions using solid-state reactions method were prepared and their crystal structure, thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF were studied. It was shown that in the samples with $0.06 \le x \le 0.21$ the coexistence of rhombohedrally and orthorhombically distorted perovskite phases were observed. It was found, that $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Mn_xO_3$ oxides were the p-type semiconductors which electrical conductivity values increased but thermo-EMF coefficient ones slightly changed at x increasing.

Tab. 2. Fig. 3. Bibliogr. - 11 sources.

UDC 66.097.3:661.531

Yeshchanko L. S., Hauryliuk A. N. On deactivation of the nickel catalyst causes conversion of methane during its operation // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 10-13.

The results of studies of the chemical, phase composition and structure of the samples of lining materials and conversion catalysts of natural gas used in the mine unit are outlined. Possible mechanism of nickel ablation from catalyst that caused the reduction of the specific active surface of the catalyst and consequently its activity is described.

Tab. 1. Fig. 3. Bibliogr. - 5 sources.

UDC 631.438.2

Maskalchuk L. N, Baklay A. A., Leontieva T. G. A method of inorganic sorbents efficiency assessment for decreasing of 137 Cs migration in the mineral soil – plant system // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 14-17.

A method for quantifying assessment of inorganic sorbents efficiency for decreasing of ¹³⁷Cs migration in the mineral soil - plant system based on the use of Radiocaesium Interception Potential RIP(K) has been developed. According to the carried out assessment for decreasing of ¹³⁷Cs migration from soil to plant that the ratio RIP(K) of the sorbent and soil should be a twice, taking into account the economic feasibility of sorbent insertion into the soil at a dose of 1-4 wt. % were at least 25 times. The method is verified with use of experimental data obtained in pot experiments with the insertion of inorganic sorbents as palygorskite, bentonite and leached chernozem into a soddypodzolic sandy loam soil.

Tab. 4. Bibliogr. - 10 sources.

UDC 537.622

Zatsiupa A. A., Bashkirov L. A., Petrov G. S., Galyas A. I., Vialikanava I. A. Crystal structure and physicochemical properties of the solid solutions $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO_3$ // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 18-23.

Solid solutions of the $(1 - x)BiFeO_3 - xNdCoO_3$ system were synthesized by a solid-state reactions method. Peculiarities of the influence of isovalent substitution in BiFeO₃ of Bi³⁺, Fe³⁺ ions by Nd³⁺, Co³⁺ ions on the crystal structure, magnetization and thermal expansion of the forming solid solutions $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO_3$ are fixed. It is shown that the substitution up to 2% of Bi³⁺, Fe³⁺ ions in BiFeO₃ by Nd³⁺, Co³⁺ ions leads only to the partial destruction of the antiferromagnetic ordering of the Fe³⁺ ions magnetic moments. According to the results of the magnetic properties investigation it is found that magnetic properties of the samples $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO_3$ (0,05 $\leq x \leq 0,15$) are due to the coexistence of the antiferromagnetic and ferromagnetic phases but the samples $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO_3$ (0.80 $\leq x \leq 1.0$) reveal paramagnetic properties.

Tab. 3. Fig. 6. Bibliogr. - 18 sources.

UDC 541.124+546.431

Ze Wu, Bashkirov L. A., Slonskaya S. V., Truhanov S. V., Lobanovskii L. S., Galyas A. I. Crystal structure and magnetic properties of high-coercivity ferrite $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 24–28.

High-coercivity ferrite samples $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ with magnetoplumbite structure were prepared, the dependence of the unit cell parameters *a* and *c* on the value of *x* was determined. XRD showed that the samples with $x \ge 0.1$ were not single-phase, and the samples with $x \ge 0.2$ contained not only bases phase with the structure of magnet-plumbite, but also the α -Fe₂O₃ and Gd₃Fe₅O₁₂ phases. It was found that increase of the *x* value leads to a slight decrease in the Curie temperature from 727 K for the basic ferrite $SrFe_{12}O_{19}$ to 714 K for $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ solid solution with x = 0.5. It was found that at 300 K values of spontaneous magnetization and coercive force of solid solution $Sr_{0.9}Gd_{0.1}Fe_{1.1.9}Zn_{0.1}O_{19}$ are respectively 1.3 and 2.3% higher than for the basic ferrite $SrFe_{12}O_{19}$.

Tab. 2. Fig. 5. Bibliogr. – 11 sources.

UDC 66.097.3

Zharsky I. M., Kurilo I. I., Kryshilovich E. V., Kharitonov D. S. Methods of the ash residues of TPS vanadium containing sludge utilization // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 29–32.

Application of vanadium industrial waste complex processing provides the decision of two main tasks: expanding the raw material base for extremely scarce metal and reduction of an environmental impact on nature. Combined and hydrometallurgical methods of vanadium extraction from the ash residues of TPS vanadium sludge have been developed. These methods allow to extract up to 95% of vanadium that contains in waste, and to obtain a vanadium product suitable for using in different areas of industry.

Fig. 2. Bibliogr. - 8 sources.

UDC 621.357.7

Zharsky I. M., Opimakh O. V., Kurilo I. I., Galkovski T. V. Syntesis and properties of mixed iron and bismuth vanadate // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 33–36.

The solvothermal method for the synthesis of mixed iron and bismuth vanadates was proposed. Physicochemical properties of the obtained samples: oil absorption, pH of the aqueous extract, particle size, density, – were determined. Electrochemical studies of the inhibitory properties of vanadates relative to the steel substrate were conducted. It is established that the received mixed iron and bismuth vanadates may be used in the paint industry as a replacement for lead-bearing and chromate pigments.

Tab. 2. Fig. 4. Bibliogr. – 8 sources.

UDC 666.615; 552.11

Levitskii I. A., Barantseva S. E., Poznyak A. I. Using of basalts and tuffs in the ceramic masses for tiles of interior wall facing // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 37–43.

The results of study of chemical and mineralogical composition and technological properties of basalts and tuffs, explored on the territory of the Republic of Belarus are presented, and the possibility of their use as components of ceramic materials for interior wall facing tiles is established. It is found that the introduction of the above rocks in the raw compositions provides an intensification of the sintering process and enhances the mechanical strength of the fired tiles, due to hardening of the structure by increasing the quantity and change the composition of the liquid phase formed during firing.

Tab. 3. Fig. 3. Bibliogr. – 6 sources.

UDC 537.622

Zatsiupa A. A., Bashkirov L. A., Shichkova T. A., Emello G. G. The synthesis of BiFeO₃ multiferroic from Bi₂₅FeO₃₉ precursor and Fe₂O₃ oxide // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 44–46.

The ceramic method of synthesis of BiFeO₃ multiferroic from $Bi_{25}FeO_{39}$ precursor and Fe_2O_3 oxide was developed and suggested. Influence of various modes of heat treatment on crystal structure of BiFeO₃ is studied and the optimum conditions of synthesis are chosen. The method offered allows to reduce synthesis temperature and time in comparison with ceramic method of BiFeO₃ synthesis from Bi_2O_3 and Fe_2O_3 oxides, and also allows to reduce the quantity of impurity phases from 5 to 3%.

Fig. 3. Bibliogr. – 12 sources.

UDC 628.162

Ramanouski V. I., Chaika Y. N. Corrosion resistance of carbon steels to disinfectant solutions // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 47–50.

The article presents a comparative analysis of the corrosion resistance of carbon steels to chlorinated disinfectants and a saturated solution of ozone in water by the gravimetric method. Studies were carried out on mild steel St37-3 brands and Ct20. It is established that most of corrosivity of the test solutions have a saturated solution of ozone in water, and of chlorine – sodium hypochlorite.

Tab. 2. Fig. 2. Bibliogr. – 2 sourses.

UDC 620.197

Kubrak P. B., Zhylinski V.V., Chayeuski V.V. **Deposition of wear-resistant platings by the Fe-Ni alloy from the sulphate electrolytes** // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 51–53.

The work presents the investigation results of the elemental composition and morphology of wear-resistant galvanic platings of the Fe-Ni alloy on the knife surface of woodworking tools. It has been established that the hardness of Fe-Ni alloy platings obtained from the sulphate electrolyte reaches 400 HV, which is 2 times more than the value of microhardness of the substrate. Wear tests have shown that the availability of Fe-Ni alloy plating on the knife edge of woodcutting tool helps to reduce the intensity of their wear of 50% or more compared with the uncoated blade.

Table. 2. Fig. 4. Bibliogr. – 6 sources.

UDC 546.736.442.6+537.621.4+666.265

Kandidatova I. N., Bashkirov L. A., Lobanovskii L. S., Truhanov S. V., Pershukevich P. P. Synhesis, magnetic and luminescent properties of $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ (0,7 $\le x \le 1,0$) solid solutions // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 54–58.

 $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ (0,7 $\le x \le 1,0$) solid solutions were synthesized by the ceramic method, their crystal structure, magnetic and luminescent properties were investigated. The solid solutions investigated behave as paramagnetics in temperature region of 5–300 K. Calculated values of Nd³⁺ ion effective magnetic moment in solid solutions investigated are lower than theoretical. There probably exists "partial freezing" of orbital moment of Nd³⁺ ions by the crystal field of the orthorhombically distorted perovskite structure of Nd_{1-x}La_xGaO₃ gallates. It is shown that Nd_{0,1}La_{0,9}GaO₃ is an efficient phosphor with IR-emission, so it is prospective for use in IR-LEDs.

Tab. 3. Fig. 4. Bibliogr. – 18 sources.

UDC 667.628.117

Yeshchanko L. S., Zhuk H. M., Ceuhay A. A. Study of composition and properties of heat treatment modified galvanic sludges // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 59–62.

The results of investigations of chemical and phase composition and dispersity of precipitates formed in wastewater treatment of galvanic enterprises of the Republic of Belarus are presented. Conditions of modifying precipitates by liquid glass and effect of temperature on phase composition and colors of heat treatment products are investigated. Paint-technical properties of heat treatment products dependence of sludge/liquid glass mass ratio and heating temperature is showed. Increased opacity and color purity and reduced oil absorption are established. This is due to the change in dispersity of the sludge in process of liquid glass modifying.

Tab. 2. Fig. 2. Bibliogr. – 6 sources.

UDC 661.185.6:543.32

Sumich A.I., Yeshchanka L.S., Alekseev A.D., Fedarava O.U. Reagent sedimentation of hardness ions by carbonate containing builders // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 36–66.

Phase composition of carbonate containing builders obtained by neutralization of proton containing reagents with sodium carbonate is investigated. It is shown that the builders are a mixture consisting mainly of $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ and salts of the corresponding acids. The mixture is able to reduce total water hardness with 3.9 to 1.6–1.7 mmol-eq/l. It is found that the builders containing $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, $NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ and $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ remove hardness as well as Na_2CO_3 , $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ and STPP at the same flow rate.

Tab. 3. Bibliog. - 11 sources.

UDC 666.21:666.112.43

Tereshchenko I.M., Kravchuk A.P., Stetskevich A.Y. Development cased glass compositions for crystal ware and industrial testing // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 67–70.

This article presents the results of studies that allowed us to develop compositions for cased glass, which completely removed from PbO, that provides a reduction in material costs, improve working conditions and reduce emissions of lead compounds in the production overhead crystal products. Using cased glass composition developed in conditions PRUE "Borisov Crystal Factory" overhead pilot batch of crystal products, which is transmitted in a commodity network for implementation. Simultaneously the problem of use waste products – cullet cased products, accumulated in the enterprise, was solved.

Tab. 1. Fig. 2. Bibliogr. – 3 sources.

UDC 622.7.017.2

Turko M. R., Dormeshkin O. B., Mis'kov E. M., Solov'eva L. A. Flotation of sylvine from potassium rocks at the increase temperatures // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 71–77.

In laboratory terms conducted research on the selection of factious composition amine and assortment components of collective mixture, optimal for flotation of sylvine at the temperature of fallopian solution 40°C; brands and charges of reagents are certain; are conducted the comparative tests of charts of joint and separate flotation of sylvine from ores 1-3 mine managements of JSC "Belaruskali" in the conditions of enhanceable temperatures.

Tab. 2. Fig. 1. Bibliogr. – 11 sources.

UDC 631.812.2:661.85

Mozheyko F. F., Potkina T. N., Goncharik I. I., Gotto Z. A. Regulation of stability and structural-rheological properties of suspended liquid complex fertilizes on basis of activated phosphate flour // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 78–83.

At flotation Belarusian phosphate, along with high-quality flotation concentrate, the high-stable suspension with good structural and rheological properties formed in dewatering process of the fine fractions. The results of obtaining of different brands suspended liquid complex fertilizes with a broad content of useful substances on the basis of phosphate slurry and monoammonium phosphate, potash and nitrogen fertilizers are presented. The ways of regulating the physicochemical and structural and rheological properties of their suspensions are investigated.

Tab. 2. Fig. 4. Bibliogr. – 5 sources.

UDC 622.364:622.765

Mozheyko F. F., Goncharik I. I., Gotto Z. A., Potkina T. N., Shevchuk V. V. Phosphate flour: the mode of production and use // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 84–88.

The results of research for improving physical-chemical and agrochemical properties of phosphate flour, obtained by phosphate various deposits enrichment, by increasing its grinding fineness as well as mechanical activation in the presence of various physiologically active substances, also through its partial activation incomplete stoichiometry norm of the hydrochloric and nitric acids are represented.

Tab. 3. Bibliogr. – 4 sources.

UDC 621.5:519.6

Andrizhievskiy A. A., Trifonov A. G., Kulik L. S. Analysis of the processes of transfer and precipitating the aerosol particles on the characteristic surfaces of infrastructure AES // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 89–93.

The developed model of calculation of dynamics of distribution of waste substance emission in emergency situations is presented in this article. An assessment of the mechanisms of the deposition of radioactive substances on the characteristic surfaces of the AES in emergency situations made. The areas of preferential deposition of waste aerosols on the characteristic surfaces infrastructure for AES are defined as a result of numerical simulation.

Tab. 1. Fig. 6. Bibliogr. – 4 sources.

UDC 536.2:519.6

Andrizhievskiy A. A., Lukashevich A. G. **3D** computer model of the developed contact transfer surface of complex configuration // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 94–97.

The method for the description of transport processes on the basis of the base patterns multifunctional software packages. The proposed method of analysis of thermal parameters of multi-contact heat exchange surfaces is presented based on the developed software package COMSOL Multiphysics computational pattern in relation to the actual geometry of industrial heat-exchange surface of the bimetallic sample. The practical applications of these model templates to improve the reliability of test results generalize heat exchangers and, consequently, reduce the time of their introduction into the market of power equipment.

Fig. 5. Bibliogr. – 1 source.

UDC 621.5:519.6

Andrizhievskiy A. A., Trifonov A. G. Computer methods of the analysis of the thermotechnical characteristics of heat exchanger – cooler of the type "pipe in the pipe" // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 98–101. In the given work the description of results of the appendix of modern computing means for the analysis of thermo-technical characteristics of the heat exchanger of type "a pipe in a pipe" in which in an internal pipe circulate the cold carrie -50%-s water solution of the propilenglicoly, and in a ring backlash - a cooled liquid (water) is resulted. Thus on heat-transmitting surfaces of pipes there can be variables, both on time, and on length, layers of adjournment of an organic and inorganic origin. In given article adjournment on the surfaces contacting with the cold carrie are considered only.

Fig. 5. Bibliogr. – 3 sources.

UDC 621.926

Vaitehovich P. E., Hrebianchuk P. S., Tabolich A. V. Model of the material movement in the rotor accelerator centrifugal impact crusher // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 102–104.

The features of the use of grinding units produced by the SPU "Center" and possible approaches to their calculation are analyzed. The mathematical description of the motion of individual particles of the crushed material in the rotor accelerator centrifugal impact crusher is developed. The mathematical model of particle motion along a curved blade on a rotating flat disc, which allows to determine the trajectory of the particles, the magnitude and direction of the full speed at any point on the blade is requested. A graph of full speed and the relative velocity of the particles along the blade, as well as the separation angle, which determines the direction of full speed, the angular speed of the rotor are obtained. The change of the complete particle velocity depending on the position of the rotor is analyzed. It is shown that effectively change the direction of emission of particles from the rotor can only change its design parameters and parameters of crusher.

Fig. 4. Bibliogr. – 4 sources.

UDC 621.926

Dorohokupets A. S., Frantskevich V. S. Influence of technological parameters of the dynamic separator roller mill on energy // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 105–109.

The article presents the results of computer simulation of aerodynamic processes taking place in the dynamic classifier mill toroidal grinding rolls. With the help of software package ANSYS CFX conducted analytical studies of the effect of some technological parameters of the classifier on the hydraulic resistance of the grinding unit with the construction of graph-analytical relationships.

Fig. 6. Bibliogr – 3 sources.

UDC 621.577

Filatau S. A., Valodzin V. I. Influence of ground heat source parameters and consumer on characteristics of geothermal heat pump system // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 110–116.

Ground source heat pump system is analyzed by numerical simulation in this work. Practicabilities of using of this system depend on coefficient of performance of heat pump, which is strongly influenced by time dependent source and consumer parameters. Heating power, borehole heat exchanger heat flux, coefficient of performance and heating panel surface temperature was analyzed. Influencing variables are area and emissivity factor of heating surfaces, indoor air temperature (heat consumer parameters) and average ground temperature (heat source parameter). Analysis results demonstrate high efficiency of low-temperature heating system and can be used by consideration of energy practicability of heat supply systems based on low-grade soil heat using.

Fig. 14. Bibliogr. – 13 sources.

UDC 66.021.3

Misiulia D. I., Protasov S. K. Experimental research of regular packing for mass-transfer towers // Proceedings of BSTU. 2014. No. 3: Chemistry and technology of inorganic substances. P. 117–120.

The article presents a new design of the regular packing for mass-transfer towers. The results of experimental research of pressure drop and efficiency of the developed regular packing are showed. The comparative analysis according to the main characteristics of the developed and existing regular packings is given. Application of this packing will provide rather high efficiency of mass-transfer (until 96% at desorption CO₂) at the pressure drop of the onemeter packing not exceeding 180 Pa.

Tab. 1. Fig. 2. Bibliogr. – 7 sources.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕШЕСТВ

3

$NO_3^ H_2O$	-
Е. А. Чижова, А. И. Клындюк, Н. В. Брушко, А. С. Мазько. Кристаллическая стр тура и физико-химические свойства твердых растворов мультиферроиков Bi _{1-x} Nd _x Fe _{1-x} Mn _x C	оук- О ₃
Л. С. Ещенко, А. Н. І аврилюк. О причинах дезактивации никелевого катализатора в	кон-
зерсии метана в процессе его эксплуатации	
Л. Н. Москальчук, А. А. Баклаи, Т. Г. Леонтьева. Метод оценки эффективности приг	род- ро
ных неорганических сороентов для снижения миграции СS в системе «минеральная почл	ва –
A А Затюпо II А Башкиров Г С Петров А И Галде И А Великанова Кристан	 ппи-
A A A A A A A A A A	1,111-
У Изэ. Л. А. Башкиров. С. В. Слонская. С. В. Труханов. Л. С. Лобановский. А. И.	Гя-
ляс. Кристаллическая структура и магнитные свойства высококоэрцитивных ферри	I U ITOB
$r_{1-x}Cd_xFe_{1-x}Zn_xO_{10}$	
И. М. Жарский, И. И. Курило, Е. В. Крышилович, Д. С. Харитонов. Способы пер	epa-
ботки зольных остатков ванадийсодержащих шламов ТЭС	
И. М. Жарский, О. В. Опимах, И. И. Курило, Т. В. Галковский. Синтез и свойства	сме-
цанных ванадатов железа и висмута	
И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева, А. И. Позняк. Использование базальтов и туфов в	ке-
рамических массах для плиток внутренней облицовки стен	
А. А. Затюпо, Л. А. Башкиров, Т. А. Шичкова, Г. Г. Эмелло. Синтез сегнетомагнетика Bil	FeO
из прекурсора Bi ₂₅ FeO ₃₉ и оксида Fe ₂ O ₃	
В. И. Романовский, Ю. Н. Чайка. Коррозионная устойчивость углеродистых сталей к	: де
зинфицирующим растворам	
П. Б. Кубрак, В. В. Жилинский, В. В. Чаевский. Осаждение износостойких покры	ΙТИЙ
сплавом Fe-N1 из сульфатных электролитов	 T
И. Н. Кандидатова, Л. А. Башкиров, Л. С. Лооановскии, С. В. Груханов, П. П. П. инимарии Синтаа мариитина и полиназионтина арайатра трарици разтрарар Nd. J. a. С.	lep-
(0.7 < r < 1.0)	aU ₂
$(0,7 \le x \le 1,0)$	·····
л. С. Ещенко, Г. М. Жук, А. А. Цюхан. Исследование состава и своиств продуктов тер обработки молифицированных гальваношламов	JWIO-
А. И. Сумич. Л. С. Ешенко. А. Л. Алексеев. О. Ю. Фелорова. Реагентное осажление	ио
нов жесткости с помощью карбонатсолержащих солевых композиций	
И. М. Терещенко, А. П. Кравчук, А. Ю. Стецкевич. Разработка составов накладн	юго
стекла для изделий из хрусталя и их промышленная апробация	
М. Р. Турко, О. Б. Дормешкин, Е. М. Миськов, Л. А. Соловьева. Флотация сильвин	а из
салийных руд при повышенных температурах	
Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик, З. А. Готто. Регулирование устойчи	иво-
сти и структурно-реологических свойств суспендированных жидких комплексных удоб	бре-
ний на основе активированной фосфоритной муки	
Ф. Ф. Можейко, И. И. Гончарик, З. А. Готто, Т. Н. Поткина, В. В. Шевчук. Фосфој	рит-
ная мука: способы ее получения и применение	

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА, ТЕПЛОТЕХНИКА И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ 89

поверхности теплообмена сложной конфигурации
А. А. Анлрижиевский. А. Г. Трифонов. Компьютерные метолы анализа теплотехнических
характеристик теплообменника-охладителя типа «труба в трубе»
П. Е. Вайтехович, П. С. Гребенчук, А. В. Таболич. Модель движения материала в роторе-
ускорителе центробежно-ударной дробилки 102
А. С. Дорогокупец, В. С. Францкевич. Влияние технологических параметров динамиче-
ского сепаратора среднеходной мельницы на энергозатраты 105
С. О. Филатов, В. И. Володин. Влияние параметров источника теплоты грунта и потреби-
теля на характеристики теплонасосной системы теплоснабжения 110
Д. И. Мисюля, С. К. Протасов. Экспериментальные исследования регулярной насадки для
массообменных аппаратов
РЕФЕРАТЫ121

RESUME	
--------	--