

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

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

№ 3 (176) 2015 год

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Минск 2015

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, профессор;

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;

Ю. Будиловскис, академик Европейской академии естественных наук, научный руководитель фирмы «Ineso», доктор технических наук, Литовская Республика;

Г. Скрипкюнас, заведующий кафедрой строительных материалов Вильнюсского технического университета им. Гедиминаса, доктор технических наук, профессор, Литовская Республика;

К. Т. Жантасов, профессор кафедры химической технологии неорганических веществ Южно-Казахстанского государственного университета им. М. Ауэзова, доктор технических наук, Республика Казахстан;

Narsha Ratnaweera, Professor on Water and Wastewater Technology, Head of Research, Department of Mathematical Sciences and Technology (IMT), Norwegian University of Life Science (NMBU), Kongeriket Norg (Норвегия);

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, <http://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 *А. С. Аристова*

Компьютерная верстка: *Е. В. Ильченко, С. С. Белявская, В. В. Терахович*

Корректоры: *Ю. Д. Нежикова, О. П. Приходько*

Подписано в печать 29.06.2015. Формат 60×84¹/₈.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 19,3. Уч.-изд. л. 20,7.

Тираж 110 экз. Заказ 290.

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.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 666.117.2

И. А. Левицкий, Л. Ф. Папко, М. В. Дяденко
Белорусский государственный технологический университет
СТЕКЛОЦЕМЕНТЫ ДЛЯ ВАКУУМПЛОТНЫХ СПАЕВ

Проведен синтез легкоплавких стекол системы $ZnO - PbO - B_2O_3$ при содержании компонентов, мас. %: $B_2O_3 - 10-45$; $ZnO - 5-40$; $PbO - 50-85$. Установлено, что устойчивость стеклообразного состояния определяется соотношением $ZnO / (PbO + B_2O_3)$ в составе опытных стекол.

Изучена зависимость термических и реологических характеристик стекол системы $ZnO - PbO - B_2O_3$ от химического состава. Увеличение содержания B_2O_3 , вводимого взамен PbO , обуславливает существенный рост вязкости и снижение его градиента. По способности снижать вязкость компоненты располагаются в следующий ряд: $B_2O_3 \rightarrow ZnO \rightarrow PbO$.

По результатам исследования реологических свойств стекол системы $ZnO - PbO - B_2O_3$ определена область составов, вязкость которых составляет менее 10^5 Па · с при температуре не выше $450^\circ C$, что обеспечивает требуемые показатели растекаемости. Регулирование показателей ТКЛР достигается путем создания композиций «стекло – кристаллический наполнитель». Исследовано влияние таких кристаллических наполнителей как циркон, сподумен, кордиерит на свойства композитного стеклоцемента. Заданные показатели ТКЛР, составляющие $(77 \pm 1) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, обеспечиваются при введении сподумена.

Разработан композитный стеклоцемент, предназначенный для вакуумплотного соединения волоконно-оптических элементов (ВОЭ) с металлической оправой. Показатель ТКЛР стеклоцемента составляет $77,2 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, что обеспечивает его согласование по ТКЛР с волоконно-оптическим элементом. Температура спаивания композитного стеклоцемента составляет $450 \pm 5^\circ C$, температура его деформации – $520 \pm 5^\circ C$.

Ключевые слова: стеклоцемент, волоконно-оптический элемент, легкоплавкое стекло, вакуумплотный спай, кристаллизация, температурный коэффициент линейного расширения, вязкость, растекание, механическая прочность.

I. A. Levitski, L. F. Papko, M. V. Dyadenko
Belarusian State Technological University
GLASS-CERAMIC CEMENT FOR VACUUM-TIGHT JOINT

Synthesis of fusible glass of $ZnO - PbO - B_2O_3$ system at the maintenance of components, mas. %: $B_2O_3 - 10-45$; $ZnO - 5-40$; $PbO - 50-85$ is carried out. It was established that stability of a vitreous state is defined by a ratio of $ZnO / (PbO + B_2O_3)$ in the glass composition.

Dependences of thermal and rheological characteristics of glass systems of $ZnO - PbO - B_2O_3$ from a chemical composition are studied. The increase in the maintenance of B_2O_3 superseded by PbO causes the essential growth of viscosity and decrease of its gradient. The components able to reduce viscosity are arranged in the following way: $B_2O_3 \rightarrow ZnO \rightarrow PbO$.

By the results of research of glass rheological properties of $ZnO - PbO - B_2O_3$ system, the area of glass compositions with viscosity less than 10^5 Pa · s at a temperature not over $450^\circ C$ that provides the demanded spreadability indicators is defined. Regulation of indicators of TCLE is reached by creation of compositions glass – a crystal filler. Influence of such crystal filler as zircon, spodumene, cordierite on properties of composite glass-ceramic cement is researched. The target TCLE indexes being equal to $(77 \pm 1) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ are achieved by the introduction of a spodumene.

The composite glass-ceramic cement, intended for vacuum-tight connections of fiber-optical elements with a metal frame was developed. TCLE indexes of the glass-ceramic cement are equal to $77,2 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, that coordinates it with TCLE containing a fiber-optical element. Temperature of composite glass-ceramic cement soldering is $450 \pm 5^\circ C$, temperature of its deformation – $520 \pm 5^\circ C$.

Key words: glass-ceramic cement, fiber-optics element, low-melting glass, vacuum-tight joint, crystallization, temperature coefficient of linear expansion, viscosity, spreading, mechanical strength.

Введение. Стеклоцементы широко используются для соединения различных материалов в изделиях электронной техники. В оптоэлектронике они находят применение в качестве припоев для соединения волоконно-оптических элементов с металлическими оправами. Важнейшими из свойств, которыми должны обладать стеклоцементы, являются вакуумплотность, позволяющая применить их в вакуумной электронике; высокое электрическое сопротивление; согласование по ТКЛР со спаиваемым материалом. Важное значение имеют также их реологические свойства, которые должны обеспечить спаивание материалов при низких температурах.

В зависимости от поведения стеклоцементов в процессе спаивания различают три их типа: стекловидные, кристаллизующиеся и композитные. Композитные стеклоцементы включают легкоплавкое стекло и инертный наполнитель.

Преимуществом кристаллизующихся и композитных стеклоцементов перед легкоплавкими стеклами является более высокая механическая прочность и термостойкость, что обеспечивает возможность спаивания материалов с различными показателями ТКЛР при меньших напряжениях в спае.

Широкое практическое применение в качестве припоев получили стеклоцементы на основе легкоплавких свинец- и висмутсодержащих стекол. Наиболее легкоплавкие стеклоприпои разработаны на основе систем $ZnO - PbO - B_2O_3$. Температура спаивания материалов при использовании свинецсодержащих стекол составляет $380-600^\circ C$, т. е. может регулироваться в широких пределах в зависимости от назначения [1–3].

Стеклоцементы на основе висмутсодержащих легкоплавких стекол получены на основе систем $BaO - Bi_2O_3 - B_2O_3$ и $ZnO - Bi_2O_3 - B_2O_3$ [4, 5]. Однако такие стекла могут являться альтернативой свинецсодержащим лишь при возможности проводить спаивание при температурах порядка $600^\circ C$.

Волоконно-оптические элементы получают путем спекания многожильных оптических волокон, которые представляют собой структуру «световедущая жила – светоотражающая оболочка – защитная оболочка». Для исключения возникновения напряжений в волоконно-оптическом элементе при его спаивании с металлом должно быть обеспечено его строгое согласование по данному показателю с волоконно-оптическим элементом, ТКЛР которого составляет $(77 \pm 1) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Вакуумплотная структура стеклоцемента должна формироваться в условиях обжига при температуре $450 \pm 10^\circ C$.

Основная часть. Для разработки легкоплавких стекол, используемых в качестве основы стеклоцемента, выбрана система $ZnO - PbO - B_2O_3$ при содержании компонентов, мас. %: $B_2O_3 - 10-45$; $ZnO - 5-40$; $PbO - 50-85$ с шагом 5 мас. %.

Синтез стекол проводился в электрической печи периодического действия при температуре от 1000 до $1100^\circ C$. Более высокой температурой синтеза отличаются стекла с повышенным содержанием ZnO .

По результатам оценки кристаллизационной способности стекол градиентным методом установлено, что устойчивость стеклообразного состояния определяется количественным соотношением $ZnO / (PbO + B_2O_3)$.

Кристаллизация характерна для стекол с указанным соотношением, составляющим свыше 0,20, при этом температура кристаллизации составляет $480-650^\circ C$. По данным рентгенофазового анализа в качестве кристаллических фаз выделяются бораты свинца и цинка ($PbO \cdot 2B_2O_3$ и $Zn(BO_2)_2$). Область составов некристаллизующихся стекол включает, мас. %: $B_2O_3 - 10-45$; $ZnO - 5-10$; $PbO - 50-85$.

Показатели ТКЛР опытных стекол, определенные с помощью dilatометра DIL 402 PC фирмы «Netzsch», изменяются от $60,5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ до $118 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Определяющее влияние на показатели ТКЛР опытных стекол оказывает содержание оксида свинца. Замена PbO на B_2O_3 вызывает более существенное снижение показателей ТКЛР, чем равнозначная замена PbO на ZnO .

Использование метода dilatометрии при исследовании опытных стекол позволяет определить не только показатели ТКЛР, но и характеристические температуры, отвечающие определенным значениям вязкости, то есть оценить влияние химического состава стекол на низкотемпературную вязкость.

На рис. 1 приведены dilatометрические кривые стекол с постоянным содержанием оксида цинка, равным 5 мас. %. Увеличение содержания B_2O_3 от 15 до 40 мас. %, вводимого взамен PbO , приводит к существенному росту температуры стеклования T_g (от 380 до $470^\circ C$). Dilatометрическая температура размягчения стекол также возрастает на $100^\circ C$.

Анализ данных dilatометрии стекол с различным соотношением B_2O_3 , ZnO и PbO выявляет сложный характер зависимости температуры стеклования и dilatометрической температуры размягчения от состава опытных стекол. Со снижением содержания оксида свинца происходит закономерное повышение температуры стеклования от 318 до $420^\circ C$ и температуры размягчения от 335 до $460^\circ C$.

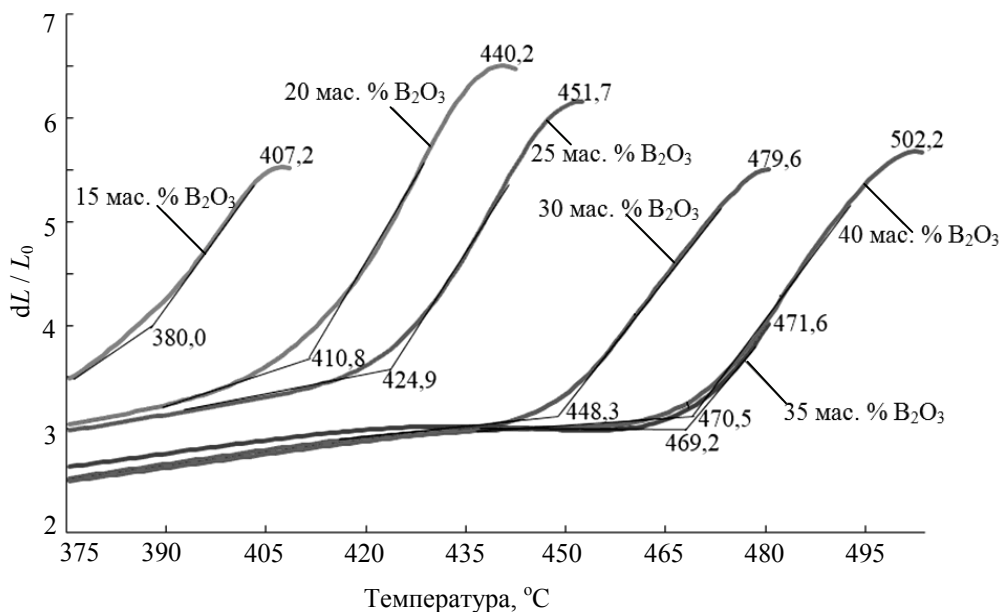


Рис. 1. Дилатометрические кривые опытных стекол с постоянным содержанием оксида цинка, равным 5 мас. %

Температура стеклования опытных стекол изменяется от 305 до 490°C, при этом определяющее влияние на показатели их низкотемпературной вязкости оказывает количественное соотношение PbO и B₂O₃ в составе стекол.

Оксид цинка проявляет более выраженное флюсующее действие, чем оксид бора.

Температурные зависимости вязкости опытных стекол в интервале 10⁹–10⁴ Па · с получены с помощью вискозиметра PPV-1000 фирмы Orton методом сжатия стеклянного цилиндра.

Увеличение содержания оксида бора от 15 до 40 мас. %, вводимого взамен PbO, обуславливает существенный рост вязкости: температура, соответствующая вязкости 10⁵ Па · с, возрастает от 470 до 575°C (рис. 2).

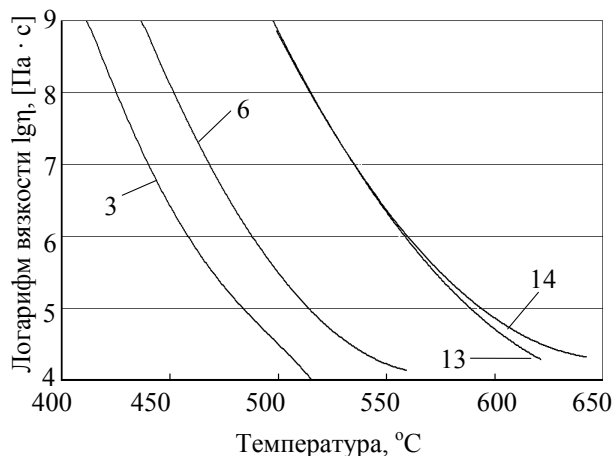
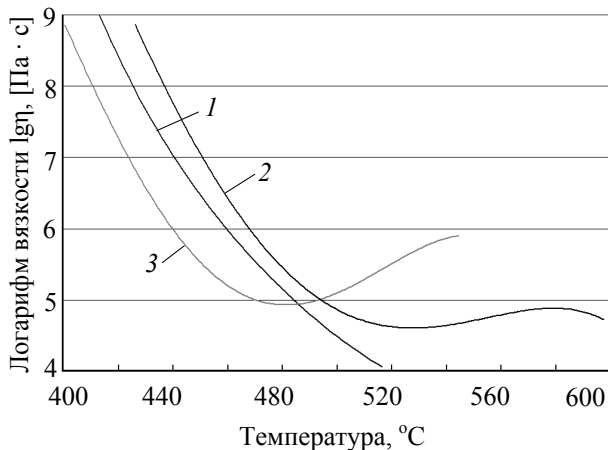


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости стекол при постоянном содержании ZnO, равном 5 мас. %

Градиент вязкости при этом уменьшается, т. е. стекло становится более «длинным».

Увеличение содержания оксида цинка от 5 до 10 мас. %, вводимого взамен оксида свинца, вызывает рост показателей вязкости. По мере перехода стекла из пластического в жидкое состояние градиент вязкости становится менее выраженным (рис. 3).



Содержание ZnO, мас. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15

Рис. 3. Температурная зависимость вязкости стекол при постоянном содержании B₂O₃, равном 10 мас. %

Особенностью температурной зависимости вязкости опытных стекол является увеличение данного показателя у образцов, содержащих 10 и 15 мас. % ZnO при температурах свыше 480°C, что обусловлено их кристаллизацией.

Замена ZnO на B_2O_3 приводит к повышению вязкости в интервале значений 10^9 – 10^5 Па · с практически на один порядок.

Кристаллизация стекол с содержанием оксида цинка 10 мас. % и более при температуре свыше 520°C обуславливает рост показателей вязкости. Значения вязкости, составляющие менее 10^5 Па · с, для исследуемых стекол достигаются при температуре свыше 490°C .

Таким образом, по результатам исследования реологических свойств стекол в интервале значений динамического коэффициента вязкости 10^{12} – 10^5 Па · с установлено, что по способности снижать вязкость составляющие компоненты располагаются в следующий ряд: $B_2O_3 \rightarrow ZnO \rightarrow PbO$. Оксид бора известен как плавень силикатных стекол, т. е. компонент, активно понижающий их вязкость. В случае исследуемых свинцовоборатных стекол более выраженное флюсующее действие оказывает оксид цинка. Это обусловлено, очевидно, влиянием B_2O_3 на структуру данных стекол.

Для выявления особенностей структуры свинцовоборатных стекол проведено их исследование методом инфракрасной спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрометра NEXUS (рис. 4).

На всех спектрах проявляются три основные полосы поглощения при 1200 – 1300 , 900 – 1050 и 695 – 700 cm^{-1} . Полоса поглощения в области 1300 cm^{-1} может быть отнесена к группам $[BO_3]$ в плоскостных сетках. Наличие максимумов по-

глощения при 1200 cm^{-1} связано, очевидно, с валентными колебаниями атомов в связях между группами $[BO_3]$ и $[BO_4]$, т. е. в связях $V^{III} - O - V^{IV}$. К деформационным колебаниям атомов в группах $[BO_3]$ относится также слабая полоса поглощения при 695 – 700 cm^{-1} . Полоса поглощения с максимумами при 900 – 1030 cm^{-1} в боратных стеклах связана с валентными колебаниями атомов в группах $[BO_4]$ [6, 7].

По мере снижения содержания оксида свинца и повышения содержания оксида бора возрастает роль B_2O_3 как стеклообразователя, формирующего каркасную структуру стекла. Появление более прочных связей с участием четырехкоординированного бора в сравнении с прочностью связей в структурной сетке, формируемой тетраэдрами $[PbO_4]$ в многосвинцовых стеклах, обуславливает рост показателей вязкости стекол с повышенным содержанием B_2O_3 .

Замена ZnO на B_2O_3 обуславливает смещение максимума поглощения в области 1200 – 1300 cm^{-1} в более высокочастотную область и усиление интенсивности поглощения в области 900 – 1030 cm^{-1} . Можно предположить, что с увеличением содержания B_2O_3 происходит дифференциация по типу борокислородных группировок с образованием обособленных структур из групп $[BO_3]$ и $[BO_4]$. Увеличение доли групп $[BO_4]$ существенно повышает степень связности структуры боратных стекол.

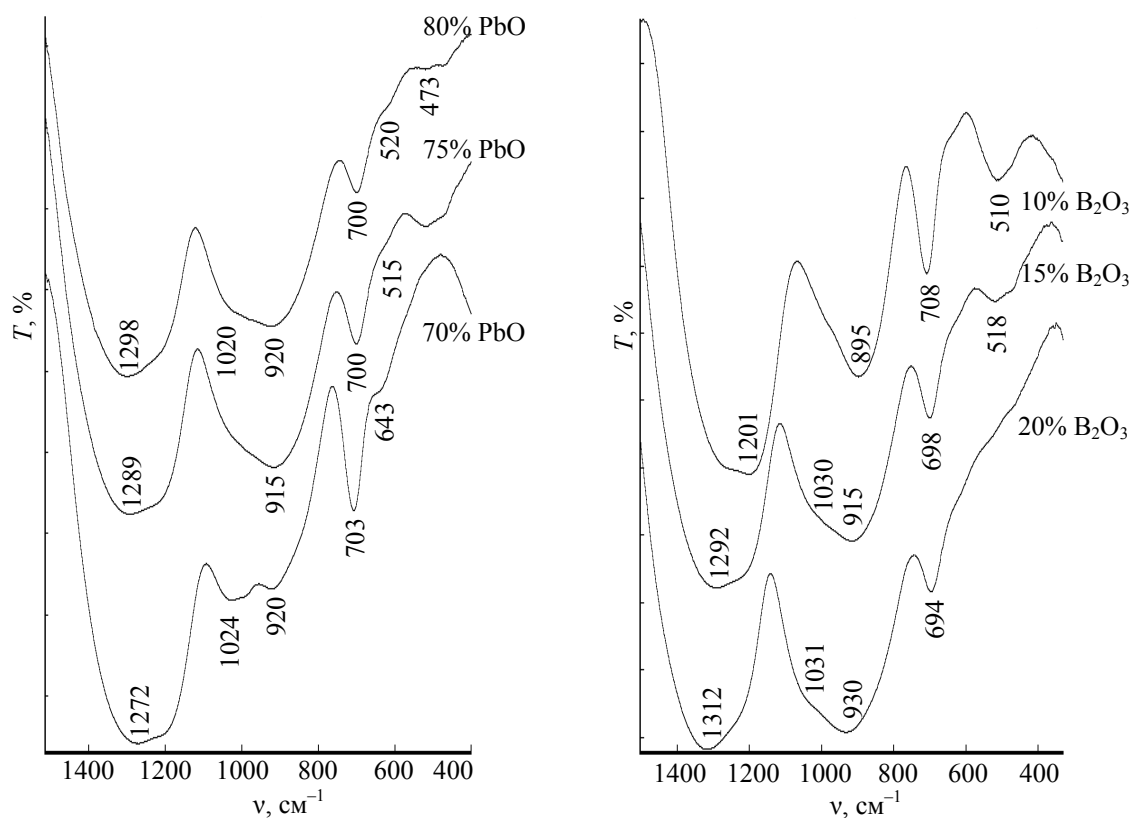


Рис. 4. ИК-спектры опытных стекол

По результатам исследования термических и реологических свойств стекол системы $ZnO - PbO - V_2O_3$ установлено, что показатели ТКЛР, наиболее близкие к заданным $((77 \pm 1) \cdot 10^{-7} K^{-1})$, имеют стекла с содержанием оксида свинца 60–70 мас. % и ZnO 20–30 мас. %. Однако с ростом содержания V_2O_3 и ZnO существенно возрастает вязкость стекол, что не позволяет взять их за основу для получения плотных спаев при температуре обжига $450^\circ C$.

Решением поставленной задачи по разработке стеклоцемента с заданным показателем ТКЛР для соединения волоконно-оптических элементов с металлической оправой является получение композитного материала, основа которого – исследуемое легкоплавкое стекло. Поэтому для последующего исследования выделена область составов некристаллизующихся стекол, включающая, мас. %: V_2O_3 – 10–15; ZnO – 5–12,5; PbO – 75–85. Показатели вязкости данных стекол в интервале температур $450–500^\circ C$ составляют не менее $10^5–10^6$ Па · с, в то время как для формирования плотного спая вязкость при температуре обжига должна составлять $10^4–10^5$ Па · с.

Поэтому проведена модификация составов исследованных стекол путем частичной замены оксида цинка на оксиды CaO и BaO в количестве от 1,5 до 5,5 мас. % с шагом 2 мас. %. В качестве базового состава для модификации по совокупности реологических и термических характеристик выбран состав стекла с массовым соотношением $V_2O_3:ZnO$, составляющим 5:3.

Введение оксидов кальция и бария обуславливает снижение вязкости практически во всем температурном интервале. Наиболее существенно влияние природы оксида-модификатора проявляется в области температур ниже температуры Литтлтона, соответствующей значению вязкости $10^{6,6}$ Па · с. Значения вязкости ниже 10^5 Па · с при температуре $450 \pm 10^\circ C$ достигаются при введении оксида кальция в количестве 3,5 мас. %.

Легкоплавкое стекло модифицированного состава имеет показатель ТКЛР $115 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ и температуру деформации $360 \pm 5^\circ C$.

Для обеспечения заданного показателя ТКЛР, составляющего $(77 \pm 1) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, и повышения термомеханической прочности композитного стеклоцемента апробированы композиции легкоплавкое стекло – кристаллический наполнитель. При выборе кристаллических наполнителей исходили из следующих требований:

– инертность по отношению к легкоплавкому стеклу для обеспечения стабильности соотношения стекловидной и кристаллической фаз;

– кристаллический наполнитель не должен плавиться и иметь модификационные превращения в температурном интервале обжига;

– наполнитель должен иметь более низкий ТКЛР, чем легкоплавкое стекло.

Показатели ТКЛР кристаллических соединений изменяются в широких пределах, но наибольший интерес представляют кордиерит (ТКЛР в диапазоне $25–700^\circ C$ составляет $26 \cdot 10^{-7} K^{-1}$), сподумен (ТКЛР в диапазоне $20–1000^\circ C$ равен $9 \cdot 10^{-7} K^{-1}$), циркон (ТКЛР в диапазоне $20–700^\circ C$ составляет $42 \cdot 10^{-7} K^{-1}$). Поэтому данные соединения использовались в качестве наполнителей в композициях с легкоплавким стеклом.

Основу композиции стекло – кристаллический наполнитель составляет порошок стекла модифицированного состава с удельной поверхностью 1,5–2,0 м²/г. По данным лазерного дисперсионного анализа, выполненного с использованием прибора «Analysette 22», преобладающая фракция включает частицы размером 5–10 мкм; частиц размером более 12 мкм – не более 5%.

Кристаллические наполнители (циркон, кордиерит и сподумен) с удельной поверхностью 1,7–2,1 м²/г вводились в состав композиций в количестве 10–30 мас. ч. на 100 мас. ч. порошка стекла. На основе композиций формировались образцы, которые обжигались при температуре $450 \pm 5^\circ C$, для определения растекаемости и ТКЛР.

Введение кристаллических наполнителей дает возможность регулировать ТКЛР стеклоцементов в достаточно широких пределах – от $77,8 \cdot 10^{-7}$ до $116,8 \cdot 10^{-7} K^{-1}$.

Заданный показатель ТКЛР, составляющий $(77 \pm 1) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, достигается при синтезе стеклоцемента на основе композиции легкоплавкое стекло – сподумен при массовом соотношении 5:1. В качестве основной кристаллической фазы в композитном стеклоцементе присутствует сподумен, в качестве сопутствующей – эвкрипит.

Заключение. Таким образом, разработанный стеклоцемент полностью соответствует следующим требованиям: по показателю ТКЛР согласован с волоконно-оптическими элементами; имеет низкую температуру обжига, составляющую $450 \pm 5^\circ C$; температура деформации составляет свыше $520 \pm 5^\circ C$; показатели T_{K100} – температуры, соответствующей удельному электросопротивлению 10^6 Ом · м, составляют $320^\circ C$. Композитный стеклоцемент обеспечивает термомеханическую прочность и вакуумплотность стекловидного волоконно-оптического элемента с металлической оправой в процессе обжига и при циклических термических нагрузках в условиях эксплуатации.

Литература

1. Журавлев А. К., Павлушкин Н. М. Легкоплавкие стекла. М.: Стройиздат. 1970. 175 с.
2. Бобкова Н. М. Легкоплавкие стекла на основе свинцово-боратных систем // Стекло и керамика. 2009. № 6. С. 12–15.
3. Корякова З., Битт В. Легкоплавкие стекла с определенным комплексом свойств // Компоненты и технологии. 2004. № 5. С. 126–128.
4. Кяо В., Чен П. Свойства бесвинцовых $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ стекол, используемых в пастах для электронной промышленности // Физика и химия стекла. 2010. №3. С. 376–383.
5. Бобкова Н. М., Трусова Е. Е. Разработка составов легкоплавких стекол на основе висмутборатной системы // Стекло и керамика. 2011. №11. С. 3–6.
6. Плюснина И. И., Харитонов Ю. А. Кристаллохимические особенности и инфракрасные спектры поглощения боратов и боросиликатов // Журнал структ. химии. 1964. Т. 4. № 4. С. 555–568.
7. Ефимов А. М., Михайлов Б. А., Аркатова П. Г. ИК-спектры боратных стекол и их структурная интерпретация // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5. № 6. С. 692–701.

References

1. Zhuravlev A. K., Pavlushkin N. M. *Legkoplavkie stekla* [Fusible glasses]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1970. 175 p.
2. Bobkova N. M. Fusible glasses on the basis of a lead and borate systems. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2009, no. 6, pp. 12–15 (in Russian).
3. Koryakova Z., Beat V. Fusible glasses with a certain complex of properties. *Komponenty i tekhnologii* [Components and technologies], 2004, no. 5, pp. 126–128 (in Russian).
4. Kyao V., Chen P. Properties of lead-free $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ of the glasses used in pastes for electronic industry. *Fizika i khimiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2010, no. 3, pp. 376–383 (in Russian).
5. Bobkova N. M., Trusova E. E. Development of compositions of fusible glasses on the basis of bismuth and borate system. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2011, no. 11, pp. 3–6 (in Russian).
6. Plusnina I. I., Kharitonov Y. A. Feature of the crystal chemistry and infrared ranges of absorption of borates and borosilicate. *Zhurnal strukturnoy khimii* [Journal of structural chemistry], 1964, vol. 4, no. 4, pp. 555–568 (in Russian).
7. Yefimov A. M., Mikhaylov B. A., Arkatova P. G. IR spectrums of the borate glasses and their structural interpretation. *Fizika i khimiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 1979, no. 6, pp. 692–701 (in Russian).

Информация об авторах

Левицкий Иван Адамович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: levitskii@belstu.by

Папко Людмила Федоровна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: papko@belstu.by

Дяденко Михаил Васильевич – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dyadenko@belstu.by

Information about the authors

Levitskii Ivan Adamovich – D. Sc. Engineering, professor, head of the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: levitskii@belstu.by

Papko Ludmila Fedorovna – Ph. D. Engineering, assistant professor, Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: papko@belstu.by

Dyadenko Mikhail Vasil'evich – Ph. D. Engineering, senior lecturer, Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dyadenko@belstu.by

Поступила 20.02.2015

УДК 666.151.1+666.1.039.2

Ю. Г. Павлюкевич, А. П. Кравчук

Белорусский государственный технологический университет

**ПОЛУЧЕНИЕ УПРОЧНЕННЫХ ЛИСТОВЫХ СТЕКОЛ
ТОНКИХ НОМИНАЛОВ**

Разработана экспериментальная установка для формирования стекол тонких номиналов методом вертикального вытягивания вниз. Изучены характер и продолжительность переходных процессов в зоне формирования листовых стекол толщиной менее 2 мм на стабильность их геометрических параметров и физико-химические свойства, определены температурно-временные режимы вытягивания листовых стекол тонких номиналов. Выявлено, что их формирование целесообразно осуществлять в интервале температур 840–850°C (вязкость стекла $10^{4.8}$ – 10^5 Па·с), поскольку стягивающее воздействие сил поверхностного натяжения не приводит к значительному сужению ленты стекла. По показателям качества поверхности вытянутые в температурном диапазоне 840–850°C стекла приближаются к флоат-стеклу, характеризуясь при этом более низкой толщиной (менее 0,5 мм). Повышение температуры до 900–950°C (в зоне активного формирования) обуславливает снижение качества поверхности и существенное сужение ленты стекла за счет сил поверхностного натяжения. При формировании ленты стекла в диапазоне температур 800–750°C на валах тянущего устройства требуется прикладывать большие усилия. Это снижает эффективность процесса.

Проведены исследования по упрочнению листовых стекол тонких номиналов, в результате которых показано, что низкотемпературная ионообменная обработка в расплаве KNO_3 при температуре 400–500°C обеспечивает существенное повышение прочности, микротвердости и термостойкости стекол. Определяющее влияние в этом температурном интервале на свойства стекол оказывает концентрация ионов K^+ , которые при обработке диффундируют на глубину 10–15 мкм в поверхностный слой стекла и обуславливают возникновение высоких значений напряжений сжатия.

Ключевые слова: вертикальное вытягивание, листовое стекло, упрочнение, низкотемпературный ионный обмен, селитра калиевая, диффузия, микротвердость, термостойкость, ударная прочность.

Yu. G. Pavlyukevich, A. P. Kravchuk

Belarusian State Technological University

**PRODUCTION OF TOUGHENED SHEET GLASSES
OF THIN NOMINALS**

An experimental apparatus for forming thin nominal glass by vertical drawing has been developed. The character and duration of transients in the area of sheet glass molding with thickness less than 2 mm in the stability of their geometric parameters and physicochemical properties have been researched. The time-temperature regimes of drawing of thin nominal sheet glass have been determined. It was found that their molding should be carried out in the temperature range of 840–850°C (glass viscosity $10^{4.8}$ – 10^5 Pa·s), since the detaching effect of surface tension forces does not lead to significant narrowing ribbon of the glass. According to the parameters of glass surface quality, glass drawn in this temperature range resembles float glass to some extent. However, it is characterized by the lower thickness (0.5 mm). The temperature increase to 900–950°C (in the active forming zone) causes the decrease of the surface quality and a significant narrowing of the glass ribbon at the expense of forces of surface tension. Being formed in the temperature range of 800–750°C on the roller drawing device the glass ribbon requires more effort high. It reduces the efficiency of the process.

The researches of toughness of thin nominal sheet glass demonstrate that the low-temperature ion-exchange treatment in the KNO_3 melt at the temperature of 400–500°C causes significant increase of strength, microhardness and glass heat resistance. The concentration of K^+ ions exercises a decisive impact on glasses properties in this temperature range. Being processed the K^+ ions diffuse to a depth of 10–15 mkm of a surface layer of the glass and cause high values of compressive stress.

Key words: vertical drawing, sheet glass hardening, low temperature ion exchange, potassium nitrate, diffusion, microhardness, thermal resistance, impact resistance.

Введение. В настоящее время тонкое листовое стекло находит применение при остеклении теплиц и фасадов зданий, при изготовлении стеклопакетов, солнечных батарей, декоративных витражей, защитного и многослойного безопасного стекла [1]. Производство листового стекла тонких номиналов актуально как с точки зрения снижения материалоемкости производства, так и снижения веса изделий на их основе.

Основными методами получения стекла тонких номиналов являются флоат-способ и способ вертикального вытягивания. Однако флоат-способ имеет ограничения по минимальной толщине формируемого стекла (не менее 1 мм) и требует сложного, дорогостоящего оборудования. Кроме того, при переходе на тонкие номиналы снижается производительность вышеуказанного метода формирования и качество поверхности стекла.

Особый интерес в производстве листового стекла тонких номиналов представляет способ вертикального вытягивания вниз [2–6]. Ведущие производители листового стекла «Corning Glass Works», «Asahi Glass» и «PPG Inds. Inc.» уделяют ему значительное внимание, являясь патентодержателями большинства изобретений по этому способу.

Следует отметить, что предприятия Республики Беларусь по производству листового стекла ОАО «Гомельстекло» (флоат-метод) и ОАО «Гродненский стеклозавод» (метод проката) не смогли организовать выпуск листового стекла толщиной менее 2,5 мм из-за недостаточной изученности процесса получения стекол тонких номиналов.

Получение стекол тонких номиналов толщиной 1–2 мм следует рассматривать в непрерывной связи с возможностью их упрочнения. От решения этой проблемы зависит надежность службы стекла в изделиях и конструкциях, долговечность эксплуатации в строительстве, быту и технике.

Упрочнение стекла может быть достигнуто термической (воздушной) и химической закалкой. Термическая закалка стекла толщиной 1–2 мм невозможна или малоэффективна, поскольку требует высоких исходных температур, что в свою очередь создает трудности, связанные с возможностью искривления стекла или повреждения поверхности. Для упрочнения стекол толщиной менее 2 мм применяют химические методы и, в частности, ионный обмен.

Метод ионного обмена позволяет в 3–6 раз повысить прочность стекла, сохраняя его прозрачность. Особенно эффективно упрочнение стекла в процессе его выработки. В этом случае отпадает необходимость в нагреве стекла, тем-

пература обработки может варьироваться в широких пределах, исключается деформация ленты стекла. Одновременно с увеличением прочности стекло и изделия из него приобретают повышенную химическую прочность, термостойкость и твердость поверхности [7–10].

Основная часть. Целью работы является разработка физико-химических и технологических основ получения листовых стекол тонких номиналов (толщиной менее 2 мм) с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Для изучения процесса формирования листового стекла тонких номиналов изготовлена экспериментальная установка (рис. 1).

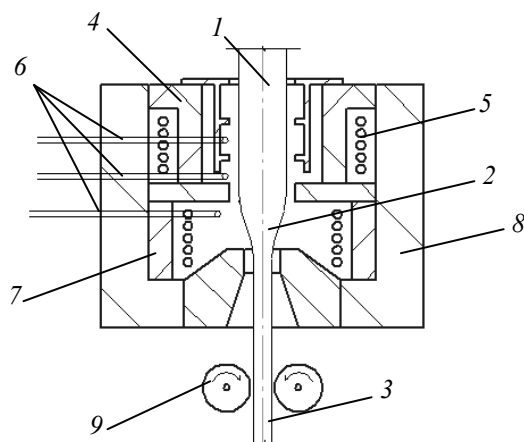


Рис. 1. Схема установки для изучения процесса формирования методом вертикального вытягивания вниз: 1 – лента стекла, подаваемая на формирование; 2 – луковица; 3 – формируемая лента стекла; 4 – верхний нагревательный блок печи; 5 – нагреватели; 6 – термопары; 7 – нижний нагревательный блок печи; 8 – огнеупорная футеровка; 9 – ролики

Формование осуществляется методом вертикального вытягивания вниз. Особенностью конструкции установки является возможность локализации теплового потока от нагревателей в небольшом объеме печи, что обуславливает градиент температур 100–150°C и позволяет утонять предварительно сформованное стекло толщиной 3–10 мм до толщины 0,2–2,0 мм.

Параметры формируемой ленты стекла определяются температурой формирования, скоростью вытягивания и скоростью охлаждения. Путем их регулирования обеспечивается минимальная величина переходной зоны и стабильность геометрических параметров ленты стекла. Стекло нагревается в печи специальной конструкции до температур 800–900°C и растягивается в непрерывную тонкую ленту стекла.

В процессе формования за счет присущей тонкому стеклу гибкости оно переводится из вертикального в горизонтальное положение. Толщина и ширина формуемой ленты стекла зависит от технологических параметров процесса (вязкости стекломассы, скорости формования ленты стекла) и конструктивных параметров установки (конструкции холодильников, размера камеры печи и т. д.).

Для проведения исследований было выбрано листовое флоат-стекло следующего химического состава, %: $\text{SiO}_2 = 72,8$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,2$; $\text{CaO} = 9,7$; $\text{MgO} = 2,7$; $\text{Na}_2\text{O} = 13,6$.

Выявлено, что при вытягивании стекла активное формование протекает в интервале температур $840\text{--}850^\circ\text{C}$, что соответствует значениям вязкости стекла $10^{4,8}\text{--}10^5 \text{ Па} \cdot \text{с}$. В этих условиях стягивающее воздействие сил поверхностного натяжения не приводит к значительному сужению ленты стекла. Скорость формования находится в пределах значений $6\text{--}230 \text{ м/ч}$. При формовании ленты стекла при температурах $900\text{--}950^\circ\text{C}$ (в зоне активного формования) качество поверхности стекла существенно снижается. Повышение температуры в зоне формования приводит к росту температуры в зоне подготовки и увеличивает время нахождения стекла в печи с вязкостью менее $10^4 \text{ Па} \cdot \text{с}$, что приводит к усилению действия стягивающих сил поверхностного натяжения и существенному сужению ленты стекла (при прочих равных условиях). Кроме того, ухудшение качества поверхности формуемого стекла может быть обусловлено явлением «саморазогрева». При охлаждении горячие внутренние слои неравномерно разогревают тонкий поверхностный слой (толщина его не более $7\text{--}10\%$ толщины ленты), что приводит к повышению температуры в поверхностном слое стекла за счет теплосодействия

ее внутренних слоев. В результате происходит частичное расплавление наружного затвердевшего слоя и, следовательно, процесс формования в переходной зоне не заканчивается, а продолжается при дальнейшем внешнем охлаждении ленты стекла.

При формовании стекла в диапазоне температур $800\text{--}750^\circ\text{C}$ высокие значения вязкости стекла затрудняют формование. На валах тянущего устройства требуется прикладывать большие усилия, что снижает эффективность формования.

С целью оценки влияния технологических параметров на стабильность геометрических характеристик формуемой ленты стекла с помощью профилометра ПРОФИ-130 изучалось качество поверхности стекла. Результаты исследований представлены в табл. 1. Проведенный анализ качества поверхности образцов показал, что по совокупности показателей (высота неровностей, глубина впадин и высота выступов и т. д.) полученные стекла несколько уступают по качеству флоат-стеклу.

Высота неровностей, определенная по 10 точкам, для флоат-стекла составляет $0,323 \text{ мкм}$, а для тянутого стекла – $0,38\text{--}1,27 \text{ мкм}$. Причем величина этого показателя зависит от толщины формуемого стекла и с уменьшением номинала стекла возрастает. Отношение толщины формуемого стекла к величине неровностей не превышает $0,1\text{--}0,5\%$. Таким образом, полученные стекла тонких номиналов по своему качеству поверхности приближаются к флоат-стеклу и при этом обладают существенно меньшим весом.

Для повышения прочностных характеристик листовых стекол тонких номиналов в работе применяли химический метод упрочнения низкотемпературным ионным обменом в расплаве KNO_3 .

Таблица 1

Характеристика профиля поверхности образцов стекла

Показатели	Величина показателя для образца стекла					
	Флоат-стекло (образец сравнения)	1	2	3	4	5
Толщина стекла, мм	3,0	0,42	0,27	0,32	0,46	0,36
Температура формования, $^\circ\text{C}$	–	850	950	900	870	850
Класс шероховатости	12б	11а	9в	11в	12б	11а
Максимальная высота неровностей R_{max} , мкм	0,361	1,27	4,84	0,768	0,588	1,53
Высота максимального выступа R_p , мкм	0,207	0,928	4,01	0,476	0,398	1,23
Глубина впадин поверхности R_{vk} , мкм	0,107	0,229	0,578	0,225	0,144	0,194
Средний шаг неровности S_m , мкм	6,27	14,6	8,35	7,53	7,28	15,3

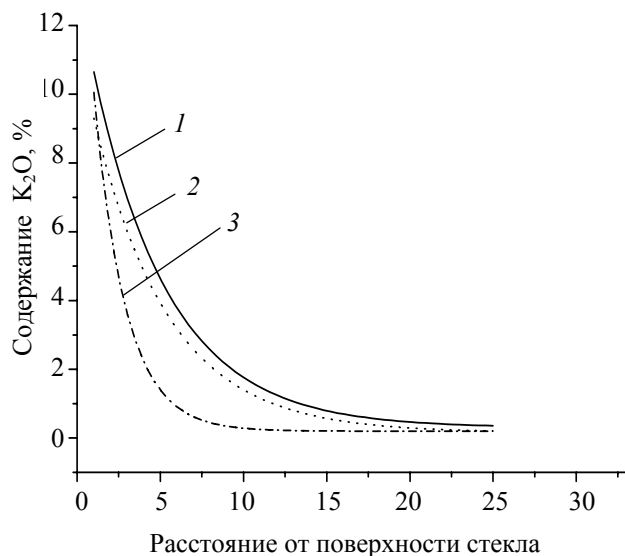


Рис. 2. Изменение содержания K₂O в поверхностном слое стекла при его ионообменном упрочнении в течение 3,5 ч при температуре: 1 – 500°C; 2 – 450°C; 3 – 400°C

Стекла обрабатывали при температуре 400–500°C в расплаве KNO₃ в течение 0,5–3,5 ч. Выбор температуры ионообменного упрочнения обусловлен тем, что, с одной стороны, ее значение должно обеспечивать получение расплава KNO₃, с другой стороны, температура расплава не должна быть выше, чем температура стеклования, чтобы не вызывать релаксацию напряжений, возникающих в результате диффузии ионов калия в поверхностный слой стекла.

В работе изучалось влияние параметров ионообменного упрочнения на глубину диффузионного слоя и величину физико-химических свойств стекол тонких номиналов.

Микроструктура и химический (элементный и оксидный) состав образцов исследовался с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOLJSM–5610 LV с системой химического анализа EDXJED–2201 JEOL (Япония).

Глубина диффузии ионов калия в поверхностный слой стекла показана на рис. 2, 3.

Выявлено, что при обработке стекол расплавом KNO₃ наблюдается резкий градиент напряжений по глубине сжатого слоя. Независимо от режимов обработки характер концентрационной зависимости K⁺ является экспоненциальным. Диффузия ионов K⁺ осуществляется в узком поверхностном слое стекла, глубина которого не превышает 10–15 мкм. Повышение времени и температуры обработки обуславливает значительный рост концентрации ионов калия в результате обмена Na⁺ ↔ K⁺ на глубине не более 1–2,5 мкм, что, по-видимому, обусловлено

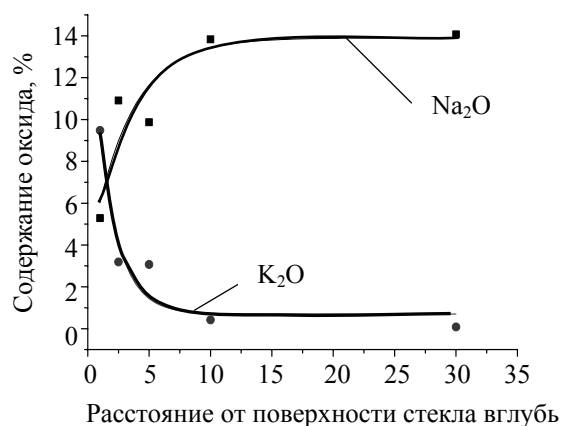


Рис. 3. Изменение содержания K₂O и Na₂O в поверхностном слое стекла при температуре 400°C и времени обработки 3,5 ч

уплотнением структуры поверхностного слоя и снижением коэффициента диффузии.

Максимальная концентрация ионов K⁺, равная 10,6%, достигается в поверхностном слое стекла при температуре 500°C и времени обработки 3,5 ч, что обуславливает возникновение высоких значений напряжений сжатия и, как следствие, прирост механической прочности стекла в 2–3 раза и термостойкости в 1,5 раза по сравнению с исходным. Сравнительная оценка физико-химических свойств стекол до и после ионообменного химического упрочнения представлена в табл. 2.

Анализ полученных данных показывает, что существенное влияние на свойства стекол тонких номиналов оказывает температура ионообменной обработки в расплаве KNO₃. Ее повышение до 500°C и времени обработки до 3,5 ч обеспечивает существенный прирост термостойкости (260°C), микротвердости (5710 МПа) и механической прочности стекол (коэффициент упрочнения 2,8).

Закключение. Рассмотренный в работе метод вертикального формования вниз характеризуется сравнительной простотой аппаратного оформления и может быть использован при утонении листового стекла, полученного методом проката, до толщины менее 2 мм. Внедрение метода вертикального вытягивания в производство не требует значительных капиталовложений и позволит организовать выпуск покровных и предметных стекол, которые в настоящее время импортируются из-за рубежа.

Таблица 2

Физико-химические свойства стекол до и после химического упрочнения

Показатели	Исходное стекло	Стекло, обработанное при температуре (выдержка 3,5 ч)		
		400°C	450°C	500°C
Глубина диффузного слоя, мкм	–	10–15		
Термическая стойкость, %	180	210	210–220	230–260
Микротвердость, МПа	4800	5300–5418	5300–5470	5350–5710
Прочность при симметричном изгибе, МПа	95	210–220	230–250	280–290
Коэффициент упрочнения при симметричном изгибе	–	2,0	2,3	2,8
Коэффициент упрочнения по прочности на удар	–	2,0	2,3	2,8

Значительно повысить физико-химические свойства листовых стекол тонких номиналов (0,4–1 мм) возможно путем низкотемпературного ионного обмена в расплаве KNO_3 .

Одновременно с увеличением прочности утоненные стекла приобретают высокую прозрачность (за счет снижения толщины стекла), повышенную термостойкость и твердость поверхности, что существенно расширяет область их применения.

Литература

1. Матвеев Г. М. Химические составы промышленных стекол массового производства: обзорная информация. М.: ВНИИЭСМ. Техн. информация, 1986. 68 с.
2. Гулоян Ю. А. Выработочные свойства стекол и условия механизированного формования стеклоизделий: обзор по материалам зарубеж. пат. информ. М.: ВНИИЭСМ. Техн. информация, 1975. 80 с.
3. Dockerty S. M. Controlling thickness of newly drawn glass sheet. Patent US, no. 3682609, 1972.
4. Ward G. R. Method of and apparatus for forming glass sheets by drawing downwardly. Patent US, no. 3579318, 1971.
5. Perfectionnements aux appareils et procede pour la fabricashion de panneaux de verre par etirage vers le bas // Corning Glass Works. Patent BE, no. 726512, 1972.
6. Матвеев Г. М., Олобикян Ж. А., Френкель Б. Н. Производство листового стекла и изделий из него: обзорная информация «Основные области патентной активности зарубежных стекольных фирм». М.: ВНИИЭСМ, 1974. 71 с.
7. Бутаев А. М. Прочность стекла. Ионнообменное упрочнение. Махачкала: ДГУ, 1997. 253 с.
8. Соболев Е. В. Состояние и перспективы работ по внедрению в производство ионнообменного метода упрочнения стекла // Ионный обмен в производстве стекла: сб. науч. ст. М. 1988. С. 3–4.
9. Казаков В. Д. Достижения в области разработки и усовершенствования способов упрочнения стекла. М.: ВНИИЭСМ, 1973. 72 с.
10. Быстриков А. С., И. В. Казявина. Ионный обмен в производстве стекла. М.: Наука, 1988. 96 с.

References

1. Matveev G. M. *Khimicheskie sostavy promyshlennykh stekol massovogo proizvodstva: obzornaya informatsiya* [The chemical compositions of industrial glass mass production: an overview]. Moscow, VNIIESM. Tekhn. informatsiya Publ., 1986. 68 p.
2. Guloyan Yu. A. *Vyrabotochnye svoystva stekol i usloviya mekhanizirovannogo formovaniya stekloizdeliy obzor po materialam zarubezh. pat. inform.* [Forehearth properties of glasses and conditions of the mechanized molding glassware review of materials abroad. US Pat. Inf.]. Moscow, VNIIESM. Tekhn. informatsiya Publ., 1975. 80 p.
3. Dockerty S. M. Controlling thickness of newly drawn glass sheet. Patent US, no. 3682609, 1972.
4. Ward G.R. Method of and apparatus for forming glass sheets by drawing downwardly. Patent US, no. 3579318, 1971.
5. Perfectionnements aux appareils et procede pour la fabricashion de panneaux de verre par etirage vers le bas // Corning Glass Works. Patent BE, no 726512, 1972.

6. Matveev G. M., Olobikyan Zh. A., Frenkel' B. N. *Proizvodstvo listovogo stekla i izdeliy iz nego: obzornaya informatsiya «Osnovnye oblasti patentnoy aktivnosti zarubezhnykh stekol'nykh firm»* [Production of flat glass and its products: an overview «The main areas of patent activity of foreign glass firms»]. Moscow, VNIIESM Publ., 1974. 71 p.

7. Butaev A. M. *Prochnost' stekla. Ionoobmennoe uprochnenie* [Strength of the glass. Ion-exchange strengthening]. Makhachkala: DGU Publ., 1997. 253 p.

8. Sobolev E. V. State and prospects of works by introduction to the ion-exchange strengthened glass production. *Ionnyy obmen v proizvodstve stekla: sbornik nauchnykh statey* [Ion exchange in the glass production: collection of scientific articles]. Moscow, 1988. P. 3–4.

9. Kazakov, V. D. *Dostizheniya v oblasti razrabotki i usovershenstvovaniya sposobov uprochneniya stekla* [Advances in the development and improvement of methods of the glass hardening]. Moscow, VNIIESM Publ., 1973. 72 p.

10. Bystrikov A. S., Kazjavina I. V. *Ionnyy obmen v proizvodstve stekla* [The ion exchange in the glass production]. Moscow, Nauka Publ., 1988. 96 p.

Информация об авторах

Павлюкевич Юрий Геннадьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pavliukevitch@belstu.by

Кравчук Александр Петрович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kravchuk@belstu.by

Information about authors

Pavlyukevich Yuriy Gennad'yevich – Ph. D. Engineering, assistant professor, Department of Glass and Ceramics Technologies. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pauliukevich@belstu.by

Kravchuk Aleksandr Petrovich – Ph. D. Engineering, senior lecturer, Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kravchuk@belstu.by

Поступила 16.02.2015

УДК 666.3-127.7, 666.3-134.1

Ю. Г. Павлюкевич, Н. Н. Гундилович

Белорусский государственный технологический университет

**МИКРОСТРУКТУРИРОВАННАЯ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТАЯ КЕРАМИКА
ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Микроструктурированные материалы получены на основе керамических масс, включающих в качестве наполнителя глинозем ГК-2, в качестве связующего – глину Керамик-Веско, стекло марки ХТ-1, гиббсит.

Установлено, что введение гиббсита в состав связующего интенсифицирует формирование муллита как в объеме материала связки, так и на поверхности зерен наполнителя. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующийся при термической диссоциации гиббсита, обладая высокой химической активностью, усиливает кристаллизацию муллита, тем самым способствует росту значений механической прочности.

Введение стекла марки ХТ-1 в состав связующего интенсифицирует процессы спекания материала благодаря активным физико-химическим взаимодействиям с образованием эвтектических составов между компонентами связующего и частицами наполнителя. Стекло марки ХТ-1 имеет алюмоборосиликатный состав и является химически и термически стойким, тем самым, его введение не приводит к ухудшению физико-химических свойств фильтрующей керамики и позволяет снизить температуру спекания материала.

Поровая структура синтезированной керамики представлена развитой сетью открытых каналообразующих пор, средний диаметр которых составляет 10 мкм, что позволяет применять ее для микрофильтрации дисперсных гидросистем: водоочистки, очистки молочных продуктов, препаратов крови, агрессивных жидкостей и т. д.

Ключевые слова: мембрана керамическая, наполнитель, связующее, пористость, проницаемость, кислотостойкость, микроструктура.

Yu. G. Pavlyukevich, N. N. Hundzilovich

Belarusian State Technological University

**MICROSTRUCTURED HIGH-ALUMINA CERAMICS
FOR FILTRATION OF DISPERSE SYSTEMS**

Microstructured materials were derived from ceramic masses including alumina GK-2 as a filler, and clay Keramik-Vesko, glass HT-1, gibbsite as a binder.

It was found that addition of gibbsite in the binder composition intensifies the formation of mullite in binder as well as on a surface of the grains of the filler. Produced by the thermal dissociation of gibbsite $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ has a high chemical activity and increases crystallization, thereby values of mechanical strength.

It was found that additions of HT-1 glass in the binder composition intensify sintering processes of the material due to active physical and chemical interactions between the components of the binder and filler particles to produce eutectic compositions. HT-1 glass is aluminoborosilicate composition. It is chemically and thermally resistant thereby its addition does not decrease the physicochemical properties of the ceramic filter and can reduce the sintering temperature of the material.

The pore structure of synthesized material is represented by an extensive network of open pores having an average diameter of 10 microns. It makes them suitable for microfiltration disperse systems: water treatment, purification of dairy products, blood products, corrosive liquids, etc.

Key words: ceramic membrane, filler, binder, porosity, permeability, acid resistance, microstructure.

Введение. В настоящее время проницаемые керамические материалы широко используются во многих отраслях промышленности: пищевой, фармацевтической, химической и нефтехимической. Наилучшими эксплуатационными свойствами обладают проницаемые материалы на основе оксида алюминия. Благодаря биоинертности, высокой механической прочности, химической устойчивости высокоглиноземи-

стые материалы применяются для микрофильтрации молока и концентрирования молочных продуктов, очистки и осветления фруктовых и овощных соков, для фильтрации рабочих жидкостей при производстве алкогольных напитков, водоочистки.

При получении высокоглиноземистой фильтрующей керамики создание необходимой микроструктуры материала возможно за счет регу-

лирования процессов спекания и фазообразования керамических масс под действием химических активных добавок и связующих веществ. Важную роль в обеспечении высокой проницаемости высокоглиноземистых керамических фильтрующих материалов, их механической и химической устойчивости играет состав и количество связующего [1–3].

Основная часть. Чтобы разработать микроструктурированную высокоглиноземистую керамику для фильтрации дисперсных систем, в работе исследованы физико-химические свойства высокоглиноземистой проницаемой керамики, а также влияние состава связующих и температуры обжига материала на формирование микроструктуры и фазового состава.

В исследуемых керамических массах в качестве наполнителя использован глинозем ГК-2, в качестве связующего – глина Керамик-Веско, стекло марки ХТ-1 и гиббсит.

Глинозем является основным структурообразующим компонентом, придающим керамическому материалу высокую химическую и термическую устойчивость, биоинертность. Благодаря сферолитной пористой структуре, частицы глинозема имеют высокую поверхностную энергию и контактную площадь соприкосновения зерен, что создает благоприятные условия для спекания.

Глина огнеупорная веселовская Керамик-Веско ТУУ 14.2-0028-20-49-001 (Украина) относится к каолинито-гидрослюдистым полукислым глинам. По гранулометрическому составу она является пластичной, тонкодисперсной, с содержанием глинистых частиц размером менее 0,005 мм 88,0–99,8%. Число пластичности – 15–25. Усредненный химический состав глины представлен следующими оксидами, %: SiO_2 – 53,46; Al_2O_3 – 32,0; Fe_2O_3 – 0,75; TiO_2 – 1,10; CaO – 1,10; MgO – 0,40; Na_2O – 0,49; K_2O – 2,10; потери при прокаливании (ППП) – 8,60.

Стекло ХТ-1 ГОСТ 19808 (Республика Беларусь) является химически и термически стойким, имеет бороалюмосиликатный состав, применяется для изготовления изделий медицинского назначения и характеризуется плотностью 2370–2400 кг/м^3 , ТКЛР $(5,4–5,7) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, высокой водостойкостью и щелочестойкостью. На сегодняшний день на ПРУП «Борисовский хрустальный завод» накоплены значительные запасы стекла, требующие утилизации. Стекло образуется при сливе верхних слоев стекломассы на стадии формования стеклоизделий и является отходом производства. Усредненный химический состав стекла ХТ-1 представлен оксидами, %: SiO_2 – 72,0; Al_2O_3 – 6,0; B_2O_3 – 10,50; CaO – 0,80; Na_2O – 6,70; K_2O – 1,80; BaO – 2,0.

Гиббсит (гидраргиллит) ГБ-1 ТУ 1711-004-00200992 является минералом, состоящим из $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$. При его нагреве образуется активная форма оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, способная легко взаимодействовать с компонентами связующего и влиять на спекание, фазовый состав и свойства материала. Усредненный химический состав гиббсита ГБ-1, %: SiO_2 – 0,05; Al_2O_3 – 65,0; CaO – 0,1; MgO – 0,1; Na_2O – 0,1; K_2O – 0,1, ППП – 34,55.

Содержание глинозема ГК-2 в составах керамических масс варьировалось в пределах 75–85%, стекла марки ХТ-1 – 3,75–12,5%; глины Керамик-Веско – 7,5–20%; гиббсита ГБ-1 – 2,5–5%. Сверх 100% в массу вводился мел МК-1 и кокс КЛ-1 в количестве 5%. Пределы варьирования сырьевых компонентов выбраны на основе анализа научно-технической литературы и результатов предварительно проведенных исследований.

Глинозем рассеивался на ситах, использовалась фракция 100–250 мкм. Глина Керамик-Веско, стекло ХТ-1, гиббсит ГБ-1, мел МК-1 или кокс КЛ-1 подвергались магнитному обогащению и измельчению в шаровой мельнице SPEEDY (Италия) методом совместного мокрого помола компонентов при влажности 40–45% до остатка на сите № 0063 – 1,0–2,0%. Соотношение мелющих тел к сухой массе размалываемого материала составляло 1,5:1. Полученный шликер смешивался с глиноземом и высушивался. Из смеси приготавливался пресс-порошок с влажностью 6–8%. Прессование осуществлялось на гидравлических прессах при давлении 60 МПа. Сформованные образцы подвергались обжигу в лабораторной электрической печи фирмы «Nabertherm» при 1250–1350°C с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Термический анализ керамических масс осуществлялся на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы NETZSCH (Германия). Фазовый состав синтезированных материалов изучался на дифрактометре ДРОН-7 с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей. Исследования микроструктуры проводились на сканирующем электронном микроскопе JEOL 7600F (Япония) с системой химического анализа EDXJED-2201 JEOL (Япония). Оценка степени однородности полученных образцов на макроуровне осуществлялась на основании методики анализа результатов исследования кинетики водонасыщения и сушки материалов. Открытая пористость материала определялась по методике ГОСТ 2409. Исследования механической прочности при сжатии синтезированных материалов выполнены на гидравлическом прессе марки Walter + bai ag серии LFM 100 (Швейцария) по стандартной методике согласно ГОСТ 8462.

Исследование механической прочности образцов позволило установить, что значения предела прочности при сжатии образцов, полученных при температуре обжига 1250°C составляют 0,167–2,083 МПа, при температуре 1300°C – 0,291–3,125 МПа, при температуре 1350°C – 0,860–12,526 МПа, определяются степенью спекания материала, характером пористости и фазовым составом.

Установлено, что величина механической прочности фильтрующей керамики также определяется площадью контакта между частицами. Чем она выше, тем на большую площадь распределяется прилагаемая нагрузка, а, следовательно, и выше механические показатели. Площадь контакта частиц в материале зависит от количества вводимого связующего и дисперсности зерен наполнителя. При фракции глинозема 100–250 мкм наибольшая прочность достигается при введении 25% связующего.

Для керамических проницаемых материалов пористость, размер пор, степень однородности структуры и проницаемость являются основными качественными характеристиками, определяющими фильтрующую способность материала и его эксплуатационную надежность.

Исследование микроструктуры синтезированных материалов показало (рис. 1), что при размере каркасообразующих частиц, равном 100–250 мкм, в материале преимущественно преобладает пористость с размером пор от 10 до 40 мкм, что позволяет обеспечить микрофильтрацию дисперсных гидросистем [4].

Открытые, связанные между собой сети пор в структуре материала сохраняются при введении в состав массы связующего в количестве до 20 мас. %. Дальнейшее увеличение связующего приводит к заполнению пор в процессе обжига и снижению общей пористости, росту количества закрытых и тупиковых пор, не участвующих в процессах фильтрации.

Методом анализа кинетики водонасыщения и сушки образцов керамических мембран установлено, что материалы характеризуются высокой степенью однородности структуры на макроуровне. При температуре обжига 1250°C значения открытой пористости составляют 52,87–55,66%; при температуре 1300°C – 49,30–54,91%; при температуре 1350°C – 41,43–49,74%.

Анализ дифрактограмм позволил установить, что в исследуемых проницаемых материалах основной кристаллической фазой является корунд и муллит. Введение гиббсита приводит к росту механической прочности, что обусловлено активизацией процесса муллитобразования [5].

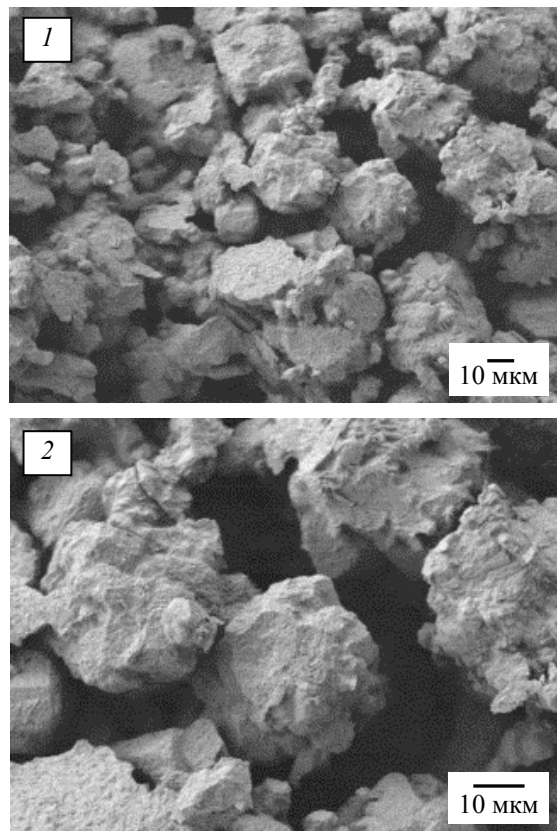


Рис. 1. Микроструктура проницаемой высокоглиноземистой керамики, обожженной при температуре 1350°C: 1 – при увеличении $\times 500$; 2 – при увеличении $\times 1000$

Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), исследуемые массы имеют экзоэффект в интервале температур 920–990°C, который обусловлен образованием скрытокристаллического муллита, причем величина экзоэффекта зависит от содержания глины и гиббсита в составах масс. При равном содержании глины величина экзоэффекта выше у составов, содержащих гиббсит, что свидетельствует об активном взаимодействии оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующегося при разложении $\text{Al}(\text{OH})_3$ в интервале температур 220–360°C, с оксидом кремния SiO_2 , входящим в состав связующего (рис. 2).

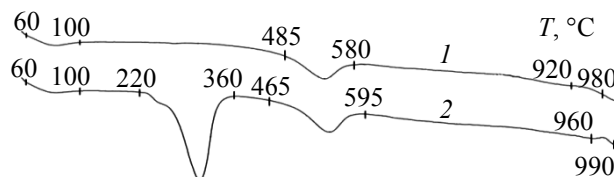


Рис. 2. Кривые ДСК исследуемых масс: 1 – без гиббсита; 2 – с гиббситом

Муллитобразование в структуре связующего видно на снимках микроструктуры модельного состава (рис. 3), содержащего глину

Керамик-Веско, стекло марки ХТ-1 и гиббсит ГБ-1, а также обожженного при температуре 1350°C. Введение гиббсита способствует росту игольчатых кристаллов муллита и степени кристалличности материала связки.

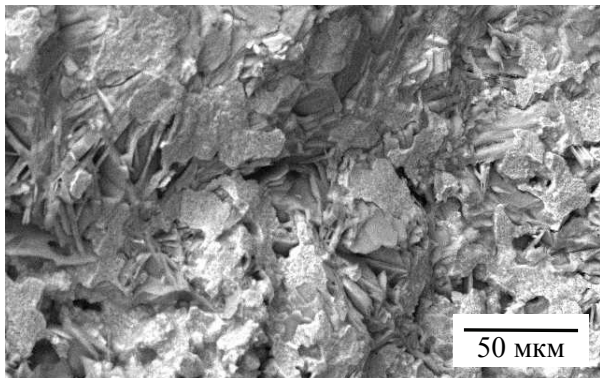


Рис. 3. Микроструктура образца модельного состава, содержащего гиббсит

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик керамических мембран является проницаемость. Она характеризует способность материала пропускать дисперсионную среду, определяет производительность фильтрующей системы. Известно, что проницаемость материала определяется пористостью, размером и формой пор, а также структурой порового пространства. Значения коэффициента проницаемости и открытой пористости исследуемых керамических образцов, обожженных при температуре 1350°C, составляют $(4,213-5,867) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$. Наблюдается корреляция значений коэффициента проницаемости образцов со соответствующими значениями открытой пористости.

Заключение. В результате проведенной работы установлено, что введение гиббсита в состав связующего интенсифицирует формирование муллита как в объеме материала связки, так

и на поверхности зерен наполнителя. Оксид $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующийся при термической диссоциации гиббсита, обладая высокой химической активностью, усиливает кристаллизацию муллита, тем самым способствует росту значений механической прочности.

Исследование микроструктуры керамических мембран позволило установить, что поровая структура материала представлена развитой сетью открытых каналобразующих пор со средним размером 10 мкм, что позволяет применять разработанный материал для микрофильтрации дисперсных гидросистем. Повышение содержания связующего в составе масс приводит к увеличению количества образующегося при обжиге расплава и заполнению пор материала стеклофазой. Введение в массу для производства керамических мембран связующего в количестве более 20 мас. % приводит к снижению открытой пористости и возникновению закрытых пор, не участвующих в процессах фильтрации.

Изучение кинетики водонасыщения и сушки образцов керамических мембран позволило установить, что структура полученных материалов однородна на макроуровне, обеспечивает эффективное использование всего объема фильтрующего материала.

В результате выполнения исследований разработан состав керамической массы, включающий в качестве наполнителя глинозем в количестве 80%, а в качестве связующего – глину огнеупорную Керамик-Веско – 12,5%; стекло марки ХТ-1 – 5%; гиббсит ГБ-1 – 2,5%; мел МК-1 – 5%, обеспечивающий при температуре синтеза 1350°C высокие эксплуатационные свойства фильтрующей керамики: кислотостойкость 99,65%, механическую прочность при сжатии 6,41 МПа, коэффициент проницаемости $5,32 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$.

Литература

1. Burggraaf A. J. Fundamentals of inorganic membrane science and technology. Amsterdam: Elsevier science, 1996. 709 p.
2. Емченко И. В. Особенности улучшения свойств керамических изделий путем интенсификации процессов их спекания. Львов: Львовская коммерческая академия. 2006. 244 с.
3. Tsapatsis M. Structure and aging characteristics of the permselective SiO_2 -Vycor membranes // Journal of Membrane Science. 1994. No. 87. P. 281–296.
4. Кульков С. Н. Особенности синтеза керамики на основе порошков Al_2O_3 различной дисперсности // Перспективные материалы. 2010. № 6. С. 73–75.
5. Григорьев М. В. Исследование механических свойств корундовой керамики при изменении пористости и размеров кристаллитов // Журнал Сибирского федерального университета. 2011. № 4. С. 113–120.

References

1. Burggraaf A. J. Fundamentals of inorganic membrane science and technology. Amsterdam, Elsevier science, 1996. 709 p.

2. Yemchenko I. V. *Osobennosti uluchsheniya svoystv keramicheskikh izdeliy putem intensivifikatsii protsessov ih spekaniya* [Features to improve the properties of ceramic products by the intensification of the sintering]. Lvov, Lvovskaya kommercheskaya akademiya, 2006. 244 p.

3. Tsapatsis M. Structure and aging characteristics of the permselective SiO₂-Vycor membranes. *Journal of Membrane Science*, 1994, no. 87, pp. 281–296.

4. Kulkov S. N. Osobennosti sinteza keramiki na osnove poroshkov Al₂O₃ razlichnoy dispersnosti. *Perspektivnye materialy* [Perspective materials], 2010, no. 6, pp. 73–75.

5. Grigorev M. V. Issledovanie mehanicheskikh svoystv korundovoy keramiki pri izmenenii poristosti i razmerov kristallitov. *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta* [Journal of Siberian Federal University], 2011, no. 4, pp. 113–120.

Информация об авторах

Павлюкевич Юрий Геннадьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pauliukevich@belstu.by

Гундилович Николай Николаевич – аспирант кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gundilovich@belstu.by

Information about the authors

Pavlyukevich Yuriy Gennad'yeovich – Ph. D. Engineering, assistant professor, Department of Glass and Ceramics Technologies. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pauliukevich@belstu.by

Hundzilovich Nikolay Nikolaevich – Ph. D. Student, Department of Glass and Ceramics Technologies. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gundilovich@belstu.by

Поступила 18.02.2015

УДК 628.316:54:544.72

Е. Г. Сапон, В. Н. Марцунь

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФОСФАТОВ
МАТЕРИАЛАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ**

Ограничение поступления соединений фосфора в водные объекты имеет важное значение для регулирования антропогенной эвтрофикации. Избыточное поступление фосфора приводит к изменению их трофического статуса. Увеличение трофности ведет к «цветению» и снижению качества воды.

В работе проведено сравнение и выбор доступных материалов для удаления фосфатов из сточных вод на очистных сооружениях. Были отобраны доступные и недорогие материалы, содержащие Al, Fe, Ca и Mg. Испытан ряд материалов различного происхождения: природное сырье, отходы производства и промышленный сорбент. Установлены зависимости степени очистки по фосфатам от удельного расхода материалов.

Среди испытанных материалов наиболее эффективными являются отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти (ОКК), шлам водоподготовки (ШВП), электросталеплавильный шлак (ЭСПШ), доломит, термообработанный при 700°C и Polonite. Установлены значения предельной емкости по фосфатам для ОКК, ШВП, ЭСПШ и доломита термообработанного, которые соответственно равны: 21,2; 13,6; 35,3, и 70,8 мг PO₄³⁻/г. Меньшей степенью очистки от фосфатов характеризуются необработанное природное сырье (мел, глина, доломит, трепел) и осадки электрокоагуляционной очистки сточных вод.

Результаты исследований, полученные в лабораторных условиях, подтверждены на сточных водах очистных сооружений канализации.

Ключевые слова: эвтрофикация, фосфаты, очистка сточных вод, отходы производства.

Ye. G. Sapon, V. N. Martsul

Belarusian State Technological University

**PHOSPHATES PURIFICATION OF WASTE WATER
BY NATURAL MATERIALS AND INDUSTRIAL WASTES
(COMPARATIVE STUDY)**

The management phosphates in freshwater has significant importance to regulate eutrophication. Phosphate excess leads to highly undesirable changes in ecosystems structure. The increasing of water body trophicity can result in water quality deterioration.

This paper presents the testing results of reactive materials used for phosphorus removal from wastewater at sewage treatment plant. Twelve materials of different origin available in Belarus were tested as potential reactive materials for phosphates removal. They are natural materials, industrial by-products and manufactured sorbents.

Based on chemical composition the available and inexpensive materials rich in Al, Fe, Mg and Ca were selected. Relationship between purification degree of phosphates and specific material consumption (mg/mg PO₄³⁻) was investigated to choose potential reactive materials for phosphorus. Four materials (water conditioning sludge (WCS), dead-catalyst of petroleum hydrocarbon cracking (DCC), electric arc furnace slug (EAF-slug), dolomite burnt at 700°C) have been chosen for detailed sorption tests. WCS, DCC, EAF-slug and burnt dolomite have the apparent sorption capacities of: 13.6; 21.2; 35.3; 70.8 mg PO₄³⁻/g respectively. Results have shown that the raw natural materials (chalk, clay, dolomite and tripoli powder) and wastewater electric coagulation treatment sludge are of low efficiency.

Results for experiments with synthetic solutions of phosphates are in correlation with results for actual wastewaters.

Key words: eutrophication, phosphates, wastewater treatment, industrial wastes.

Введение. На протяжении последних нескольких десятилетий значительное внимание уделяется вопросу снижения поступления соединений фосфора в водные объекты. Это имеет большое значение для управления процессом антропогенной эвтрофикации, так как фосфор играет

ключевую роль в увеличении численности организмов низших трофических уровней водных экосистем – бактерий, водорослей и др. [1]. Избыточное поступление соединений фосфора в экосистемы приводит к повышению их трофического статуса по отношению к естественному.

При этом нарушается сложившаяся система пищевых отношений и возникает новая, возрастает первичная биопродукция (трофность) и биогенная миграция. Рост трофности приводит к «цветению» воды в период вегетации, что неблагоприятно сказывается на состоянии водного объекта и он становится непригодным для большинства вариантов природопользования [2].

Поступление фосфора в водные объекты обусловлено сбросом сточных вод и поверхностного стока с урбанизированных и сельскохозяйственных территорий [3]. Регулирование поступления фосфора может осуществляться сбалансированным применением минеральных удобрений и очисткой сточных вод от фосфора до безопасного для экосистем уровня.

В очистке сточных вод от фосфора распространение получили следующие способы: биологическая дефосфотация фосфораккумулирующими организмами, химическое осаждение соединений фосфора в виде малорастворимых соединений и сорбция с использованием материалов с высоким потенциалом удаления фосфатов.

Первые два способа наиболее целесообразно использовать на очистных сооружениях канализации производительностью по показателю эквивалентного населения (ЭН) более 10 000. В Республике Беларусь допустимые концентрации общего фосфора установлены в зависимости от массы органических веществ, поступающих со сточными водами, и составляют 4,5 и 2,0 мг/дм³ для очистных сооружений, у которых ЭН находится в пределах 10 001–100 000 и более 100 001 соответственно. Для очистных сооружений со значением показателя ЭН менее 10 001 общий фосфор не нормируется [4]. Однако неконтролируемый сброс фосфорсодержащих сточных вод от малых очистных сооружений в пределах водосборных бассейнов водных объектов может привести к превышению предельно допустимой концентрации фосфатов (ПДК – 0,066 мг P/дм³).

Для очистных сооружений малой производительности использование реагентной или биологической очистки ограничено высокими капитальными и эксплуатационными затратами, сложностью реализации и управления. Поэтому исследования в данной области сконцентрированы на поиске недорогих доступных фильтрационных материалов и оценке их способности удалять фосфаты из сточных вод. Исследован широкий спектр материалов, включая горные породы, отходы производства и промышленные сорбенты [5], которые классифицируют по происхождению и сорбционной емкости [6]. В соответствии с происхождением сорбенты разделяют на природные, отходы производства и искусственные. По сорбцион-

ной емкости (мг PO₄³⁻/г) они классифицируются на материалы с очень низкой (менее 0,3), низкой (0,3–1,5), средней (1,5–3,1), высокой (3,1–30,6) и очень высокой (более 30,6) емкостью по фосфатам [6].

Известно использование следующих природных материалов для очистки сточных вод от фосфатов: гранулированной бентонитовой глины [7], арагонита, клиноптилолита, монтмориллонита, известняка-ракушечника [8], доломита [9], волластонита [10]. Проведены исследования отхода промышленности – доменного шлака [11], промышленных сорбентов – Polonite® [12], Filtra P® [13], Filtralite P® [14].

Целью данной работы было оценить возможность использования для очистки сточных вод от фосфатов материалов на основе природного сырья и отходов.

Основная часть. В качестве объекта исследования были выбраны доступные в Беларуси материалы и сорбенты с высоким содержанием соединений Al, Fe, Ca и Mg. Использованы три группы материалов – природное сырье, отходы производства и промышленные сорбенты. Они представлены легкоплавкой глиной, трепелом, доломитом, мелом, отработанным катализатором крекинга, электросталеплавильным шлаком, осадками очистных сооружений промышленных предприятий и промышленным сорбентом Polonite®. Оксидный состав использованных материалов приведен в табл. 1.

Легкоплавкая глина – горная порода, состоящая из одного или нескольких минералов группы алюмосиликатов. По размеру частиц к глинам принадлежат породы, состоящие более чем на 50% (здесь и далее мас. %) из частиц до 0,01 мм. В работе использовали глину месторождения «Лукомль-1» (Витебская область), относящуюся к гидрослюдисто-каолининовой группе с высоким содержанием железа [15].

Трепел месторождения «Стальное» Могилевской области представляет собой горную породу, особенностью которой является содержание цеолитов до 30% [16].

Мел – мономинеральная порода биохимического происхождения, основной компонент которой CaCO₃. В работе использовали мел Волковысского месторождения (Гродненская область) [17].

В работе применялся доломит месторождения Руба (Витебская область). Соотношение по массе CaO : MgO = 1,46. Объемная масса доломита составляет 2000–2800 кг/м³ [17].

Отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти (ОКК) – отход четвертого класса опасности [18], который образуется на ОАО «Мозырский нефтеперерабатывающий завод». ОКК представляет собой мелкодисперсный

порошок серого цвета. ОКК образуется при периодической замене катализатора крекинга (партия-1) и разрушении частиц катализатора, уловленных на электрофильтре (партия-2). Размер частиц партии-1 составляет 10–100 мкм, для партии-2 – 5–20 мкм. Активным компонентом ОКК является цеолит, содержание которого составляет до 40% [19].

Электросталеплавильный шлак (ЭСПШ) ОАО «Белорусского металлургического завода» (БМЗ) – побочный продукт производства стали, который относится к отходам четвертого класса опасности [18].

Шлам водоподготовки – отход четвертого класса опасности [18], образующийся на Минской ТЭЦ-3 в процессе реагентного умягчения воды.

Осадки электрокоагуляционной очистки сточных вод ОАО «Белкард», ОАО «Гродно-торгмаш» и РУП «Могилевский металлургический завод» (ММЗ) представляют собой отходы, образующиеся в результате очистки сточных вод гальванического производства [19], которые относятся к третьему классу опасности [18].

Polonite® – промышленный сорбент, получаемый путем обжига при 900°C и последующего дробления известкового минерала – опоки [12, 21].

Растворы фосфатов готовили с использованием однозамещенного фосфата калия и 0,01 М КСl. Значение pH корректировали до значения $7,0 \pm 0,5$ растворами 0,01 М КОН и HCl.

Определение влияния удельного расхода материалов на степень очистки от фосфатов проводилось на растворах фосфатов концентрацией 100 мг $PO_4^{3-}/дм^3$. Навеску мелкодисперсного материала (размерами частиц не более 0,25 мм), высушенного до влажности не более 1%, дозировали в раствор, и выдерживали при периодическом перемешивании два часа. Затем сорбент отделяли на бумажном фильтре «белая» лента. В фильтрате определяли остаточное содержание фосфатов.

При использовании образцов доломита, полученных в результате термической обработки в течение одного часа при температурах от 200 до 700°C с шагом 100°C, навеску материала дозировали в раствор фосфатов с концентрацией 100 мг $PO_4^{3-}/дм^3$ и выдерживали в течение одного часа при постоянном перемешивании. После этого пробу фильтровали, в фильтрате определяли остаточное содержание фосфатов и значение pH.

Таблица 1

Усредненный оксидный состав исследуемых материалов, мас. %

Оксиды	Глина [15]	Трепел [16]	Мел [17]	Доломит*	Доломит, термообработанный при 700°C*	ОКК [19]	ЭСПШ «БМЗ»*	Шлам «ТЭЦ-3»*	Осадок «Белкард» [20]	Осадок «Гродно-торгмаш» [20]	Осадок «ММЗ» [20]	Polonite [12]
CaO	4,3	21,0	54,3	30,0	37,3	–	53,3	69,7	5,0	3,9	0,7	25,1
FeO	7,5	1,7	0,1	0,4	1,5	–	8,0	16,2	47,6	30,4	77,0	2,7
Al ₂ O ₃	13,2	7,6	0,6	0,3	1,8	51,4	5,5	–	0,5	4,8	0,7	5,3
MgO	2,5	2,5	0,6	21,0	27,1	–	2,6	8,4	–	0,4	0,5	0,8
SiO ₂	65,1	64,6	1,2	1,7	5,7	45,3	20,2	5,7	2,7	–	6,4	60,1
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–	–	15,1	5,9	2,7	–
MnO	–	–	–	–	–	–	3,0	–	–	–	5,9	–
SO ₃	–	0,1	–	–	–	–	1,7	–	1,9	0,8	0,2	–
K ₂ O	0,8	1,3	0,2	0,7	1,0	–	–	–	–	0,2	–	1,0
Na ₂ O	1,2	1,0	0,1	1,0	1,5	0,9	–	–	–	5,1	–	0,2
TiO ₂	0,3	0,2	–	–	–	–	–	–	0,4	0,6	–	0,3
ZnO	–	–	–	–	–	–	2,5	–	4,8	4,8	–	–
P ₂ O ₅	–	–	–	–	–	–	–	–	3,2	30,6	–	1,0
La ₂ O ₃	–	–	–	–	–	2,1	–	–	–	–	–	–
CO ₂	5,1	–	42,9	44,9	24,1	–	3,2	–	18,8	12,5	5,9	–

* Элементный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201.

Для характеристики эффективности использования материалов определяли емкость по фосфатам. За емкость принимали количество фосфатов, удаляемое из раствора на единицу массы материала. Исследование емкости материалов по фосфатам проводили в закрытых непрозрачных полиэтиленовых емкостях. В растворы с различными концентрациями фосфатов в диапазоне 1–300 мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$ дозировали исследуемый материал. Пробы выдерживали при температуре $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$, постоянно перемешивая в течение двух суток. Отработанный сорбент отделяли фильтрованием. В фильтрате определяли остаточное содержание фосфатов. Экспериментальные данные аппроксимировали с помощью уравнения Ленгмюра [6]:

$$A = A_\infty \frac{K_L \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}, \quad (1)$$

где A , A_∞ – значения емкости по фосфатам и максимальной емкости по фосфатам соответственно, мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{г}$; K_L – константа равновесия; C_p – равновесная концентрация фосфатов в растворе, мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$.

Значение A , мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{г}$, материала определяли по формуле (2):

$$A = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{ост}}$ – исходная и остаточная концентрация фосфатов в растворе, мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$; V – объем пробы, дм^3 ; m – масса навески материала, г.

Коэффициент распределения фосфатов определяли по формуле (3):

$$K_p = \frac{A_{\text{макс}}}{C_p}, \quad (3)$$

где $A_{\text{макс}}$ – максимальная емкость по фосфатам, мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{г}$; C_p – равновесная концентрация фосфатов, мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$.

Концентрацию фосфатов определяли фотометрическим методом [22], рН – потенциометрическим методом [23].

Для предварительной оценки эффективности использования выбранных материалов были проведены эксперименты по определению влияния удельного расхода материалов на степень очистки от фосфатов растворов с концентрацией 100 мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$. Результаты экспериментов представлены на рис. 1.

Из всех испытанных материалов наименьшая степень удаления фосфатов в условиях эксперимента достигнута при использовании необработанного природного сырья (рис. 1, а).

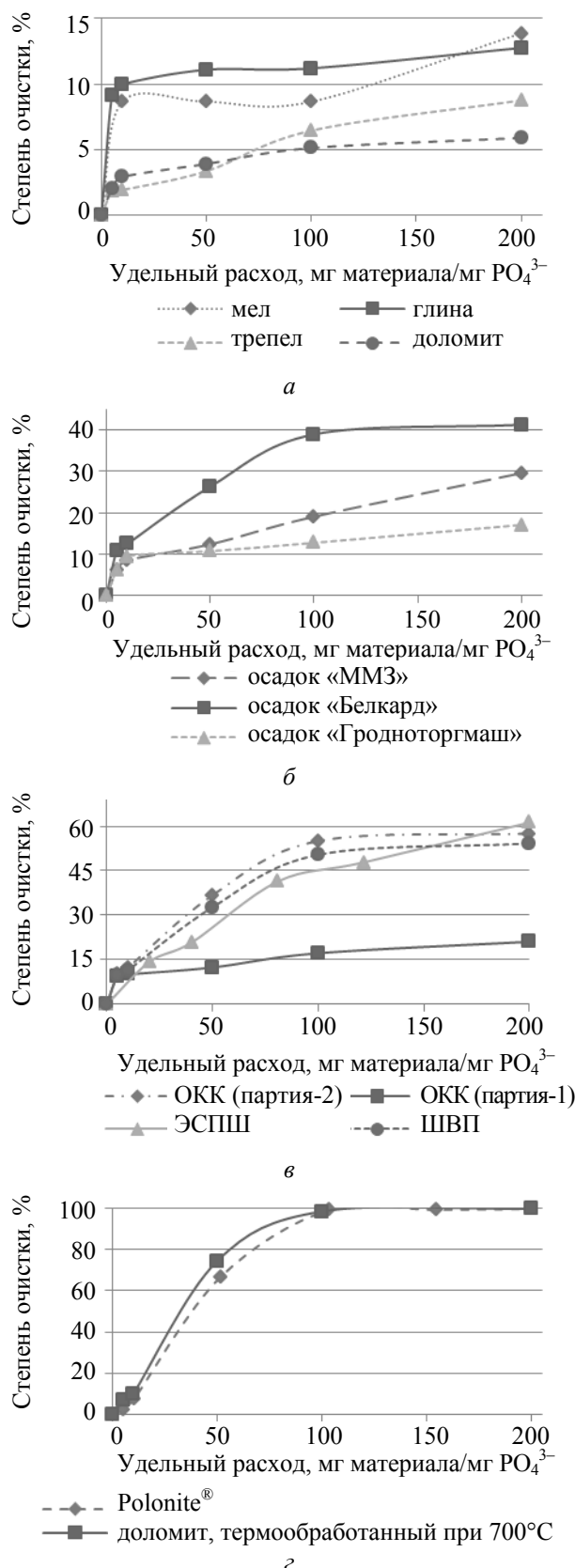


Рис. 1. Зависимость степени очистки по фосфатам от расхода материала: а – природное сырье; б – осадки электрокоагуляционной очистки сточных вод; в – отходы производств и водоподготовки; г – Polonite® и доломит, термообработанный при 700°C

Удаление фосфатов в данном случае, вероятно, основано на физической сорбции поверхностью материалов. Максимальная степень очистки от фосфатов не превышала 15%. В порядке уменьшения степени очистки при удельном расходе 200 мг материала/мг PO_4^{3-} природное сырье располагается в следующей последовательности: мел, легкоплавкая глина, трепел и доломит.

Известно, что термическая обработка природных материалов приводит к увеличению их сорбционной способности по отношению к фосфатам [21]. Для исследования влияния условий термической обработки на степень очистки от фосфатов среди испытанных горных пород был выбран доломит, термическая активация которого требует меньших энергетических затрат [23]. Кроме того, данное сырье является доступным по стоимостным характеристикам.

Результаты использования доломита, подвергнутого термической обработке, для удаления фосфатов приведены на рис. 2.

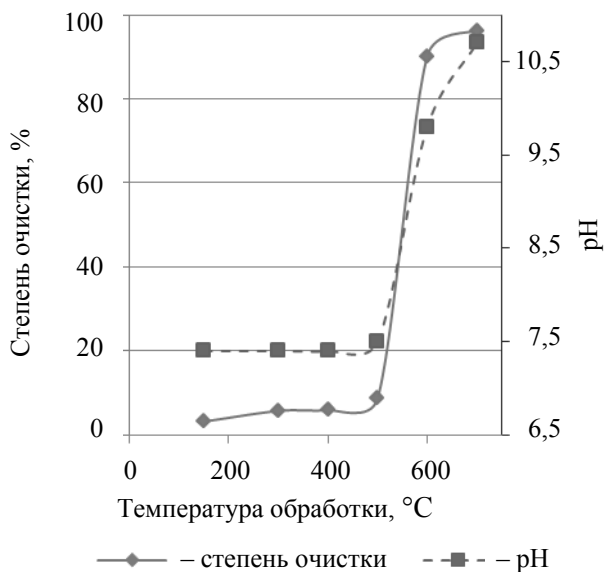


Рис. 2. Влияние температурной обработки доломита на способность удалять фосфаты

Из рис. 2 следует, что при увеличении температуры термообработки от 500°C до 700°C происходит увеличение степени очистки с 5,6% до 96,4% и рост значения pH растворов от 7,3 до 10,3. Это объясняется тем, что при температуре 650°C имеет место разложение карбоната магния [24], в результате образующийся оксид магния связывает фосфаты на поверхности обожженного доломита. Очевидно, это говорит о том, что в данном случае в основе процесса удаления фосфатов лежит образование малорастворимого фосфата магния.

Более эффективно удаление фосфатов протекало с использованием осадков электрокоагуляционной очистки сточных вод (рис. 1, б). Максимальная степень очистки для осадков ОАО «Белкард», ОАО «ММЗ» и ОАО «Гродно-торгмаш» соответственно равна 17%, 30% и 42%.

На рис. 1, в представлены результаты удаления фосфатов с использованием отходов, образующихся в сталеплавильном производстве, нефтепереработке и водоподготовке. Установлено, что данные материалы при максимальном удельном расходе 200 мг материала/мг PO_4^{3-} имеют близкие значения степени очистки. Эффективность удаления фосфатов при их использовании находится в диапазоне 54,2–61,3%. Исключение составляет ОКК партии-1, степень очистки для которого достигла лишь 21%. Из чего можно сделать вывод, что на степень очистки при использовании ОКК оказывает влияние дисперсный состав частиц.

Наилучшие результаты по удалению фосфатов достигнуты с использованием промышленного сорбента Polonite и доломита, термически обработанного при 700°C (рис. 1, з). Применение данных материалов при удельном расходе 100 мг материала/мг PO_4^{3-} обеспечивает удаление не менее 98,5% исходного количества фосфатов. Дальнейшее увеличение удельного расхода приводит к повышению степени очистки до 99,8%. Наличие в составе Polonite® и термически обработанного доломита свободных оксидов кальция и магния позволяет предположить, что имеет место один и тот же механизм удаления фосфатов – химическое связывание в труднорастворимые фосфаты кальция и магния соответственно.

Известно, что наиболее важными параметрами, характеризующими эффективности сорбционных материалов и используемых для определения оптимальных условий ведения процесса, является предельная сорбционная емкость и коэффициент распределения [25]. В работе эти показатели использовали для сравнения исследуемых материалов по способности удалять фосфаты из растворов.

Для дальнейшего исследования были отобраны материалы, использование которых обеспечило наибольшую степень очистки: термически обработанный при 700°C доломит, ШВП, ЭСПШ и ОКК (партия-2).

Оценку способности удалять фосфаты проводили путем определения максимальной емкости материалов по фосфатам, которую рассчитывали на основе изотерм сорбции, представленных на рис. 3.

Константы уравнений Ленгмюра, использованные для аппроксимации экспериментальных

данных, и коэффициенты распределения фосфатов представлены в табл. 2. Для сравнения в таблице приведена максимальная емкость по фосфатам для Polonite® [21].

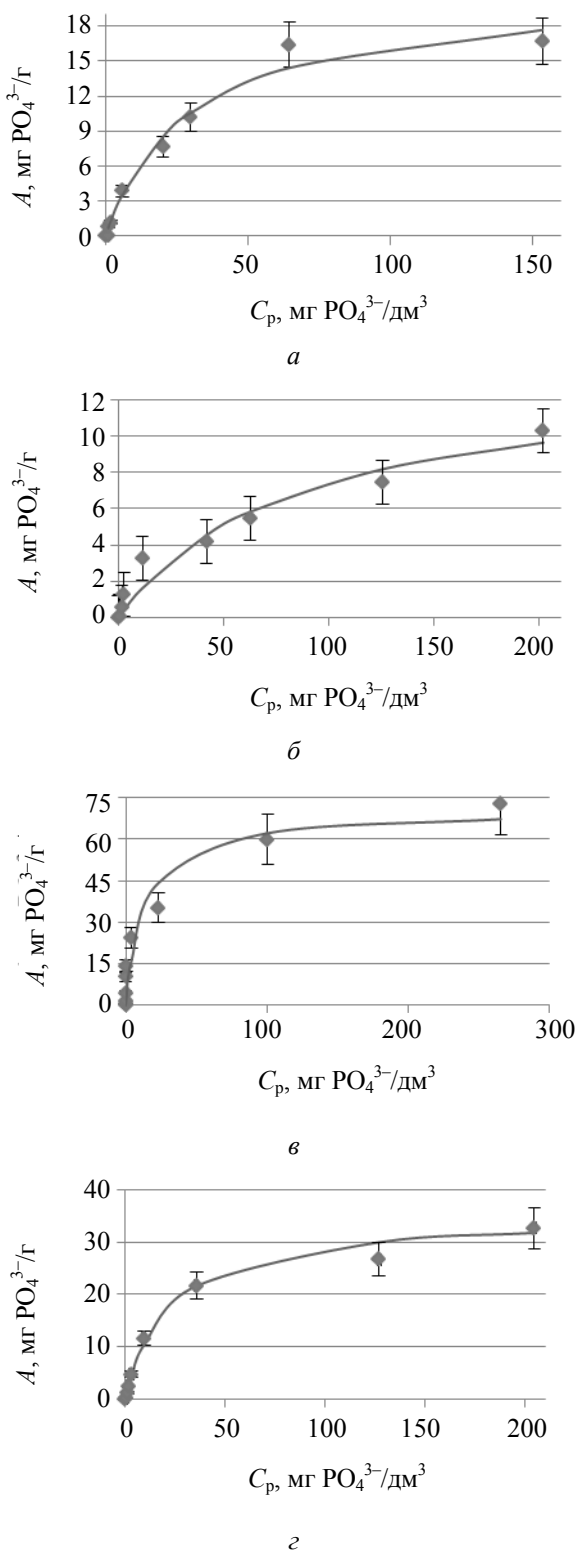


Рис. 3. Зависимость емкости материалов по фосфатам от равновесной концентрации в растворе: а – ОКК (партия-2); б – ШВП; в – доломит, термообработанный при 700°C; з – ЭСПШ

Таблица 2

Параметры исследованных материалов

Материал	$A_{\text{макс}}$, мг/г	K_L , дм ³ /мг	R^2	K_p , г/г
ШВП	13,6	0,012	0,961	51,1
ОКК (партия-2)	21,2	0,033	0,982	109,2
ЭСПШ	35,3	0,045	0,990	159,8
Доломит, термообр. при 700°C	70,8	0,072	0,946	273,3
Polonite®	119	–	–	–

Данные, представленные на рис. 3 и в табл. 2, хорошо описываются уравнением Ленгмюра, что подтверждает химическую природу процессов, лежащих в основе удаления фосфатов [6]. По мнению авторов [5, 12, 26], основными путями удаления фосфатов с использованием исследуемых материалов являются взаимодействие фосфатов с ионами Al, Fe, Ca, Mg; ионный обмен; взаимодействие с гидроксидами Ca и Mg и фиксация алюмосиликатами. На основе данных о составе исследуемых материалов можно предположить, что для термически обработанного доломита, ШВП и ЭСПШ главным механизмом удаления фосфатов является образование фосфатов магния и кальция, тогда как для ОКК преобладает ионный обмен и фиксация алюмосиликатами.

Исследованные материалы обладают меньшей сорбционной емкостью, нежели промышленный сорбент. Тем не менее, в соответствии с классификацией, представленной выше, термообработанный доломит и ЭСПШ относятся к материалам с очень высокой, а ОКК и ШВП с высокой сорбционной емкостью по фосфатам.

Результаты испытаний материалов, полученные на растворах фосфатов, использовались для определения доз при очистке иловой воды Минской очистной станции. Концентрация фосфатов в иловой воде находилась в диапазоне 60–350 мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$. Применение термообработанного доломита, ОКК и ЭСПШ при расходе 13,6 кг/м³ позволяет достичь степени очистки 95%, 74% и 51% соответственно. После использования данных материалов для удаления фосфатов из сточных вод, они могут найти применение в качестве почвенных мелиорантов.

Выводы. Проведенные лабораторные исследования термически обработанного при 700°C доломита, ШВП, ЭСПШ и ОКК (партия-2) позволяют сделать вывод об их возможном применении для очистки сточных вод и поверхностного стока с сельхозугодий и могут быть использованы в качестве фильтрующей загрузки и субстрата биогеохимических барьеров, полей фильтрации, гидрботанических площадок и пр.

Литература

1. Smith V. H., Tilman G. D., Nekola J. C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems // *Environmental pollution*. 1999. Vol. 100. No. 1. P. 179–196.
2. Сапунов В. Б. Динамика биогенов, биомассы и биоразнообразия в ходе процесса эвтрофикации: материалы Междунар. конф. «Экология водных беспозвоночных», посвящ. 100-летию со дня рождения Ф. Д. Мордухай-Болтовского. Ярославль, 2010. С. 277–289.
3. Бутько А. А., Родькин О. И. Прогнозирование поступления фосфора в водные объекты с территории агроландшафтов // *Экологический вестник*. 2012. № 2. С. 76–83.
4. Охрана окружающей среды и природопользование. Гидросфера. Порядок установления нормативов допустимых сбросов химических и иных веществ в составе сточных вод = Ахова навакольнага асяроддзя і прыродакарыстанне. Парадак устанавлення нарматываў дапушчальных скідаў хімічных і іншых рэчываў у складзе сцэкавых вод: ТКП 17.06-08-2012 (02120). Введ. 01.01.2012. Минск: Минприроды, 2012. 73 с.
5. Vohla C. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetland // *Ecological Engineering*. 2011. Vol. 37. No. 1. P. 70–89.
6. Cucarella V., Renman G. Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments. A comparative study // *Environ. Qual.* 2009. No. 38. P. 381–392.
7. Айменова Г. К., Шакиров Б. С. Очистка фосфатсодержащих сточных вод местными сорбентами // *Региональная экология*. 2003. № 1–2. С. 68–70.
8. Дефосфотизация биологически очищенных сточных вод // *Медиана-эко: очистка промышленных стоков* [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.mediana-eco.ru/information/stoki_biological/fosfor. Дата доступа: 17.12.2014.
9. Karaca S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 277. No. 2. P. 257–263.
10. Brooks A. S. Phosphorus removal by wollastonite: A constructed wetland substrate // *Ecological Engineering*. 2000. Vol. 15. No. 1. P. 121–132.
11. Morse G. K. Review: phosphorus removal and recovery technologies // *Science of the total environment*. 1998. Vol. 212. No. 1. P. 69–81.
12. Renman A. On-site wastewater treatment – Polonite and other filter materials for removal of metals, nitrogen and phosphorus // *Doctoral Thesis in Land and Water Resources Engineering, KTH Architecture and the Built Environment*. 2008. 48 p.
13. Herrmann I. Phosphorus binding to Filtra P in batch tests // *Environmental technology*. 2012. Vol. 33. No. 9. P. 1013–1019.
14. Adam K. Phosphorus retention in the filter materials shellsand and Filtralite P[®] – Batch and column experiment with synthetic P solution and secondary wastewater // *Ecological Engineering*. 2007. Vol. 29. No. 2. P. 200–208.
15. Терещенко И. М. Использование нетрадиционных сырьевых материалов для получения термостойкой керамики // *Стекло и керамика*. 2009. № 4. С. 14–16.
16. Месторождение известковых трепелов «Стальное» Хотимский район. Могилевская область // Республиканское унитарное предприятие «Белорусский научно-исследовательский геологоразведочный институт» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://geology.org.by/index.php/proekty-porazrobotke-mestorozhdeniy/trepel>. Дата доступа: 18.01.2015
17. Полезные ископаемые Беларуси: к 75-летию БелНИГРИ / редкол. Хомич П. З. Минск. Адукацыя і выхаванне. 2002. 528 с.
18. Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь : утвержден постановлением Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 8 ноября 2007 г. № 85. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://minpriroda.gov.by/uploads/folderForLinks/000116_964480.docx.
19. Козловская И. Ю., Марцуль В. Н. Свойства отработанного катализатора каталитического крекинга и возможности его применения для сорбционной очистки сточных вод // *Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в*. 2010. Вып. XVIII. С. 127–130.
20. Марцуль В. Н. Элементный состав и фазовый состав гальванических шламов, осадков очистных сооружений машиностроительных и приборостроительных предприятий Республики Беларусь // *Природные ресурсы: межвед. науч.-практ. бюл.* 2013. № 1. С. 113–118.
21. Brogowski Z., Renman G. Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment // *Polish Journal of Environmental Studies*. 2004. Vol. 13. No. 1. P. 15–20.

22. ISO Standard 6878:2004 Water Quality – Determination of phosphorus – Ammonium molybdate spectrographic method, International Organisation for Standardization, Geneva. Switzerland, 2004.
23. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом. Введ.: 21.03.1997. 14 с.
24. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1992. Т. 2. С. 323.
25. Величко Б. А., Венсковский Н. У. Био- и фитосорбенты тяжелых металлов. М.: Российский университет дружбы народов, 2001. 78 с.
26. Leader, J. W. Dunne E. J., Reddy K. R. Phosphorus sorbing materials: sorption dynamics and physicochemical characteristics // *Journal of environmental quality*. 2008. Vol. 37. No 1. P. 174–181.

References

1. Smith V. H., Tilman G. D., Nekola J. C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental pollution*, 1999, vol. 100, no. 1, pp. 179–196. DOI:10.1016/S0269-7491(99)00091-3.
2. Sapunov V. B. [Dynamics of nutrients, biomass and biodiversity in the process of eutrophication]. *Materialy Mezhdunarodnoy konferentsii, posvyashchennoy 100-letiyu so dnya rozhdeniya F. D. Mordukhay-Boltovskogo* [Materials of the International Conference, dedicated to the 100th anniversary of F. D. Mordukhay-Boltovskogo]. Yaroslavl', 2010, pp. 277–289.
3. But'ko A. A., Rod'kin O. I. Prediction of phosphorus in water bodies from the territory of agricultural landscapes. *Ekologicheskii vestnik* [Ecological bulletin], 2012, no. 2, pp. 76–83 (in Russian).
4. ТКР 17.06-08-2012 (02120). Protection of the environment and natural resources. Hydrosphere. The procedure for establishing standards for allowable discharges of chemicals and other substances in wastewater. Minsk, Ministry of Natural Resources Publ., 2012. 73 p.
5. Vohla C. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands. *Ecological Engineering*, 2011, vol. 37, no. 1, pp. 70–89. DOI:10.1016/j.ecoleng.2009.08.003.
6. Cucarella V., Renman G. Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments. A comparative study. *Environ. Qual*, 2009, no. 38, pp. 381–392. DOI: 10.2134/jeq2008.0192.
7. Aymenova G. K., Shakirov B. S. Cleaning phosphate wastewater local sorbents. *Regional'naya ekologiya* [Regional ecology], 2003, no. 1–2, pp. 68–70 (in Russian).
8. Defosfotizatsiya biologicheskii ochishchennykh stochnykh vod [Dephosphorizing biologically treated wastewater]. Available at: http://www.mediana-eco.ru/information/stoki_biological/fosfor. (accessed 17.12.2014).
9. Karaca S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 277, no. 2, pp. 257–263. DOI:10.1016/j.jcis.2004.04.042.
10. Brooks A. S. Phosphorus removal by wollastonite: A constructed wetland substrate. *Ecological Engineering*, 2000, vol. 15, no. 1, pp. 121–132. DOI:10.1016/S0925-8574(99)00056-7.
11. Morse G. K. et al. Review: phosphorus removal and recovery technologies. *Science of the total environment*, 1998, vol. 212, no. 1, pp. 69–81. DOI:10.1016/S0048-9697(97)00332-X.
12. Renman A. On-site wastewater treatment – Polonite and other filter materials for removal of metals, nitrogen and phosphorus. *Doctoral Thesis in Land and Water Resources Engineering, KTH Architecture and the Built Environment*, 2008, 48 p.
13. Herrmann I. Phosphorus binding to Filtra P in batch tests. *Environmental technology*, 2012, vol. 33, no. 9, pp. 1013–1019. DOI:10.1080/09593330.2011.604878.
14. Adam K. Phosphorus retention in the filter materials shellsand and Filtralite P[®] – Batch and column experiment with synthetic P solution and secondary wastewater. *Ecological Engineering*, 2007, vol. 29, №. 2, pp. 200–208. DOI:10.1016/j.ecoleng.2006.09.021.
15. Tereshchenko I. M. Using of nontraditional raw materials for production of heat-resistant ceramics. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics], 2009, no. 4, pp. 14–16 (in Russian).
16. Mestorozhdenie izvestkovykh trepelov «Stal'noe». Khotimskiy rayon. Mogilevskaya oblast' [Lime tripoli deposit «Stal'noe» in Khotimsky district from Mogilev region] Available at: <http://geology.org.by/index.php/proekty-po-razrabotke-mestorozhdeniy/trepel>. (accessed 17.12.2014).
17. *Poleznye iskopaemye Belarusi: k 75-letiyu BelNIGRI* [Belarusian natural resources: for the 75th anniversary]. Edit by Khomich P. Z. Minsk, Adukacyja i vyhavanne Publ., 2002. 528 p.
18. Klassifikator otkhodov, obrazuyushchikhsya v Respublike Belarus [Qualifier waste generated in the Republic of Belarus]. Available at: http://minpriroda.gov.by/uploads/folderForLinks/000116_964480.docx. (accessed 01.02.2015).

19. Kozlovskaya I. Y., Martsul V. N. Properties dead catalytic cracking catalyst and the possibility of its application for sorption wastewater. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and technology of inorganic substances, 2010, issue XVIII, pp. 127–130 (in Russian).

20. Martsul V. N. The elemental composition and phase composition of electroplating sludge, sediment treatment facilities engineering and instrument-making enterprises of the Republic of Belarus. *Prirodnye resursy* [Natural resources], 2013, no. 1, pp. 113–118 (in Russian).

21. Brogowski Z., Renman G. Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2004, vol. 13, no. 1, pp. 15–20. ScopusID: 2-s2.0-1842537986&

22. ISO Standard 6878:2004 Water Quality – Determination of phosphorus – Ammonium molybdate spectrographic method, International Organisation for Standardization. Geneva, Switzerland, 2004.

23. PND F 14.1:2:3:4.121-97. Quantitative chemical analysis of water. Methods of measurement of pH in the waters of the potentiometric method. Moscow, 1997, 14 p (in Russian).

24. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia]. Moscow, Soviet Encyclopedia Publ., 1992, vol. 2. P. 323.

25. Velichko B. A., Venskovskiy N. U. *Bio- i fitosorbenty tyazhelykh metallov* [Bio- and phytosorbents of heavy metals]. Moscow, Rossiyskiy universitet druzhby narodov Publ., 2001, 78 p.

26. Leader J. W., Dunne E. J., Reddy K. R. Phosphorus sorbing materials: sorption dynamics and physicochemical characteristics. *Journal of environmental quality*, 2008, vol. 37, no. 1, pp. 174–181. DOI:10.2134/jeq2007.0148.

Информация об авторах

Сапон Егор Геннадьевич – аспирант кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sapon@belstu.by

Марцунь Владимир Николаевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: martsul@belstu.by

Information about the authors

Sapon Yegor Gennad'yevich – Ph. D. Student, Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sapon@belstu.by

Martsul Vladimir Nikolaevich – Ph. D. Engineering, assistant professor, professor, Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: martsul@belstu.by

Поступила 18.02.2015

УДК 628.162

В. И. Романовский, В. В. Жилинский
Белорусский государственный технологический университет

КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТАЛИ 15 К ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИМ РАСТВОРАМ

В статье представлен сравнительный анализ коррозионной активности таких хлорсодержащих дезинфицирующих растворов, как гипохлорит натрия, гипохлорит кальция и хлорной извести, а также насыщенного раствора озона в воде к углеродистой стали марки сталь 15. Исследования проводили весовым и косвенным электрохимическим методом – методом Зомельфельда. Представлено описание применяемых методов исследований и состав исследуемой стали. Для определения группы стойкости металла по отношению к раствору разной концентрации был рассчитан глубинный и весовой показатель коррозии. Описаны физико-химические процессы, происходящие на поверхности металла в обрабатываемых средах. Установлено, что наибольшей коррозионной активностью среди исследуемых растворов обладает насыщенный раствор озона в воде, среди хлорсодержащих дезинфицирующих растворов – гипохлорит натрия. Рассчитанные по плотностям токов весовой и глубинный показатели коррозии стали 15 в дезинфицирующих растворах в 2–17 раз больше, чем аналогичные показатели, полученные при весовых испытаниях. Отмечено, что при дезинфекции сооружений водоснабжения благодаря значительно меньшему времени обработки водозаборных скважин озоном в сравнении с хлорсодержащими реагентами весовой показатель коррозии при использовании озона будет значительно меньше, чем минимальный весовой показатель коррозии при использовании хлорсодержащих реагентов.

Ключевые слова: коррозия, гипохлорит натрия, гипохлорит кальция, хлорная известь, озон.

V. I. Ramanouski, V. V. Zhilinski
Belarusian State Technological University

STEEL C15E CORROSION RESISTANCE TO DISINFECTANTS

The article presents a comparative analysis of the corrosiveness of chlorine-containing disinfectants such as sodium hypochlorite, calcium hypochlorite and chlorinated lime, and a saturated solution of ozone in water to carbon steel C15E. Investigations have been carried out by weight and indirect electrochemical method, i.e. the Zomelfeld method. The description of the applied methods of the research and the composition of the investigated steel are presented. To determine the resistance band of the metal in relation to the solution of various concentrations the weight and deep coefficient of corrosion rate has been calculated. The physical and chemical processes occurring on the surface of the metal in the treated environment are described. It was found that the most corrosive test solution is the saturated solution of ozone in water, and the most corrosive chlorine disinfectant is sodium hypochlorite. Calculated on the current density weight and depth corrosion indicators of steel C15E in disinfectant solutions are in the 2–17 times higher than those obtained in the test weight. It is noted that for the disinfection of water supply facilities and water wells through a substantially shorter processing time by ozone in comparison with chlorine-containing reagents weight corrosion rate using ozone is significantly less than the minimum corrosion rate when using chlorine-containing reactants.

Key words: corrosion, sodium hypochlorite, calcium hypochlorite, bleach, ozone.

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, нержавеющей, 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 малоуглеродистых сталей, как стали марки сталь 15 ГОСТ 8732–78.

В силу того, что дезинфицирующие реагенты являются сильными окислителями, они обладают высокой коррозионной активностью, что приводит к быстрому износу сетей и запорной арматуры. Поэтому выбор метода обеззараживания должен основываться не только на качественных и количественных показателях

питьевой воды, а также имеющейся достоверной информации о воздействии химических веществ на материалы водозаборных сооружений и водопроводных сетей.

Сегодня известны результаты множества исследований по определению коррозии хлорсодержащих кислотных сред на металлические поверхности [1–3]. Согласно данным исследованиям скорость коррозии хлорсодержащих веществ не превышает 0,5 см/год в зависимости от содержания добавок в растворе, pH, температуры и времени воздействия.

С другой стороны, важным вопросом при использовании озона в качестве дезинфицирующего вещества является сравнение его коррозионной активности с растворами хлорсодержащих дезинфицирующих веществ. Имеющаяся информация по коррозионной активности раствора озона в воде очень различна и приводится для каждого конкретного случая применения озона. Так, к примеру, согласно исследованиям [4], после озонирования и сорбции воды с коагулянтном, в качестве которого использовали сульфат алюминия, коррозионная активность воды колеблется от 0,002 до 0,008 мг/см². Однако систематизированных экспериментальных данных по коррозионной активности озона в воде питьевого качества без добавок нет, поэтому представляет интерес проверить коррозионную устойчивость сталей к дезинфицирующим растворам.

Анализируя информацию [5] по коррозии стали 15 в различных водных растворах, можно сделать вывод, что на сегодняшний день отсутствуют данные, позволяющие в сравнимых условиях проанализировать коррозионное воздействие на материалы водозаборных скважин и сооружений водоснабжения хлорсодержащих дезинфицирующих веществ и растворенного в воде озона.

В связи с этим целью представленной работы было определение коррозионной устойчивости стали 15 в водной среде, содержащей исследуемые дезинфицирующие вещества (гипохлорит натрия, хлорная известь, гипохлорит кальция, озон).

Основная часть. Для определения коррозионной стойкости стали 15 использовались следующие реагенты: гипохлорит кальция, гипохлорит натрия, хлорная известь, насыщенный раствор озона в воде. Исследуемые концентрации используемых хлорсодержащих дез-

инфицирующих растворов: 50, 100 и 150 мг/л активного хлора. Для получения насыщенного раствора озона в воде использовался каскадный турбоозонатор фирмы ООО «Ровалант-Спец-Сервис», объем обрабатываемой воды – 200 мл, концентрация озона в газовой смеси после насыщения – 2,7 г/м³, расход газовой смеси – 13,2 л/мин, время насыщения – 30 мин. В процессе исследования подача озонсодержащей газовой смеси не прекращалась. Для коррозионных испытаний использовались пластинки из углеродистой стали марки Сталь 15 (европейский аналог С15Е). Обсадные трубы из данной стали широко использовались при бурении водозаборных скважин в 80–90-х годах. Размеры исследуемых образцов стали (20×20×5) мм.

Исследования проводили весовым (прямым) и электрохимическим (косвенным) методом (ГОСТ 9.908–85). Потенциал измерялся относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода сравнения в течение 30 мин при комнатной температуре и пересчитывался в шкалу стандартного водородного потенциала.

Для определения группы стойкости металла по отношению к дезинфицирующим растворам был рассчитан весовой (K_m , г/м²·ч) 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.

Элементный состав сталей определяли на искровом вакуумном оптическом эмиссионном спектрометре (анализатор металлов и сплавов) OBLF QSN 750. Точность определения элементов – 0,001%.

Предварительно исследован химический состав стали (табл. 1) для определения концентрации элементов, увеличивающих скорость коррозии. Массовое содержание углерода 0,135 мас. % указывает на перлитно-ферритную структуру закаленной стали 15 и ее повышенную склонность к коррозии из-за присутствия в сплаве двух электрохимически разнородных фаз: феррита и перлита (смесь третичного цемента и эвтектидного феррита). Более того, наличие серы, меди и фосфора, соответственно 0,034, 0,098 и 0,015 мас. %, будет способствовать протеканию коррозионного процесса окисления железа с кислородной и водородной деполяризацией.

Таблица 1

Элементный состав исследуемой стали марки сталь 15, мас. %

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Mg
0,135	0,013	0,433	0,043	0,034	0,015	0,051	0,098	0,0001
Mo	Al	Ti	V	Sn	Pb	Zn	Fe	–
0,002	<0,001	<0,001	0,001	0,004	0,001	<0,001	ост.	–

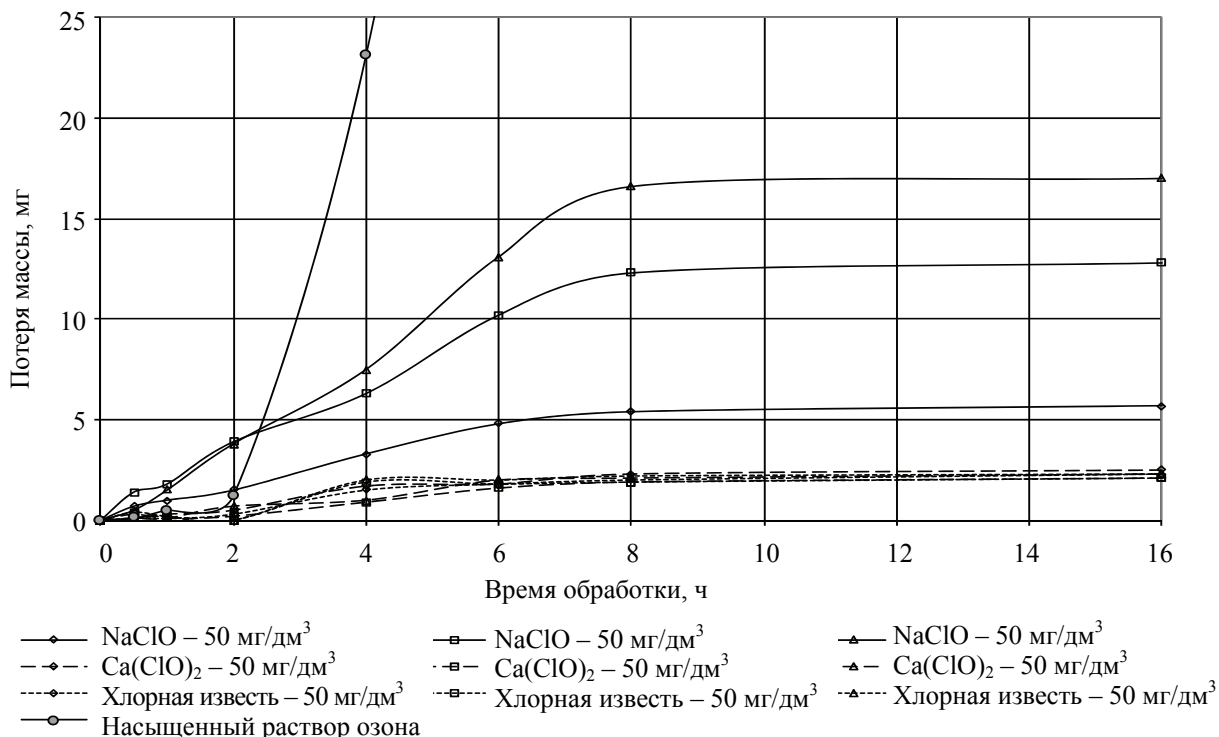


Рис. 1. Потеря массы металлической пластинки из стали 15 от времени воздействия дезинфицирующего раствора

На первом этапе исследования проводили весовым методом. Как видно из результатов, представленных на рис. 1, в исследуемых дезинфицирующих растворах уменьшение массы пластинок происходит равномерно с уменьшением скорости коррозии по времени. В насыщенном растворе озона для стали 15 наблюдается резкое уменьшение потери массы пластинки после 2 ч нахождения в растворе.

Для стальных пластинок, погруженных в водные растворы гипохлорита натрия, хлорной извести, гипохлорита кальция, изменение массы практически не наблюдается. Наблюдаемое явление связано с формированием толстой оксидной пленки, которая возможно приводит в диффузионный контроль коррозионный процесс.

Глубинный показатель коррозии стали 15 в среде дезинфицирующих растворов, рассчитанный по полученным экспериментальным данным, представлен в табл. 2. Согласно баллам стойкости, сталь 15 в озонированной воде является малостойкой с показателем глубинной коррозии 6,2 мм/год, что делает такую сталь неприемлемой для конструктивных нужд. Для растворов гипохлорита натрия этот показатель находится в пределах от 1,12 до 2,17 мм/год. В тоже время показатель глубинной коррозии стали 15 в растворах хлорной извести и гипохлорита кальция не превышает 0,42 мм/год, а сама сталь считается понижено-стойкой и может применяться с использованием специальной антикоррозионной защиты.

Таблица 2

Глубинный показатель коррозии углеродистой стали марки Сталь 15 в дезинфицирующих растворах

Наименование раствора	Концентрация, мг/дм ³	K_m , г/(м ² · ч)	K_r , мм/год	Группа стойкости	Балл стойкости
Раствор NaClO	50	1,01	1,12	малостойкие	8
	100	1,10	2,35	малостойкие	8
	150	1,95	2,17	малостойкие	8
Раствор Ca(ClO) ₂	50	0,33	0,36	понижено-стойкие	6
	100	0,28	0,32	понижено-стойкие	6
	150	0,28	0,31	понижено-стойкие	6
Раствор хлорной извести	50	0,25	0,28	понижено-стойкие	6
	100	0,37	0,42	понижено-стойкие	6
	150	0,28	0,31	понижено-стойкие	6
Насыщенный раствор озона		5,56	6,20	малостойкие	9

Таблица 3

Показатели коррозии углеродистой стали марки Сталь 15, группа и балл стойкости в растворах NaCl

Раствор	K_m , г/(м ² · ч)	K_g , мм/год	Группа стойкости	Балл стойкости
Дистиллированная вода	0,08	0,09	стойкие	5
NaCl 1%	0,05	0,06	стойкие	5
NaCl 2%	0,08	0,09	стойкие	5
NaCl 3%	0,3	0,34	понижено-стойкие	6

Для определения коррозионной устойчивости стали 15 к насыщенному раствору озона в воде дополнительно проводились исследования в 1, 2 и 3 мас. % растворах NaCl (табл. 3) с целью повышения его проводимости.

При отсутствии сильных окислителей (активного хлора, озона) коррозионное растворение стали 15 протекает равномерно с возможной самопассивацией поверхности. Величина глубинного показателя коррозии не превышает 0,09 мм/год, что соответствует стойким металлам. Однако при увеличении концентрации соли до 3 мас. % наблюдается рост показателя до 0,34 мм/год и падение коррозионной стойкости стали 15. Это вероятно связано с нарастающими процессами растворения оксидно-гидроксидного слоя на поверхности стали за счет комплексообразования при увеличении концентрации хлорид-ионов.

Скорость коррозии стали 15 в аэрируемой дистиллированной воде также достаточно большая (0,09 мм/год), что объясняется неоднородной структурой сплава. Присутствие в стали 15 отдельных фаз перлита и феррита создает электрохимическую неоднородность на поверхности пластины и ускоряет образование коротко замкнутых коррозионных элементов, в которых феррит является анодом, а перлит – катодом.

Косвенные исследования коррозии стали 15 в дезинфицирующих растворах проводили электрохимическим методом (метод Зомельфельда). Результаты электрохимических испытаний представлены в табл. 4.

Рассчитанные по плотностям токов весовой и глубинный показатели коррозии стали 15 в дезинфицирующих растворах в 2–17 раз больше, чем аналогичные показатели, полученные при весовых испытаниях. Различия, в первую очередь, обусловлены учетом при электрохимических измерениях шероховатости поверхности и вклада межкристаллитной коррозии, которые в весовых испытаниях не определяются. Вместе с тем, сталь 15 в водных растворах хлорной извести и гипохлорита кальция по результатам электрохимических испытаний является понижено-стойкой, а растворах озона и гипохлорита натрия – малостойкой или нестойкой, что полностью согласуется с ранее полученными весовым методом данными.

Особый интерес представляет исследование процесса коррозии стали 15 в насыщенной озонной воде, в которой происходит быстрое растворение железа со скоростью более 96 мм/год из-за высокой окислительной активности озона. Хронопотенциограмма процесса коррозии стали 15 представлена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что с увеличением времени выдержки с 5 до 30 мин стали 15 в насыщенной озонной воде наблюдается смещение потенциала для всех исследуемых растворов на 10–30 мВ в электроотрицательную сторону. При этом пассивации поверхности стали 15 не наблюдается, т. к. озон, наиболее вероятно, окисляет железо до Fe⁺³ в одну стадию, минуя процесс образования плотной пассивационной пленки FeO.

Таблица 4

Глубинный и весовой показатель коррозии углеродистой стали марки Сталь 15 в дезинфицирующих растворах, определенные электрохимическим методом

Наименование раствора	Концентрация, мг/дм ³	$i_{корр}$, мА/см ²	K_m , г/(м ² · ч)	K_g , мм/год	Группа стойкости	Балл стойкости
Раствор NaClO	50	1,669	17,44	19,59	нестойкие	10
	100	1,219	12,74	14,31	нестойкие	10
	150	0,344	3,59	4,04	малостойкие	8
Раствор Ca(ClO) ₂	50	0,015	0,16	0,18	понижено-стойкие	6
	100	0,054	0,56	0,63	понижено-стойкие	7
	150	0,063	0,66	0,74	понижено-стойкие	7
Раствор хлорной извести	50	0,086	0,90	1,01	понижено-стойкие	7
	100	0,113	1,18	1,33	малостойкие	8
	150	0,111	1,16	1,30	малостойкие	8
Насыщенный раствор озона		8,258	86,29	96,93	нестойкие	10

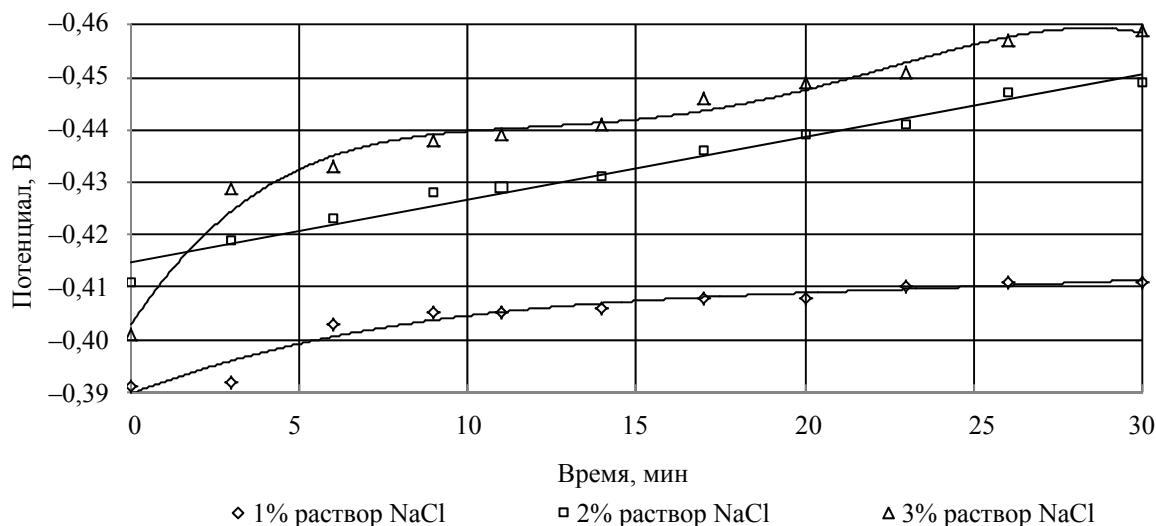


Рис. 2. Потенциал Стали 15 в озонированной воде в зависимости от времени выдержки

В свою очередь присутствие на поверхности Fe^{+3} и его метагидроксидов многократно увеличивает скорость коррозионного процесса. Увеличение концентрации хлоридов в озонированной воде также способствует ускорению процесса коррозии, что, наиболее вероятно, обусловлено каталитическим действием специфически адсорбированных на поверхности железа хлорид-ионов.

Выводы. Согласно полученным результатам сталь 15 в насыщенной озонем воде является малостойкой с показателем глубинной коррозии 6,2 мм/год (согласно весовым испытаниям). Для растворов гипохлорита натрия этот показатель находится в пределах от 1,12 до 2,17 мм/год, в растворах хлорной извести и гипохлорита кальция не превышает 0,42 мм/год.

Электрохимические испытания также указывают на малую стойкость или нестойкость

стали 15 в озонированной воде и растворах гипохлорита натрия, а в растворах хлорной извести и гипохлорита кальция данная сталь является пониженно-стойкой.

Необходимо отметить, что время обработки водозаборных скважин хлорсодержащими реагентами составляет около 24 ч, а при обработке озонем – около 20 мин. При этом весовой показатель коррозии в насыщенной озонем воде будет в 13,1–25,3 раза меньше, чем минимальный весовой показатель коррозии при использовании гипохлорита натрия, гипохлорита кальция – в 3,6–4,3 раза и хлорной извести в 3,2–4,8 раза.

При отсутствии сильных окислителей (активного хлора, озона) коррозионное растворение стали 15 протекает равномерно с самопассивацией поверхности.

Литература

1. Oluwatoyin A. O., Joasias V. M., Lesley C. Characterization and Corrosion Behaviour of Selected Duplex Stainless Steels in Acidic and Acidic-Chloride Solution // *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2014. No. 4, P. 89–93.
2. David A. F., Taiwo G. F. Corrosion Resistance of Heat-Treated NST 37-2 Steel in Hydrochloric Acid Solution // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2013. No. 1. P. 1–7.
3. Wei-Ke An, An-hui Cai, Xiang Xiong, Yong Liu, Yun Luo, Tie-lin Li, Xiao-Song Li. Corrosion Behavior of Cu60Zr30Ti10 Metallic Glass in the Cl- Containing Solution // *Materials Sciences and Applications*. 2011. No. 2. P. 546–554.
4. Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Самойлович В. Г. Озонирование в процессах очистки воды. М.: ДеЛи принт, 2007. 400 с.
5. Schutze Ed. M., Ladwein T. L., Bender R. Corrosion Resistance of Steels Against Inorganic Acids. Hoboken, Wiley-VCD, 2012, 682 p.

References

1. Oluwatoyin A. O., Joasias V. M., Lesley C. Characterization and Corrosion Behaviour of Selected Duplex Stainless Steels in Acidic and Acidic-Chloride Solution. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2014, no. 4, pp. 89–93.

2. David A. F., Taiwo G. F. Corrosion Resistance of Heat-Treated NST 37-2 Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2013, no. 1, pp. 1–7.

3. Wei-Ke An, An-hui Cai, Xiang Xiong, Yong Liu, Yun Luo, Tie-lin Li, Xiao-Song Li. Corrosion Behavior of Cu60Zr30Ti10 Metallic Glass in the Cl⁻ Containing Solution. *Materials Sciences and Applications*, 2011, no. 2, pp. 546–554.

4. Draginski V. L., Alekseeva L. P., Samoilovich V. G. *Ozonirovanie v protsessah podgotovki vody* [Ozonation in processes of water purification]. Moscow, DeLi print Publ., 2007. 400 p.

5. Schutze Ed. M., Ladwein T. L., Bender R. Corrosion Resistance of Steels Against Inorganic Acids. Hoboken, Wiley-VCD, 2012, 682 p.

Информация об авторах

Романовский Валентин Иванович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: V.Romanovski@yandex.ru

Жилинский Валерий Викторович – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zhilinski@yandex.ru

Information about the authors

Ramanouski Valentin Ivanovich – Ph. D. Engineering, senior lecturer, Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: V.Romanovski@yandex.ru

Zhilinski Valeriy Victorovich – Ph. D. Chemistry, senior lecturer, Department of Chemistry, Electrochemical Production Technology and Materials for Electronic Equipment. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhilinski@yandex.ru

Поступила 19.02.2015

УДК 661.83:618.8

Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, В. В. Шевчук, С. Ч. Стефанович
Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ
ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ДИСПЕРСИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЗАЩИТНЫМИ
РЕАГЕНТАМИ-ДЕПРЕССОРАМИ**

Для повышения скорости осветления глинисто-солевых дисперсий, модифицированных в процессе флотации хлорида калия большим количеством карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), предложено использовать соли многовалентных металлов. Введение солей железа и алюминия в суспензию, депрессированную КМЦ, улучшает флокулирующее действие полиакриламида (ПАА) и повышает скорость осветления суспензий. Применение солей железа и алюминия в сочетании с ПАА в операциях обезвоживания глинисто-солевых шламов, образующихся при флотационном обогащении калийных солей, позволяет не только повысить скорость осветления суспензий, но и получить более чистые оборотные растворы. Показано, что при обработке суспензий солями железа чистые осветленные растворы получаются при более низких расходах, чем в случае применения солей алюминия. Для повышения эффективности обезвоживания глинисто-солевых суспензий предложено при флотации сильвинитовой руды частично заменять дорогостоящую и дефицитную КМЦ низкомолекулярными мочевиноформальдегидными смолами.

Ключевые слова: дисперсия, глина, обезвоживание, депрессор, карбоксиметилцеллюлоза, хлорид железа, алюминий серноокислый.

F. F. Mozheyko, T. N. Potkina, V. V. Shevchuk, S. Ch. Stsefanovich
Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

**INTENSIFICATION OF DEHYDRATION OF CLAY-SALT DISPERSION
MODIFIED BY MACROMOLECULAR PROTECTING REAGENT-DEPRESSOR**

To enhance the rate of clarification of clay-salt dispersions modified by large amount of carboxymethylcellulose (CMC) in the process potassium chloride flotation, it was proposed to use salts of multivalent metals. The introduction of iron and aluminum salts in suspension depressed by CMC improves polyacrylamide (PAA) flocculating effect and increases the rate of clarification of suspensions. The use of iron and aluminum salts in combination with PAA for dehydration of clay-salt slurries produced in the process of potassium salts flotation enrichment, can not only increase the speed of suspensions clarification, but also to get more clean working solutions. It is shown that to obtain the clean clear solutions it is required the lower consumption of iron salts than in the case of aluminum salts. To improve the efficiency of clay-salt suspensions dehydration it was suggested to replace partially the expensive and deficit CMC on the low-molecular urea-formaldehyde resin in the flotation sylvinitic ore.

Key words: dispersion, clay, dehydration, depressor, carboxymethylcellulose, iron chloride, aluminium sulphate.

Введение. В процессе получения калийных удобрений флотационным методом наряду с твердыми галитовыми хвостами образуются также отходы в виде жидких глинисто-солевых дисперсий, составляющие 5–7% от количества перерабатываемой руды и содержащие 40–60% жидкой фазы. Жидкая фаза представлена насыщенным по KCl и NaCl раствором, поэтому вместе с жидкой фазой ежегодно сбрасывается 60–150 тыс. т KCl. Глинисто-солевые шламы калийного производства складываются на поверхности земли на специально сооруженных шламохранилищах, занимающих большие площади пахотных земель и являющихся наиболее опасным источником засоления окружающих территорий.

В решении сложных проблем складирования и хранения жидких глинисто-солевых дисперсий важное место занимает интенсификация процесса их обезвоживания. От эффективности процесса обезвоживания зависят основные технико-экономические показатели процесса флотации калийных руд в оборотных растворах, величина потерь KCl с глинисто-солевыми дисперсиями, объем образующихся избыточных растворов на шламохранилищах и связанное с этим решение сложных вопросов защиты почв и водоемов от засоления отходами калийного производства.

Специфической особенностью процесса обезвоживания глинисто-солевых шламов при флотационном обогащении калийных солей

является то, что при флокуляции глинистых шламов предшествует обработка их защитными реагентами-депрессорами. В качестве последних, как правило, применяют высокомолекулярные водорастворимые соединения типа натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), которые образуют на поверхности частиц структурированные защитные пленки и понижают адсорбцию дефицитных собирателей – аминов – глинистыми примесями. Также при обработке глинисто-солевых пульп реагентами-депрессорами вследствие преобразования молекулярной природы и свойств поверхности твердой фазы изменяются их основные коллоидно-химические свойства: устойчивость, фильтрация, дисперсность, гидрофильность, структурно-механические характеристики и др. Изучение этих свойств и изыскание способов их регулирования имеет важное значение при отработке оптимального реагентного режима схем обезвоживания.

Основная часть. Применяемая для депрессии глинистых шламов КМЦ является хорошим реагентом-депрессором при флотации калийных руд. Однако наряду с ее высокой стоимостью и дефицитностью она имеет и свои недостатки, в частности, после применения ее в процессе флотации резко ухудшается эффективность последующих процессов обезвоживания суспензий. Проявляя явно выраженное стабилизирующее действие, особенно на концентрированные глинисто-солевые суспензии, КМЦ вследствие пептизирующего действия на алюмосиликатные частицы ухудшает качество осветленного слоя. При небольшом расходе этого реагента в сливе появляется коллоидная муть, представленная нефлокулированными тонкодисперсными частицами, концентрация которых возрастает с увеличением расхода КМЦ. Обладая высокой удельной поверхностью, эти частицы адсорбируют преобладающую часть собирателя, что осложняет технологию процесса флотации.

Добавки полиакриламида (ПАА) для осаждения глинисто-солевых шламов, обработанных КМЦ, несколько повышают скорость осветления, однако при этом также возрастает мутность осветленного слоя суспензии. Это вызвано тем, что молекулы ПАА повышают гидрофилизацию алюмосиликатных частиц, гидрофилизированных предварительной обработкой КМЦ, в результате снижается взаимодействие их в растворе.

Нами установлено, что соли железа и алюминия могут найти применение для повышения скорости осветления глинисто-солевых дисперсий, модифицированных большим количеством КМЦ. Введение в суспензию, обработанную

КМЦ, даже небольших добавок этих солей приводит к резкому увеличению скорости ее осветления, причем в определенной зависимости от содержания в ней реагента-депрессора. Как видно из рис. 1, при одном и том же расходе сернокислого алюминия более высокими скоростями осветления отличаются суспензии, обработанные большим количеством КМЦ. Таким образом, при использовании неорганических солей железа и алюминия наблюдается противоположный эффект, чем при применении ПАА. Ранее показано [1], что эффективность этого флокулянта закономерно снижается с ростом содержания КМЦ в суспензии.

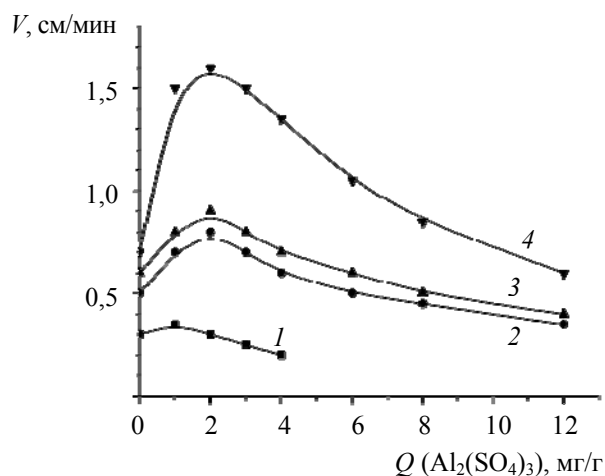


Рис. 1. Зависимость скорости осветления 5%-й глинистой суспензии, депрессированной различным количеством КМЦ, от расхода $Al_2(SO_4)_3$: 1 – без КМЦ; 2 – 10 мг/г нерастворимого остатка; 3 – 20 мг/г нерастворимого остатка; 4 – 40 мг/г нерастворимого остатка

Известно [2], что высокомолекулярные органические реагенты-полиэлектролиты с большим числом ионогенных функциональных групп в макромолекуле адсорбируются на твердой поверхности только частью функциональных групп. Другая часть групп адсорбированной молекулы обращена в дисперсионную среду. Благодаря их гидратации вокруг глинистых частиц создается защитная оболочка. Если наличие защитной оболочки на поверхности глинистых частиц является необходимым условием проведения флотации катионоактивными собирателями, то для последующей агрегации минеральных взвесей высокомолекулярными флокулянтами типа ПАА это является существенным препятствием.

По нашему представлению улучшение процесса обезвоживания глинисто-солевых шламов под действием небольших количеств гидролизующихся солей Fe и Al достигается при обстоятельствах, описанных ниже. Во-первых,

ионы трехвалентных металлов вступают в химическое взаимодействие со свободными карбоксильными группами макромолекул КМЦ, находящимися на поверхности отдельных глинистых частиц, и за счет возникновения мостиговой связи способствуют усилению агрегации частиц дисперсной фазы. Во-вторых, эффективное осветление глинистых суспензий обусловливается соосаждением (гетерокоагуляцией) образующихся при гидролизе солей коллоидных частиц гидроокисей железа и алюминия с тонкодисперсной фракцией глинистых шламов. При этом с частицами карбонатной глины взаимодействуют в основном продукты гидролиза солей, а не ионы трехвалентных металлов.

При модифицировании глины КМЦ увеличивается количество активных OH- и COOH- групп на ее поверхности, и таким образом по мере увеличения расхода КМЦ наблюдается усиление взаимодействия частиц глины с гидроокисями железа и алюминия благодаря возникновению новых водородных связей.

Изменение скорости осветления глинистых суспензий под действием солей Fe и Al зависит не только от концентрации КМЦ, состава дисперсной фазы и содержания солей, но и от степени полимеризации КМЦ. Опытами установлено, что при постоянном расходе FeCl_3 скорость осветления обработанных КМЦ суспензий возрастает с увеличением степени полимеризации де-

прессора. Это вызвано тем, что с увеличением молекулярного веса КМЦ, а следовательно, и длины незакрепившейся части макромолекулы, увеличивается количество глинистых частиц, которое может быть собрано во флокулу ионами железа и алюминия или частицами их гидроокисей.

Предварительное введение в депрессированную КМЦ суспензию солей Fe и Al позволяет в последующем интенсифицировать флокулирующее действие ПАА и повысить в несколько раз скорость осветления суспензий (рис. 2). Это объясняется частично тем, что по мере повышения содержания солей в суспензии происходит падение величины отрицательного заряда поверхности частиц нерастворимого остатка, обработанных КМЦ, вследствие нейтрализации его положительно заряженными катионами Fe и Al. Применение солей железа и алюминия в сочетании с ПАА в операциях обезвоживания глинисто-солевых шламов, образующихся при флотационном обогащении калийных солей, позволяет не только повысить скорость осветления суспензий, но и получить более чистые оборотные растворы. На рис. 2, б показана зависимость мутности осветленных слоев суспензии, обработанных КМЦ, различным количеством сернокислого алюминия от расхода ПАА. Введение в суспензию небольших количеств солей Fe и Al резко снижает мутность осветленного слоя суспензии.

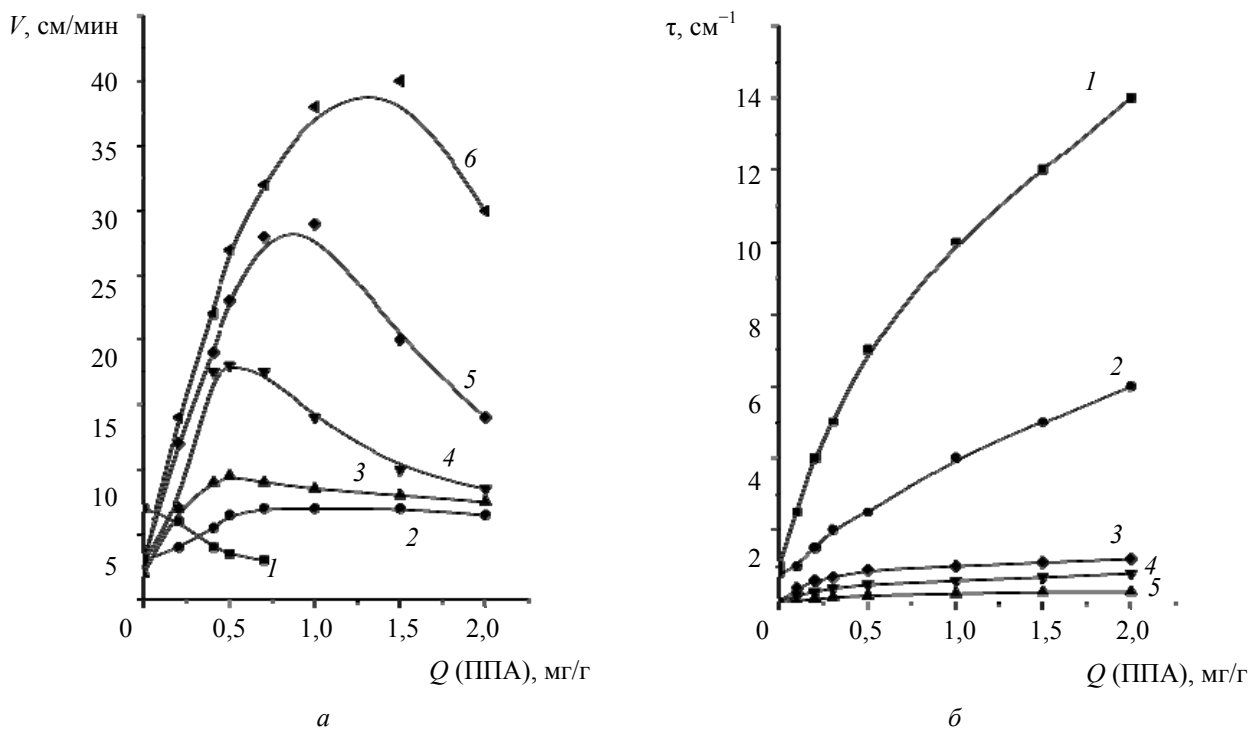


Рис. 2. Зависимость скорости осветления (а) и мутности (б)

5%-й глинистой суспензии, депрессированной 20 мг/г КМЦ, от расхода ПАА:

а – с добавкой FeCl_3 : 1 – без FeCl_3 ; 2 – 1 мг/г; 3 – 2 мг/г; 4 – 4 мг/г; 5 – 6 мг/г; 6 – 20 мг/г;

б – с добавкой $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 1 – без $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 – 1 мг/г; 3 – 2 мг/г; 4 – 10 мг/г; 5 – 20 мг/г

Сравнение эффективности действия солей Fe и Al показало, что при обработке суспензий солями железа чистые осветленные растворы получаются при более низких расходах, чем в случае применения солей алюминия. Соли железа в растворе подвержены гидролизу. Выделяющаяся при этом гидроокись железа коагулирует с образованием бурых хлопьев, которые соосаждаются совместно со взвешенными частицами нерастворимого остатка. Гидрозоли трехвалентного железа способствуют более быстрому осаждению частичек нерастворимого остатка, чем гидрозоли алюминия. Определенную роль в этом случае, по-видимому, играет и дисперсность гидрозолей в момент их образования.

Обработка глинистых частиц защитными органическими реагентами и неорганическими солями оказывает существенное влияние и на последующую фильтрацию глинисто-солевых суспензий, которая проводится с целью максимального снижения влажности отходов калийного производства. Высокая влажность складываемых солевых отходов, а также невозможность полной фильтрации глинистых шламов совместно с солями создают угрозу засоления почв и водоемов. Скорость обезвоживания водных минеральных суспензий в значительной мере может быть увеличена путем добавления высокомолекулярных флокулянтов. Проведенные нами исследования показали, что добавки ПАА также ускоряют процесс фильтрации глинисто-солевых суспензий в насыщенных солевых растворах в десятки раз (рис. 3, а). С увеличением содержания ПАА в суспензии скорость ее фильтрации возрастает, достигая максимального значения при расходе флокулянта

3–5 кг/т нерастворимого остатка. Однако при этом возрастает также влажность отфильтрованного продукта. С целью снижения расхода дорогостоящего ПАА и увеличения скорости фильтрации испытаны добавки солей железа и алюминия. Как видно из рис. 3, б, добавки FeCl_3 увеличивают скорость фильтрации суспензий и снижают расход ПАА при частичном снижении влажности. При этом уменьшается проскок тонкодисперсных глинистых частиц в фильтрат, благодаря чему улучшается процесс фильтрации.

Таким образом, использование недефицитных и дешевых солей железа и алюминия в технологическом процессе обогащения калийных солей позволит интенсифицировать процессы обезвоживания глинисто-солевых отходов и частично сократить расход применяемых высокомолекулярных реагентов.

Нами показано [3], что для интенсификации процесса обезвоживания глинисто-солевых дисперсий необходимо создать условия, предотвращающие возникновение пространственных коагуляционных сеток повышенной прочности. Это может быть достигнуто подбором таких реагентов-модификаторов и их смесей, которые наряду с хорошим депрессирующим действием оказывали бы на глинисто-солевые дисперсии более слабое структурообразующее действие. Показано, что это может быть достигнуто при использовании более низкомолекулярных веществ типа мочевиноформальдегидных смол (МФС), модифицированных лигносульфонатов КМЦ, продуктов неполного гидролиза древесины, макромолекулы которых не в состоянии образовывать сплошные пространственные структурные сетки.

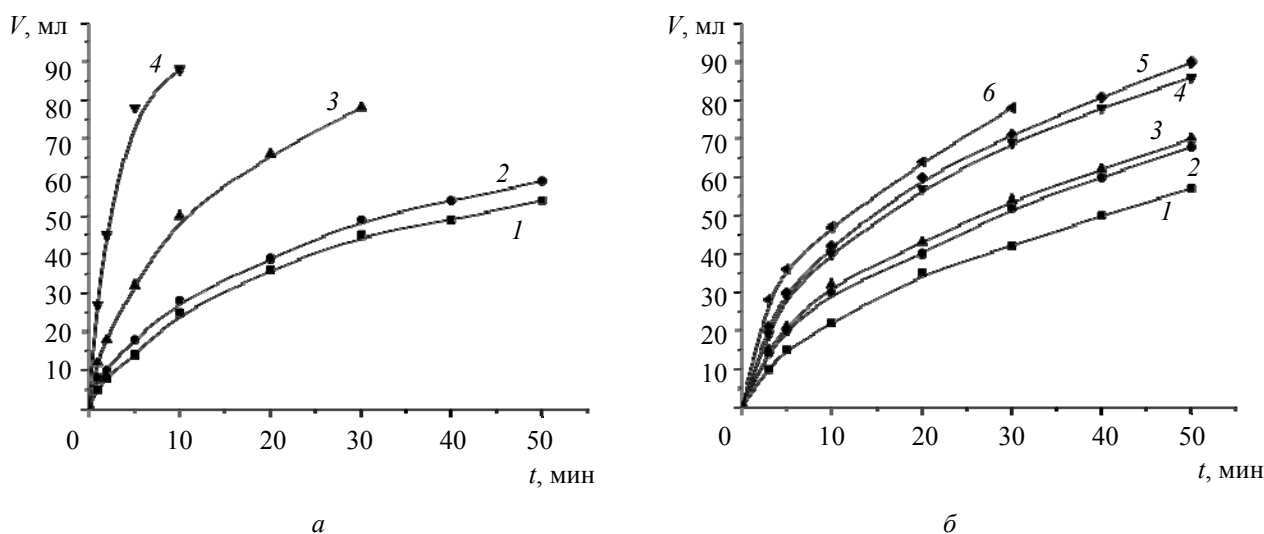


Рис. 3. Зависимость выхода фильтрата от времени фильтрации 20%-й глинистой суспензии: а – обработана ПАА: 1 – без ПАА; 2 – 1 кг/т; 3 – 3 кг/т; 4 – 5 кг/т; б – обработана ПАА в количестве 2 кг/т и FeCl_3 : 1 – без FeCl_3 ; 2 – 1 кг/т; 3 – 2 кг/т; 4 – 5 кг/т; 5 – 6 кг/т; 6 – ПАА 3 кг/т

В связи с перспективностью использования МФС в смеси с КМЦ в качестве реагента-модификатора при флотации сильвинитовой руды было изучено влияние этой реагентной смеси на структурно-реологические свойства и устойчивость глинисто-солевых дисперсий. Для исследований использовали МФС в виде Крепителей М и М-2. Установлено, что с повышением содержания Крепителя в суспензии флокулирующее действие ПАА снижается. Однако применение смолы в смеси с КМЦ позволяет при одних и тех же расходах флокулянта достичь более высоких скоростей сгущения суспензий, чем при применении одной КМЦ.

Молекулы МФС отличаются меньшей, чем КМЦ, молекулярной массой, поэтому не оказывают такого высокого стабилизирующего действия. Гидрофильные группы МФС ($-\text{NH}_2$, $-\text{CO}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$), взаимодействуя через водородные связи с поверхностью глинистых частиц, блокируют адсорбционно-активные центры. Образующиеся защитные оболочки также являются барьером к агрегирующему действию ПАА, вследствие чего эффективность действия флокулянта снижается по мере увеличения концентрации МФС в суспензии. Однако снижение флокулирующего действия ПАА меньше, чем в случае предварительной обработки глинистых частиц высокомолекулярными модификаторами типа КМЦ. После обработки суспензии крепителем М-2 в количестве, обеспечивающем депрессию шламов при флотации калийных солей, скорость сгущения суспензий вдвое выше скорости сгущения суспензий, обработанных КМЦ.

Влияние органических реагентов на устойчивость дисперсных систем в значительной мере определяется составом и расположением функциональных групп в молекуле реагента, а также его молекулярной массой. Для большинства из них, в т. ч. КМЦ, крахмала, полиакрилатов и в меньшей степени для МФС, характерно повышение защитных свойств с увеличением молекулярной массы. Наибольшее снижение коэффициента флокуляции, определяемого как отношение скоростей осветления исходной и модифицированной суспензий, наблюдается при обработке суспензии более высокомолекулярными смолами.

Исследовано влияние КМЦ и крепителя М-2, а также их смеси (содержание М-2 в суспензии соответствует наиболее оптимальному модифицирующему действию этого реагента в смеси с КМЦ) на пластическую вязкость глинисто-солевой суспензии. Установлено, что добавки КМЦ в количестве, соответствующем оптимальным расходам, вызывают сильное загустение глинисто-солевых дисперсий, которые начинают течь при высоких напряжениях сдвига. Снижение содержания КМЦ за счет замены ее эквивалентным количеством М-2 повышает подвижность системы. Добавка только крепителя М-2 практически не сказывается на структурно-реологических свойствах глинисто-солевых дисперсий.

Таким образом, частичная замена дорогостоящей и дефицитной КМЦ низкомолекулярными мочевиноформальдегидными смолами при флотации сильвинитовой руды повышает эффективность обезвоживания глинисто-солевых суспензий.

Заключение. Показано, что на устойчивость глинисто-солевых дисперсий, образующихся при переработке сильвинитовых руд флотационным методом и содержащих остаточные количества высокомолекулярных защитных реагентов-депрессоров типа КМЦ, большое влияние оказывает степень полимеризации и этерификации КМЦ. Наличие в суспензиях КМЦ с высокой степенью полимеризации и этерификации (при концентрациях ее больше 2–5 мг/г глины) существенно снижает флокулирующее действие полиакриламида.

Для интенсификации процессов обезвоживания глинисто-солевых дисперсий, содержащих КМЦ, предложено использовать соли многовалентных металлов (алюминия и железа) в количестве 1–4 мг/г глины, что позволяет достичь высоких скоростей осветления суспензий и получить практически прозрачные осветленные растворы.

Показано, что низко- и среднемолекулярные реагенты-модификаторы оказывают меньшее структурообразующее действие, чем КМЦ или крахмал, что способствует повышению эффективности обезвоживания глинисто-солевых дисперсий.

Литература

1. Можейко Ф. Ф. Регулирование коллоидно-химических свойств: дис. д-ра хим. наук. Минск, 1988. 462 с.
2. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М.: Мир, 1986. 487 с.
3. Можейко Ф. Ф., Поткина Т. Н., Шевчук В. В. Влияние структурообразования глинисто-солевых шламов, образующихся при обогащении сильвинитовых руд флотационным методом, на эффективность их обезвоживания // Горная механика и машиностроение. 2014. № 4. С. 66–73.

References

1. Mozheyko F. F. *Regulirovanie kolloidno-khimicheskikh svoystv. Diss. dokt. khim. nauk* [Regulation of colloid-chemical properties. Doct. Diss.]. Minsk, 1988. 462 p.
2. Nepper D. *Stabilizatsiya kolloidnykh dispersiy polimerami* [Polymeric stabilization of colloidal dispersions]. Moscow, Mir Publ., 1986. 487 p.
3. Mozheyko F. F., Potkina T. N., Shevchuk V. V. The influence of structurization of clay-salt slime, produced at silvinit ore enrichment by flotation method, on their dewatering efficiency. *Gornaya mekhanika i mashinostroenie* [Mining Mechanics and Engineering], 2014, no. 4, pp. 66–73 (in Russian).

Информация об авторах

Можейко Фома Фомич – доктор химических наук, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, главный научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь).

Поткина Татьяна Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: potkina@igic.bas-net.by

Шевчук Вячеслав Владимирович – доктор химических наук, заведующий отделом минеральных удобрений. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Стефанович Светлана Чеславовна – младший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь).

Information about the authors

Mozheyko Foma Fomich – D. Sc. Chemistry, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, chief researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Potkina Tatyana Nikolaevna – Ph. D. Chemistry, senior researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: potkina@igic.bas-net.by

Shevchuk Vyacheslav Vladimirovich – D. Sc. Chemistry, head of the Department of Mineral Fertilizers. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Stsefanovich Svetlana Cheslavovna – junior researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 19.02.2015

УДК 622.364:622.765

Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик, А. И. Войтенко, В. В. Шевчук
Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси

**КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО ФОСФАТНОГО КОНЦЕНТРАТА
И КОНДИЦИОННОЙ ФОСФОРИТНОЙ МУКИ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ
ЖЕЛВАКОВЫХ ФОСФОРИТОВ**

Изложены результаты исследований по разработке комбинированной технологии обогащения низкосортных желваковых фосфоритов с применением промывки, классификации исходной руды, последующих основной и контрольных флотаций, двух-трех перечистных операций черного концентрата. Новизной работы является применение нетрадиционных методов обесшламливания измельченной руды. Предложено два метода облагораживания измельченной фосфоритовой руды: удаление наиболее вредных глауконитовых и глинистых минералов в голове технологического процесса флотационным обесшламливанием; удаление глауконитовых и глинистых минералов путем сепарации фосфоритовой руды в сильном электромагнитном поле, основанное на существенном различии магнитной восприимчивости этих минералов. Получен фосфоритный концентрат (содержание P_2O_5 – 27,2%) и фосфоритная мука (содержание P_2O_5 – 20,0%).

Ключевые слова: желваковые фосфориты, флотация, обесшламливание, магнитная сепарация.

F. F. Mozheyko, T. N. Potkina, I. I. Goncharik, A. I. Voytenko, V. V. Shevchuk
Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

**COMBINED METHOD OF HIGH-QUALITY PHOSPHATE CONCENTRATE
AND CONDITIONING PHOSPHATE FLOUR OBTAINING
AT ENRICHMENT NODULAR PHOSPHORITE**

The results of research for development of combined technology enrichment of low-grade nodular phosphorite using washing, the classification of the original ore, the main and control flotation, two or three cleaner flotation of rougher concentrate. The work originality is the use of non-traditional methods desliming crushed ore. It was proposed two methods of refining crushed phosphate rock: removal the most harmful of glauconite and clay minerals in the head flotation process by flotation; removal of glauconite and clay minerals by separation of phosphate rock in a strong electromagnetic field, based on a significant difference in the magnetic susceptibility of these minerals. Consequently it was obtained phosphorite concentrate (P_2O_5 content – 27.2%) and phosphate powder (P_2O_5 content – 20.0%).

Key words: nodular phosphorite, flotation, desliming, magnetic separation.

Введение. Среди известных макроэлементов важнейшая роль в жизни растений и животных принадлежит соединениям фосфора. Из почвы фосфор извлекается растениями в виде растворимых фосфорных солей и перерабатывается ими в фосфорсодержащие белковые вещества. Естественное пополнение фосфора незначительно, поэтому недостаток соединений фосфора, крайне нужного растениям, в обязательном порядке необходимо восполнить внесением фосфорных удобрений [1]. Постоянно растущий дефицит в фосфорных удобрениях, наблюдаемый в последнее время в сельском хозяйстве нашей страны, неизбежно приведет к уменьшению урожайности сельскохозяйственных культур, снижению плодородия почв [2].

Известно [3], что трудности обогащения желваковых фосфоритов, к которым относятся белорусские месторождения, в частности Мстиславское, обусловлены сложным минераль-

ным составом, тонким взаимопроращением фосфата и железосодержащих минералов, наличием глинистых веществ и растворимых соединений. Все это делает практически невозможным получение из них традиционными методами обогащения высококачественных концентратов, пригодных для сернокислотной переработки на концентрированные фосфорные удобрения без применения новых технологических приемов, принципиально изменяющих свойства руды. В связи с этим нами выполнены исследования в области флотации, магнитной сепарации, термического воздействия (обжига) на показатели обогащения желваковых фосфоритов Мстиславского месторождения.

Основная часть. Ранее выполненными исследованиями [4] показано, что желваковые фосфоритные руды Республики Беларусь состоят в основном из фосфата, кварца, песка, глауконита. Установлено, что преобладающее

количество фосфатного материала сосредоточено во фракциях крупностью +0,5 мм. В некоторых пробах в классе +1 мм концентрируется до 89–93,7% всего фосфата, содержащегося в руде. Большая масса нефосфатного материала в виде песка (65–80%) находится в более мелких классах, менее 0,5 мм. Это создает благоприятные условия для выделения в процессе промывки и классификации в тонкие классы основной массы песка и последующей флотации мытой фосфоритовой руды. Однако необходимо отметить, что химический анализ концентратов, полученных при обогащении фосфоритов методом флотации, показывает, что в некоторых пробах концентратов наблюдается повышенное содержание окислов железа и алюминия, которые в процессе производства экстракционной фосфорной кислоты связывают часть кислоты в соединения, плохо усваиваемые растениями.

Определены параметры промывки и диспергирования фосфоритов Мстиславльского месторождения. Исходная руда промывалась на ситах с диаметром отверстий 10 мм при разжижении Ж : Т = 2,5 : 2,7. Подрешеточный продукт сита (–10 мм) подвергался вторичной промывке водой на ситах с диаметром отверстий 1 мм при Ж : Т = 4,5. Выход отвальных хвостов (фракция –1 мм) равен 43,9% при концентрации P_2O_5 1,42%. получен мытый фосфоритовый концентрат, содержащий ~16% P_2O_5 с извлечением последнего 93,5% (табл. 1). Результаты химического анализа промытой фосфоритной муки показали, что в ней уменьшилось содержание оксидов кремния, алюминия и железа.

Таблица 1

**Гранулометрический состав
промытой фосфоритовой руды
и распределение P_2O_5 в классах**

Классы, мм	Выход, %	Содержание P_2O_5 , %
+10	33,4	15,52
–10 + 1,0	22,7	16,70
–1,0	43,9	1,42
Исходная руда	100,0	9,60

Полученный мытый фосфоритовый концентрат измельчался в шаровой мельнице по классу –0,16 мм с содержанием класса –0,071 мм около 50% и подвергался дальнейшему обогащению методом флотации. Показана принципиальная возможность дообогащения мытых желваковых фосфоритов Мстиславльского месторождения методом флотации по анионной схеме. Время основной флотации составляет 7–10 мин, перечистных операций – 5–7 мин. Оптимальным

соотношением твердого к жидкому является Т : Ж = 1 : 1,6–3. Значение рН, создаваемого содой – 8,5–9,5.

Установлено, что лучшими собирателями для флотации мытых желваковых фосфоритов Мстиславльского месторождения являются карбоновые кислоты, собирательное действие которых зависит от длины их углеводородной цепи, состава и строения. Эффект лучшей гидрофобизации, а следовательно и более успешной флотации, достигается при длине гидрофобного радикала кислот $C_{12} - C_{18}$. По степени насыщения углеводородных связей наиболее активными являются мыла непредельных жирных кислот, в частности олеат натрия, и их технические продукты – таловое масло и сульфатное мыло. При расходе олеата натрия в количестве 1500–2000 г/т достигнуто высокое извлечение P_2O_5 (94–95,5%) в пенный продукт при содержании P_2O_5 21,3–22,5%.

Эффективность разделения желваковых фосфоритных руд [5, 6] невысока и составляет 32–39% при содержании P_2O_5 в концентрате 27–28%, тогда как для хибинских апатитов эти величины соответственно составляют 87 и 39,4. Как известно, краевой угол смачивания апатита – 32°, фторкарбонатапатитов – не превышает 10–15°, вследствие этого получить высококачественные концентраты из фосфоритовых руд при прочих равных условиях всегда более трудно по сравнению с обогащением апатитовых руд. При необходимом для раскрытия фосфоритных руд тонком измельчении образуется большое количество изоморфных глинистых примесей, обуславливающих повышенную гидратированность минералов.

С целью получения фосфоритовых концентратов, пригодных для химической переработки на экстракционную фосфорную кислоту и получения на ее основе водорастворимых комплексных фосфорных удобрений проведены перечистки черного концентрата основной флотации (табл. 2). Из приведенных данных видно, что полученные на данном этапе фосфоритовые концентраты основной флотации и концентраты после двух перечисток содержат соответственно 20,5–21,3% и 27–28% P_2O_5 . По существующим в настоящее время требованиям фосфоритовые концентраты с содержанием 27–28% P_2O_5 пригодны для химической переработки. Удовлетворяют они также по содержанию оксидов железа (1,51%), алюминия (1,12%), магния (1,05%), кремния (5,3%) и гранулометрическому составу. Концентраты основной флотации без соответствующих перечистных операций могут быть использованы в качестве фосфоритовой муки 3-го сорта.

Таблица 2

Результаты химического анализа концентратов фосфоритов Мстиславльского месторождения

Компонент	Содержание компонента, %				
	Исходная руда	Мытая руда по классу +1 мм	Концентрат основной флотации	Концентрат 1-й перерешетки	Концентрат 2-й перерешетки
P ₂ O ₅	9,55	15,76	21,37	26,96	28,04
SiO ₂	63,31	49,85	23,81	8,14	5,30
Fe ₂ O ₃	2,65	2,28	2,61	1,76	1,51
Al ₂ O ₃	1,66	0,91	1,43	1,2	1,12
CaO	16,13	24,08	36,21	43,01	45,67
MgO	0,28	0,40	0,86	0,96	1,05
K ₂ O	0,98	0,79	–	–	–
Na ₂ O	0,40	0,80	–	–	–
CO ₂	2,25	2,93	–	–	–
TiO ₂	0,19	0,18	–	–	–
SO ₃	0,1	0,15	1,82	2,45	2,67
F	–	–	2,34	3,40	3,41
H ₂ O	–	–	0,65	0,5	0,45
Нерастворимый остаток	–	–	0,99	0,59	0,36
Потери при прокаливании	–	5,24	8,92	10,33	10,82

Наряду с этим в ходе исследований выявился ряд неотложных проблем по обогащению белорусских фосфоритовых руд, комплексному использованию других вскрышных пород, обусловленных сложным химико-минералогическим составом желваковых фосфоритов, тонкой вкрапленностью фосфатов, наличием глинистых и других вредных примесей, осложняющих флотационный процесс обогащения белорусских фосфоритов. Эти осложнения в основном состоят:

- в больших удельных расходах реагентов, применяемых для флотационного обогащения руд Мстиславльского месторождения, которые в 5–10 раз выше, чем при обогащении апатитовых руд, вследствие тонкого измельчения белорусских фосфоритов с целью получения высококачественного флотационного концентрата и снижения потерь P₂O₅ с отходами производства;

- в образовании стабильной объемной пены во флотационных машинах вследствие образования так называемой «трехфазной пены», пузырьки которой стабилизированы очень тонкими минеральными частицами;

- в низкой эффективности процессов обезвоживания продуктов обогащения белорусских фосфоритов (осветления, сгущения, фильтрации, сушки) вследствие тонкодисперсного состава перерабатываемых суспензий;

- в значительном колебании качественно-количественных показателей обогащения белорусских фосфоритов при изменении (даже незначительном) химико-минералогического и granulometric составов.

Отмеченные выше трудности и осложнения, возникающие при обогащении желваковых фосфоритов Мстиславльского месторождения методом промывки и флотации, характерны также при обогащении желваковых фосфоритов других месторождений, прежде всего Российских: Верхнекамского и Егорьевского. Из-за этих осложнений процесс обогащения фосфоритовых руд на этих месторождениях ограничивался проведением классифицирующей промывки и только одной основной флотации мытой руды. Дополнительные перерешеточные операции по повышению качества полученного концентрата основной флотации не проводились. Основной причиной этого является образование стабильной объемной пены во флотационных машинах. Такая пена понижает эффективность перерешеточных операций, увеличивает потери P₂O₅ со сливом сгустителей, плохо перекачивается и фильтруется.

Другой причиной низкой рентабельности фосфоритовых предприятий России являлось низкое извлечение P₂O₅ в концентрат в связи с большими потерями его со шламами в процессе механического обесшламливания фосфоритовой руды.

Поскольку твердость по шкале Мооса, определяющая также и прочность на измельчение, глауконита (2,5) очень близка к твердости фосфорита (2,0–2,5), то при тонком измельчении фосфоритовой руды эти минералы будут сильно переизмельчаться, а крупность их частиц будет практически одинакова. Эти же минералы имеют также очень близкую плотность:

2890 кг/м³ для фторкарбонатапатита с 32%-м содержанием P₂O₅; 2850 кг/м³ – для глауконита и доломита, 2650 кг/м³ – для каолинита и кварца [7]. В процессе механического обесшламливания фосфоритовой руды как в поле сил тяжести (в гидросепараторах, спиральных и других классификаторах), так и в центробежном поле (в гидроциклонах) скорости осаждения этих минералов в водной среде будут близки, что всегда приведет к большим потерям полезного компонента (фторкарбонатапатита). Таким образом, механическое обесшламливание фосфоритов, основанное на различии скоростей осаждения фосфатных и сопутствующих минералов, должно быть дополнено или заменено другими нетрадиционными методами обогащения исходной фосфоритовой руды. Практическая реализация этих методов позволит, с одной стороны, уменьшить потери P₂O₅ со шламами, с другой стороны, использовать шламы для получения других форм комплексных удобрений, в том числе суспендированных.

В связи с этим нами предложено два метода обогащения измельченной фосфоритовой руды:

– удаление наиболее вредных глауконитовых и глинистых минералов в голове технологического процесса флотационным обесшламливанием;

– удаление глауконитовых и глинистых минералов путем сепарации фосфоритовой руды в сильном электромагнитном поле, основанное на существенном различии магнитной восприимчивости этих минералов.

В качестве реагентов-коллекторов для шламовой флотации предлагается использовать неионогенные ПАВ: оксиэтилированные алкилфенолы (ОЭАФ), спирты и кислоты. Катионные ПАВ типа алкилпиридинийсульфата, которые по ранее полученным данным являются наиболее эффективными коллекторами глинисто-карбонатных примесей калийных руд, не могут быть использованы в качестве коллекторов глинисто-глауконитовых минералов, так как они отрицательно влияют на последующий процесс анионной флотации фосфоритов.

Установлено, что с ростом степени оксиэтилирования молекул коллектора существенно увеличивается их собирательная способность, которая не зависит от pH пульпы и наличия солей жесткости. В качестве основного реагента-коллектора для флотационного обесшламливания фосфоритовой руды использованы неионогенные ПАВ – оксиэтилированный алкилфенол – препарат ОП-10, а также реагент СУП (ТУ РБ 14576842 002-95). По химическому составу он представлен смесью различных эфиров этиленгликоля.

Результаты исследования собирательного действия неионогенных ПАВ типа оксиэтилированных эфиров алкилфенолов на глинистые дисперсии (табл. 3) показали, что с ростом концентрации собирательная способность ПАВ по отношению к глинистым примесям закономерно возрастает. Экспериментально подтверждено, что основным фактором, обуславливающим эффективность собирательного действия ПАВ при флотационном обесшламливании руд, является их гидрофобизирующее действие на глинистые минералы, которое определяется длиной углеводородного радикала, составом и местоположением функциональных групп в молекулах реагента. Эффекты максимального собирательного, гидрофобизирующего и флокулирующего действия реагентов-коллекторов совпадают и достигаются в области концентрации, соответствующей завершению формирования первого сорбционного слоя на глинистых минералах.

Таблица 3

Результаты шламовой и основной флотации фосфоритовой руды с применением в качестве собирателя шламов препарата ОП-10 и СУП (расход соды – 3000 г/т, жидкого стекла – 750 г/т, олеата натрия – 1000 г/т)

Расход, г/т	Шламовая флотация, % P ₂ O ₅			Основная флотация, % P ₂ O ₅	
	γ	β	ε	β	ε
ОП-10					
0	1,4	17,4	1,4	19,3	90,1
200	1,8	19,7	2,5	20,8	91,3
400	3,8	19,9	11,4	21,1	92,4
600	11,8	21,0	13,4	22,8	94,0
СУП					
400	2,8	20,1	3,2	21,8	92,0
600	5,4	20,0	6,1	22,3	93,3
800	7,1	20,3	8,1	22,5	93,6
1000	8,3	20,7	9,6	22,8	93,6
Механическое обесшламливание	27,8	14,7	27,8	18,8	85,3

Примечание. γ – выход; β – содержание P₂O₅; ε – извлечение P₂O₅. То же для табл. 4.

Как видно из приведенных данных, потери P₂O₅ со шламами при использовании в качестве собирателя ОП-10 (по извлечению) составляют 13,4%, реагента СУП – 9,6%, а при механическом обесшламливании (которое применялось на фосфоритовых обогатительных фабриках в России) – 27,8%. Применение предварительного обесшламливания позволяет получить концентрат основной флотации с более высоким

содержанием P_2O_5 (почти на 4%). Выделенные в процессе шламовой флотации пенные продукты содержат 19,7–20,7% P_2O_5 и могут быть использованы для получения комплексных НПК-содержащих удобрений.

Вторым способом сокращения потерь P_2O_5 при обесшламливании фосфоритовой руды нами предлагается метод обесшламливания руды путем ее сепарации в сильном магнитном поле. При ее применении предполагается получить фосфоритовый концентрат с пониженным содержанием оксидов железа, полностью пригодный для серноокислотной переработки фосфоритов с целью получения качественной экстракционной фосфорной кислоты. Предпосылкой этого метода служит наличие в фосфоритной руде магнитных минералов – глауконита и сидерита. Главным носителем железа в пробах фосфоритовой руды Мстиславльского месторождения является глауконит, относительное содержание которого в рудах указанных месторождений находится в пределах 15–30% с крупностью 0,03–0,5 мм (преобладающей 0,1–0,2 мм). Глауконит является парамагнитным минералом с удельной магнитной восприимчивостью $67 \cdot 10^{-6}$ – $114 \cdot 10^{-6} \text{ г}^{-1}$. Глауконит с повышенным содержанием железа, более 33% Fe_2O_3 , характеризуется более высокой магнитной восприимчивостью ($114 \cdot 10^{-6}$ – $123 \cdot 10^{-6} \text{ г}^{-1}$). Наибольшей магнитной восприимчивостью обладает сидерит. Фосфат и кварц практически немагнитны. Их удельная магнитная восприимчивость составляет $4 \cdot 10^{-6}$ и $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ г}^{-1}$ соответственно. Величина удельной магнитной восприимчивости глауконита, по сравнению с кварцем и фосфатом, оказалась достаточной для селективного его выделения в высокоинтенсивном магнитном поле.

Исследования по магнитной сепарации проводились на первичном концентрате мытой технологической пробы руды Мстиславльского месторождения флотационного помола –0,16 мм с использованием электромагнитного сепаратора 138Т конструкции Механобр, а также на магнитном сепараторе конструкции УП «Феррит» (г. Минск), магнитная индукция которого на рабочей части магнитного барабана составляет 400–1000 мТл. Предварительные исследования показали, что с увеличением напряженности магнитного поля, пропорциональной силе тока, возрастает выход магнитной фракции. Так, при силе тока 4 А выход магнитной фракции составляет 12,3% против 2,8% при силе тока 1 А. Магнитные фракции представляют собой магнетит при содержании 6,2% Fe_2O_3 , сростки фосфата с магнетитом, глауконитом, гранатом, кальцитом, окалиной. Немагнитная фракция представляет собой глинисто-карбо-

натный материал, склеенный во флокулы с фосфатом, шламистым глинистым материалом с примесями глауконита.

Качественно-количественные показатели магнитного обогащения мытого желвакового материала Мстиславльского месторождения представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, в результате магнитной сепарации получается немагнитная фракция, содержащая 21,0% P_2O_5 и 1,6% Fe_2O_3 ; 0,7% Al_2O_3 при извлечении P_2O_5 81,6% от мытой руды. В магнитную фракцию извлекается 64,4% Fe_2O_3 и 59,2% Al_2O_3 . Потери полезного компонента, т. е. P_2O_5 составляют 6,1% от исходной руды. Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о высокой эффективности процесса магнитного обогащения глауконитово-песчаных фосфоритных руд.

Полученная немагнитная фракция подвергалась доизмельчению до –0,16 мм и дальнейшему обогащению методом флотации. Флотацию осуществляли по анионной схеме, включающей основную и контрольную флотацию, три перечистных операции. Результаты сравнительных опытов по флотации исходной фосфоритовой руды крупностью 0,16 мм и немагнитной фракции этой руды после ее сепарации в сильном магнитном поле показали, что флотация немагнитной фракции, даже при наличии в ней значительного количества тонкодисперсных классов (около 20% меньше 0,063 мм), протекает значительно эффективнее, чем флотация исходной руды. Получаемые после флотации немагнитной фракции концентраты как основной флотации, так и трех перечистных операций содержат на 2–3% больше P_2O_5 , чем концентраты флотации исходной руды (табл. 5).

В заключение отметим, что магнитная сепарация может быть использована также для улучшения качества первичного концентрата. Результаты опытов по доводке высушенного концентрата, полученного после флотации исходной руды и содержащего 26,2% P_2O_5 , показали, что при сепарации этого концентрата в магнитном поле с напряженностью 10 000 эрстед в магнитную фракцию переходит около 9% продукта, содержащего ~ 19,5% P_2O_5 . При этом содержание P_2O_5 в готовом концентрате повышается на 0,8% и достигает 27,0%, а содержание Fe_2O_3 уменьшается на 0,55% (с 1,65 до 1,10%). Магнитная фракция, получаемая при сепарации окончательного концентрата, без дополнительной переработки может быть использована в качестве фосфоритной муки. Она содержит повышенное количество оксидов железа (6,8%), но по существующему ГОСТу на фосфоритную муку содержание этих оксидов не лимитируется.

Таблица 4

**Качественно-количественные показатели магнитного обогащения
мытой желваковой пробы фосфоритов Мстиславльского месторождения**

Продукты	Напряженность, Э	Выход, %	P ₂ O ₅ , %		Fe ₂ O ₃ , %		Al ₂ O ₃ , %	
			β	ε	β	ε	β	ε
Магнитные фракции								
1	8000	3,8	4,3	0,9	16,2	16,5	4,4	11,9
2	8500	6,8	4,1	1,5	14,1	25,7	5,0	24,3
3	9000	3,5	5,8	1,1	12,6	11,8	4,8	12,0
4	9500	1,6	8,6	0,7	10,9	4,7	4,4	5,1
5	10000	1,1	12,0	0,6	9,0	2,7	3,5	2,8
6	11000–12000	1,6	14,9	1,3	14,1	3,0	5,3	3,1
Немагнитная фракция		81,6	21,0	93,9	1,6	35,6	0,7	40,8
Исходная руда		100,0	18,3	100,0	3,7	100,0	1,4	100,0

Таблица 5

**Качественно-количественные показатели флотации исходной фосфоритовой руды
(содержание P₂O₅ 18,3%) и немагнитной фракции этой руды (содержание P₂O₅ 21,0%)**

Руда	Содержание P ₂ O ₅ , %									
	Основная флотация		1-я перерешетка		2-я перерешетка		3-я перерешетка		Контрольная флотация	
	Концентрат	Хвосты	Концентрат	Хвосты	Концентрат	Хвосты	Концентрат	Хвосты	Концентрат	Хвосты
Исходная руда	21,8	4,2	23,2	4,7	24,6	5,8	26,2	8,1	10,8	2,8
Немагнитная фракция	23,9	4,7	26,9	6,6	27,4	10,1	28,1	12,9	12,2	2,2

Заключение. Определены оптимальные условия обогащения мытых фосфоритов методом флотации по анионной схеме. Показано, что лучшими собирателями при флотации желваковых фосфоритов являются мыла непредельных жирных кислот с длиной углеводородного радикала C₁₂–C₁₈ и их технические продукты – таловое масло и сульфатное мыло.

Предложено два метода облагораживания измельченной фосфоритовой руды: удаление наиболее вредных глауконитовых и глинистых минералов в голове технологического процесса флотационным обесшламливанием; удаление глауконитовых и глинистых минералов путем сепарации фосфоритовой руды в сильном электромагнитном поле, основанное на существенном различии магнитной восприимчивости этих минералов.

Литература

1. Кулаковская Т. Н. Применение удобрений. Минск: Урожай, 1970. 220 с.
2. Лапа В. В. Перспективы производства минеральных удобрений в Республике Беларусь. Минск: Юнипак, 2005. С. 5–9.
3. Можейко Ф. Ф., Коршук Э. Ф., Поткина Т. Н., Зонов Ю. Г. Вещественный состав фосфоритов Мстиславльского месторождения // Весті НАН Беларусі. Сер. хім.наук. 2002. № 2. С. 103–107.
4. Богомолов Г. В., Ермоленко В. А. Фосфориты Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1981. 117 с.
5. Классен В. И. Обогащение руд. М.: Недра, 1979. 240 с.
6. Ратобильская Л. Д., Бойко Н. Н., Кожевников А. О. Обогащение фосфоритовых руд. М.: Недра, 1979. 260 с.
7. Минералогическая энциклопедия / под ред. К. Фрея. Л.: Недра, 1985. 512 с.

References

1. Kulakovskaya T. N. *Primenenie udobreniy* [Fertilizer Application]. Minsk, Urozhay Publ., 1970. 220 p.
2. Lapa V. V. *Perspektivy proizvodstva mineral'nykh udobreniy v Respublike Belarus'* [Prospects for fertilizer production in Belarus]. Minsk, Yunipak Publ., 2005. P. 5–9.
3. Mozheyko F. F., Korshuk E. F., Potkina T. N., Zonov Yu. G. Phosphorite material constitution of Mstislavl deposit. *Vestsi NAN Belarusi* [Conduct NAS of Belarus]. Chemical Sciences Series, 2002, no. 2. pp. 103–107 (in Russian).

4. Bogomolov G. V., Ermolenko V. A. *Fosfority Belorussii* [Phosphorites of Belarus]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1981. 117 p.
5. Klassen V. I. *Obogashchenie rud* [Ore-dressing Treatment]. Moscow, Nedra Publ., 1979. 240 p.
6. Ratobyl'skaya L. D., Boyko N. N., Kozhevnikov A. O. *Obogashchenie fosforitovykh rud* [Enrichment of phosphate rock]. Moscow, Nedra Publ., 1979. 260 p.
7. *The Encyclopedia of Mineralogy* (Ed. by K. Frye). Hutchinson Ross Publishing Company, Stroudsburg, Pennsylvania, 1981. (Russ. ed.: *Mineralogicheskaya entsiklopediya / pod red. K. Freya*. Leningrad, Nedra Publ., 1985. 512 p.).

Информация об авторах

Можейко Фома Фомич – доктор химических наук, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, главный научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь).

Поткина Татьяна Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь).

Гончарик Инна Иосифовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь).

Войтенко Анатолий Иванович – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь).

Шевчук Вячеслав Владимирович – доктор химических наук, заведующий отделом минеральных удобрений. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь).

Information about the authors

Mozheyko Foma Fomich – D. Sc. Chemistry, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, chief research worker. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Potkina Tatyana Nikolaevna – Ph. D. Chemistry, senior researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Goncharik Inna Iosifovna – Ph. D. Chemistry, senior researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Voytenko Anatoliy Ivanovich – researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Shevchuk Vyacheslav Vladimirovich – D. Sc. Chemistry, head of the Department of Mineral Fertilizers. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 19.02.2015

УДК 542.06

Е. Н. Корчуганова, К. Р. Абузарова, Э. В. Танцюра, О. Л. ОвсиенкоТехнологический институт Восточноукраинского национального университета
им. Владимира Даля (г. Северодонецк)**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРОВ
СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ**

В работе проведен сравнительный анализ процессов взаимодействия осадителей (растворов аммиака, карбоната натрия и карбамида) с растворами солей металлов. Выполнены термодинамические расчеты процессов осаждения гидроксидов и гидрокарбонатов металлов. Полученные значения энергии Гиббса показали возможность образования гидроксидов и карбонатов металлов при взаимодействии не только с растворами аммиака и карбоната натрия, но и с продуктами гидролиза карбамида. Представлены результаты исследования процессов осаждения потенциометрическим титрованием солей (нитратов, сульфатов и хлоридов) металлов (железа, алюминия, меди, цинка, никеля) растворами осадителей (аммиака, карбоната натрия, и раствором, содержащим продукты гидролиза карбамида – аммиак и карбонат аммония). В статье проведено сравнение взаимодействия различных осадителей с растворами солей металлов, охарактеризованы различия образования гидроксидов при аммиачном и содовом осаждении, а также при осаждении продуктами гидролиза карбамида. По полученным экспериментальным данным определены условия образования осадков гидроксидов и карбонатов металлов – pH осаждения и избыточные количества осадителей для случаев аммиачного, содового и карбамидного осаждения. Это позволит обосновать выбор осадителей для получения гидроксидов или карбонатов металлов.

Ключевые слова: осаждение, гидроксиды, карбонаты, металлы, аммиак, сода, карбамид.

E. N. Korchuganova, K. R. Abuzarova, E. V. Tantsyura, O. L. Ovsienko

Technological Institute of East Ukraine Volodymyr Dahl National University (Severodonetsk)

**THE POTENTIOMETRIC PRECIPITATING TITRATION
OF METALS SALTS SOLUTIONS**

In the article the comparative analysis of interaction with salt's solution and precipitators (ammonia solution, sodium carbonate, urea) had carried out. The thermodynamics estimation was carried out. The resulting Gibbs energy values are shown the potentialities of metals hydroxides and carbonates forming by the interaction not only with ammonia and sodium carbonate solution, but with urea hydrolysis products. The results of precipitation processes studying by potentiometric titration of metals (iron, aluminum, cuprum, zinc, nickel) salts solutions (nitrates, sulphates and chlorides) by the precipitators solutions (ammonia solution, sodium carbonate, urea and urea hydrolysis products) are presented. There are the comparison of different precipitators interaction with metal salts solutions, the distinctions of hydroxides and carbonates forming in ammonia and sodium carbonate precipitation and urea hydrolysis products precipitation are characterized. In according to experimental results the conditions (pH value), and the amount of precipitators are determined for metal's hydroxides and carbonates forming.

Key words: precipitation, hydroxide, carbonate, metal, ammonia, sodium carbonate, urea.

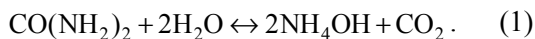
Введение. В последние годы особый интерес вызывают оксиды с наноразмерными частицами, находящие применение в различных областях: химии, физике, материаловедении и ряде других. Они являются высококачественными катализаторами, полупроводниками, используются для получения лакокрасочных материалов, для создания эффективных антикоррозионных покрытий [1]. Создавать оксиды с желаемыми свойствами, контролировать размеры частиц невозможно без понимания природы процессов их получения. Как правило, оксиды получают из гидроксидов, карбонатов и некоторых других солей [2], и именно при получении этих веществ (прекурсоров) и закла-

дываются дисперсность и свойства будущего оксида. Для получения солей и гидроксидов чаще других методов используют химическое осаждение из растворов солей.

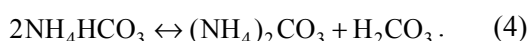
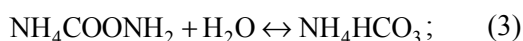
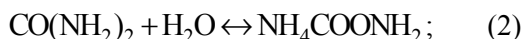
Известно довольно большое количество методов химического осаждения (в ряде случаев, переосаждения), наиболее распространены типы химического осаждения – гидроксидный и карбонатный. Для осаждения гидроксидов в качестве осадителя используют растворы аммиака или щелочи. Для осаждения карбонатов в качестве осадителя традиционно используются избыток карбоната аммония или натрия. Однако в последнем случае приходится уделять особое внимание стадии промывки осадка,

поскольку примеси щелочных металлов могут изменять свойства получаемых материалов, в особенности это относится к оксидным катализаторам. Компактные, легкофильтрующиеся, высокодисперсные осадки можно создавать, используя в качестве осадителя карбамид [3].

Гидролиз карбамида в растворе протекает по суммарной реакции (1):



В процессе гидролиза в растворе возможно протекание реакций (2)–(4):



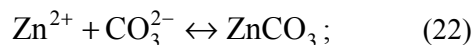
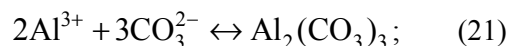
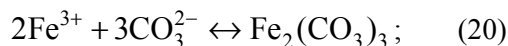
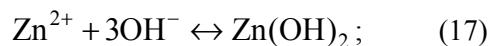
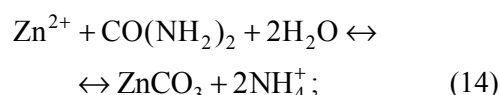
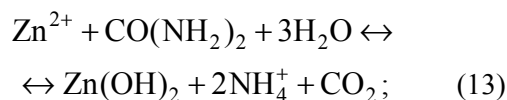
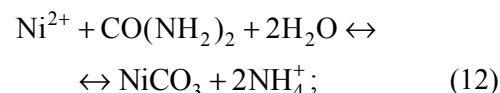
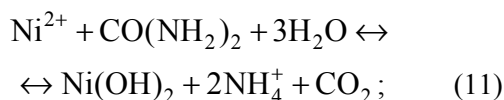
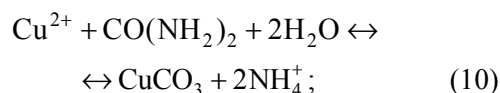
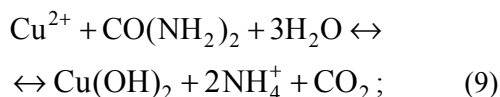
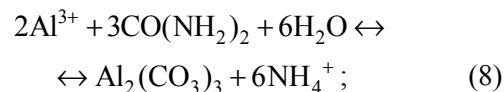
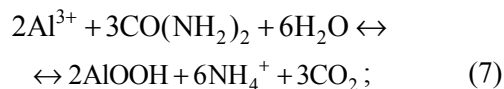
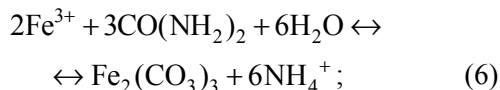
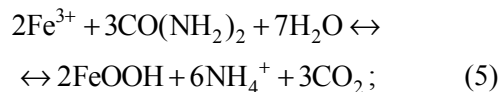
То есть существует возможность осаждения как карбонатов, так и гидроксидов металлов. Однако в большинстве описываемых в литературе экспериментальных данных рекомендуется проводить процессы осаждения со значительными избытками карбамида, что приводит к существенному удорожанию технологических процессов осаждения.

В данной работе проведен сравнительный анализ взаимодействия растворов неорганических солей металлов – железа, алюминия, меди, цинка, никеля с растворами аммиака, карбоната натрия и раствором, содержащим продукты гидролиза карбамида, с целью выяснения необходимого количества осадителя и составов возможных продуктов осаждения.

Основная часть. Исследования проводили путем прямого и обратного потенциометрического титрования растворов солей металлов растворами NH_4OH , Na_2CO_3 и раствором, содержащим продукты гидролиза карбамида. Растворы готовили 0,1 N концентраций. В экспериментах использовали следующие соли металлов реактивной квалификации: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После приготовления растворов солей из кристаллогидратов их концентрация уточнялась комплексометрическими методами [4].

Расчет энергии Гиббса для реакций карбамида с солями металлов в рабочем диапазоне температур (обычно это 90–100°C, при меньшей температуре гидролиз карбамида проходит с маленькой скоростью) по реакциям (5)–(14) показал (рис. 1, а), что для солей железа, алюминия, меди возможно образование гидроксидов, а для солей цинка и никеля – карбонатов. Учитывая, что при гидролизе карбамида проис-

ходит образование свободного аммиака по реакции (1) и карбоната аммония по реакции (4) были проведены расчеты энергии Гиббса и для реакций (15)–(19) и (20)–(24). Результаты расчета представлены на рис. 1, б и рис. 1, в.



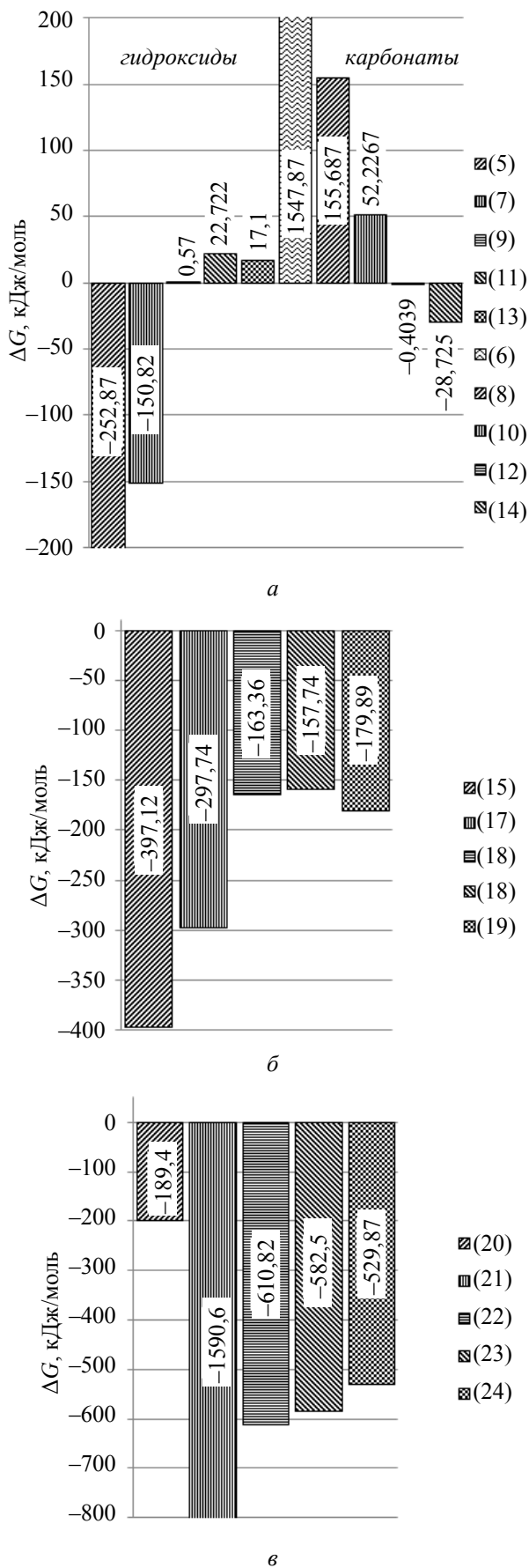


Рис. 1. Энергия Гиббса реакций (5)–(24): а – карбамидом; б – аммиаком; в – содой

Раствор, содержащий продукты гидролиза карбамида, готовили кипячением в течение часа раствора карбамида. После гидролиза раствор содержал 0,66 г/л свободного аммиака и 5,28 г/л углекислого газа, являющихся осадителями гидроксидов и карбонатов металлов соответственно.

Потенциометрическое титрование проводилось по стандартной методике, детально описанной в [5]. Для измерения рН использовали рН-метр рН-150МА, оснащенный измерительным электродом ЭВЛ-1МЗ, и рН-метр Ezodo MP-103, оснащенный комбинированным стеклянным электродом. Точность измерения рН ±0,01, допустимый диапазон измерений рН составляет 0–14.

Кривые прямого и обратного потенциометрического титрования были построены в координатах рН – соотношение эквивалентов осадитель – катион металла ($N_{ос}/N_{кат}$). Для определения точек эквивалентности использовался дифференциальный метод.

Исходя из расчетных значений энергии Гиббса, осаждение преимущественно происходит за счет реакции с продуктами гидролиза карбамида. Причем для железа наиболее вероятно образование гидроксида, для остальных металлов – карбонатов.

В результате проведения экспериментов были получены кривые потенциометрического титрования солей металлов (КПТСМ), проводилось прямое и обратное титрование. По КПТСМ определялись точки эквивалентности и рассчитывалось необходимое количество осадителя.

Потенциометрическое титрование растворов солей **алюминия** показало представленные ниже результаты.

При титровании аммиаком наименьшее количество осадителя необходимо для осаждения гидроксида алюминия из раствора сульфата ($N_{ос}/N_{кат} = 1,036$). На кривых титрования растворов солей алюминия аммиаком ярко выражены два скачка потенциала, ординаты которых соответствуют рН начала и рН полного осаждения гидроокисей (рис. 2).

При титровании раствором соды ярко выражены три скачка потенциала, что свидетельствует о последовательном образовании основных солей при рН начала осаждения 3,7–3,9 и рН полного осаждения равного 7,2–8,9.

Карбонат алюминия является солью, образованной слабым основанием и слабой кислотой, и в растворе гидролизует полностью, учитывая, что кальцинированная сода в растворе имеет щелочную реакцию (0,1 М раствор – рН = 11,5), осадителем являются OH^- ионы.

При титровании солей алюминия карбамидом получаются очень схожие результаты.

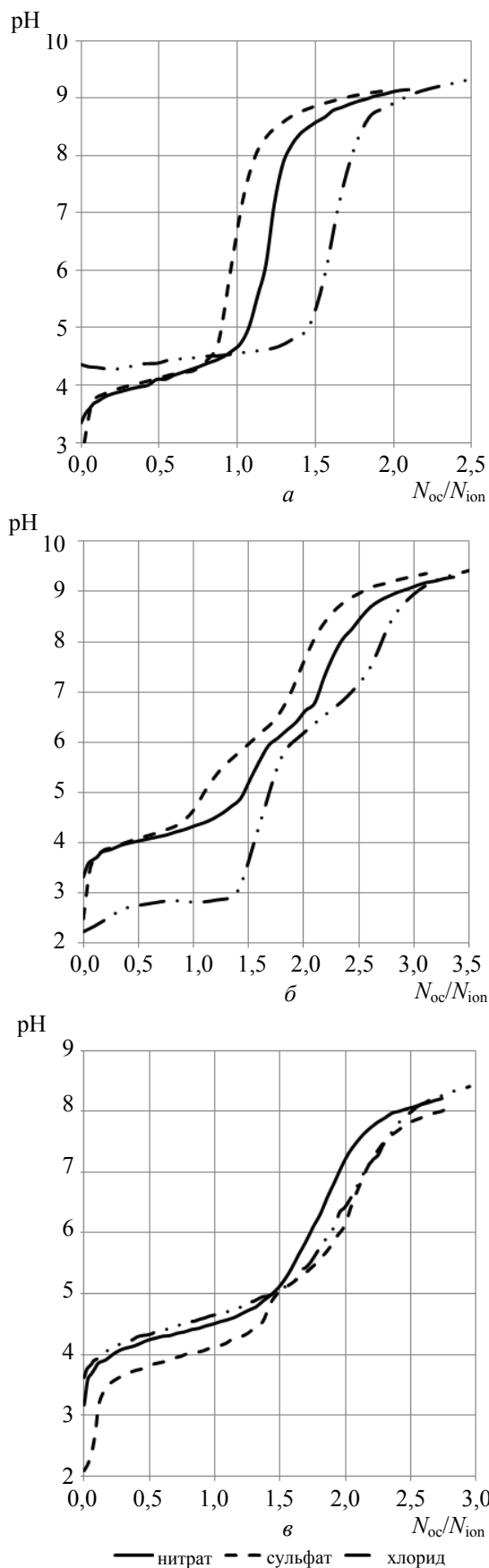


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования солей алюминия: а – аммиаком; б – содой; в – карбамидом

Точка эквивалентности соответствует соотношению $N_{oc}/N_{кат}$ 1,91–2,11. Наибольшее количество осадителя необходимо для осаждения гидроксида алюминия из раствора его сульфата (табл. 1). При титровании сульфатов обнаружены три скачка потенциала, это объясняется склонностью сульфатов к последовательному образованию основных солей $Al_2OH(SO_4)_2 \rightarrow Al_2(OH)_2SO_4 \rightarrow 2Al(OH)_3$.

Кривые обратного титрования заметно отличаются от кривых прямого титрования только при использовании гидролизованного карбамида, что указывает на образование основных солей алюминия в условиях большого избытка осадителя. Характер КИТСМ для солей остальных металлов практически идентичен картине, полученной для алюминия, и в статье не приводится.

Потенциометрическое титрование растворов солей железа дало следующие результаты.

Учитывая, что произведение растворимости гидроксида железа $6,3 \cdot 10^{-38}$ гораздо меньше, чем произведение растворимости его карбоната $2,5 \cdot 10^{-11}$, а также то, что карбонат железа также как и карбонат алюминия – соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой, в растворе образуется гидроксид железа при титровании всеми испытываемыми растворами осадителей.

При титровании аммиаком наименьшее количество осадителя понадобилось для нитрата ($N_{oc}/N_{кат} = 1,560$). Кривые титрования имеют по два скачка потенциала, соответствующие началу и полному осаждению гидроокисей железа.

Титрование содой дает право предположить образование основных солей железа, о чем говорят кривые титрования, имеющие по три скачка потенциала. Нельзя оставить не отмеченным тот факт, что на осаждение содой из любого представленного раствора соли железа идет практически одинаковое количество осадителя ($N_{oc}/N_{кат} = 2,8$) (табл. 2).

Известно, что осаждение карбамидом приводит к образованию гидроксида железа [6]. При титровании солей железа карбамидом заметна существенная разница в количестве осадителя в точке эквивалентности. Так при титровании сульфата оно является наибольшим и составляет 3,214, при титровании нитрата – 1,327, при титровании хлорида – 1,753. Как и при титровании аммиаком, с точки зрения необходимого количества осадителя наименее материалоемким является процесс осаждения с использованием раствора нитрата железа.

Титрование растворов солей никеля дало следующие результаты. При титровании аммиаком по КИТСМ для нитрата никеля выявлено, что путь для прямого и обратного титрования имеет

несколько различный характер относительно рН. Это объясняется образованием различных по составу осадков, а в случае обратного титрования и большого избытка аммиака – аммиачных комплексов никеля. Наименьшее количество осадителя для получения гидроксида никеля из раствора хлорида ($N_{oc}/N_{кат} = 0,729$).

При титровании содой при любых соотношениях $N_{oc}/N_{кат}$ образуются осадки одного и того же состава, о чем свидетельствуют КПТСМ прямого и обратного титрования. При этом наименьшее количество осадителя необходимо при осаждении из хлорида ($N_{oc}/N_{кат} = 1,383$) (табл. 3).

КПТСМ, полученные при титровании гидролизованым карбамидом, занимают промежуточное положение, соотношение $N_{oc}/N_{кат}$, рассчитанное по содержанию свободного аммиака в растворе, составляет 0,9–1,03. КПТСМ, полученная титрованием раствором гидролизованного карбамида, находится между содовой и аммиачной, что свидетельствует о взаимодействии соли с обоими продуктами гидролиза карбамида. Учитывая, что произведение растворимости гидроксида никеля $3,1 \cdot 10^{-16}$, а карбоната никеля $1,63 \cdot 10^{-7}$, вначале происходит образование гидроксида, а потом карбоната никеля.

Таблица 1

Результаты потенциметрического титрования растворов солей алюминия

Раствор соли алюминия	Осадитель	Начало осаждения		Точка перегиба		Окончание перегиба	
		рН	$N_{oc}/N_{кат}$	рН	$N_{oc}/N_{кат}$	рН	$N_{oc}/N_{кат}$
Сульфат	аммиак	3,73	0,080	7,24	1,036	8,94	1,594
	сода	3,73	0,125	7,56	1,993	9,16	2,740
	карбамид	3,57	0,235	6,48	2,113	8,05	2,876
Нитрат	аммиак	3,81	0,161	7,16	1,237	9,11	1,990
	сода	3,81	0,168	7,29	2,185	9,12	3,025
	карбамид	4,07	0,281	6,59	1,912	8,18	2,755
Хлорид	аммиак	4,45	0,373	7,16	1,056	9,48	1,802
	сода	4,06	0,251	8,92	2,261	9,47	3,266
	карбамид	4,29	0,418	6,34	2,014	8,31	2,888

Таблица 2

Результаты потенциметрического титрования растворов солей железа

Раствор соли железа	Осадитель	Начало осаждения		Точка перегиба		Окончание перегиба	
		рН	$N_{oc}/N_{кат}$	рН	$N_{oc}/N_{кат}$	рН	$N_{oc}/N_{кат}$
Сульфат	аммиак	2,41	1,200	7,30	2,400	9,38	3,400
	сода	2,70	0,636	7,87	2,818	9,20	3,455
	карбамид	2,83	0,742	6,95	3,214	8,01	3,996
Нитрат	аммиак	2,62	0,560	6,70	1,560	8,76	2,000
	сода	2,68	0,469	9,23	2,813	9,59	3,438
	карбамид	2,77	0,229	5,39	1,327	8,14	2,049
Хлорид	аммиак	2,05	0,192	8,07	1,664	8,98	2,56
	сода	2,70	0,400	8,44	2,800	9,69	4,200
	карбамид	2,74	0,408	5,79	1,753	8,57	2,936

Таблица 3

Результаты потенциметрического титрования растворов солей никеля

Раствор соли никеля	Осадитель	Начало осаждения		Точка перегиба		Окончание перегиба	
		рН	$N_{oc}/N_{кат}$	рН	$N_{oc}/N_{кат}$	рН	$N_{oc}/N_{кат}$
Сульфат	аммиак	7,7	0,115	8,85	0,919	9,73	2,528
	сода	7,15	0,122	8,55	1,463	9,39	2,439
	карбамид	7,72	0,143	8,45	0,907	8,67	1,384
Нитрат	аммиак	7,78	0,033	8,81	0,990	9,50	1,781
	сода	7,62	0,053	9,17	1,474	9,98	2,420
	карбамид	7,52	0,041	8,37	1,030	8,41	1,195
Хлорид	аммиак	7,93	0,052	8,68	0,729	10,01	1,464
	сода	7,29	0,016	8,87	1,383	9,92	2,604
	карбамид	7,69	0,082	8,42	1,030	8,47	1,195

При титровании растворов солей цинка были получены представленные результаты.

По КППТСМ, полученных при титровании аммиаком, наименьшее количество осадителя необходимо при осаждении из нитрата ($N_{oc}/N_{кат} = 0,800$). А КППТСМ обратного титрования при этом свидетельствует об образовании осадков одинакового состава при любом соотношении $N_{oc}/N_{кат}$ [6].

Титрование содой показало, что при осаждении из любого исследуемого раствора необходимо приблизительно одинаковое количество осадителя ($N_{oc}/N_{кат} = 1,600$). А обратное титрование показывает, что лишь нитрат способен к образованию идентичных по составу солей при любом соотношении $N_{oc}/N_{кат}$.

При титровании раствором гидролизованного карбамида для нитрата необходимо наибольшее количество осадителя, а наименьшее – для сульфата (табл. 4). Но опираясь на [7] можно сказать, что при использовании раствора гидролизованного карбамида образуются основные соли, а не аммиакаты, благодаря низкому содержанию свободного аммиака в растворе. Титрование растворов солей меди дало следующие результаты.

КППТСМ показали, что при титровании аммиаком образование гидроокиси меди протекает через промежуточную стадию образования основных солей [7], что подтверждается и обрат-

ным титрованием. Примерно одинаковым является соотношение $N_{oc}/N_{кат}$ при титровании всех исследуемых растворов солей (табл. 5). При титровании раствором соды одинаковое количество осадителя необходимо для получения осадка из сульфата и хлорида, а вот при осаждении из нитрата необходимо меньше осадителя.

Осаждение с использованием карбамида наиболее экономично для получения осадка из хлорида ($N_{oc}/N_{кат} = 1,199$). Касательно состава осадков, во всех трех случаях он различен при различных соотношениях количества осадителя к количеству раствора соли. Использование раствора гидролизованного карбамида в качестве осадителя позволяет снизить pH осаждения, что в свою очередь снижает вероятность перехода гидроокиси в оксид [7].

Выводы. В результате расчетов энергии Гиббса возможных реакций в процессах взаимодействия растворов солей (нитратов, хлоридов, сульфатов) металлов (алюминия, железа, цинка, меди, никеля) с растворами осадителей установлено, что при взаимодействии с карбамидом возможно образование гидроксидов железа и алюминия, а также карбонатов цинка и никеля. Однако более вероятно осаждение металлов при взаимодействии растворов солей с продуктами гидролиза карбамида – аммиаком и карбонатом аммония.

Таблица 4

Результаты потенциметрического титрования растворов солей цинка

Раствор соли цинка	Осадитель	Начало осаждения		Точка перегиба		Окончание перегиба	
		pH	$N_{oc}/N_{кат}$	pH	$N_{oc}/N_{кат}$	pH	$N_{oc}/N_{кат}$
Сульфат	аммиак	6,40	0,036	8,46	0,837	9,61	2,327
	сода	6,44	0,227	8,00	1,591	9,36	2,386
	карбамид	6,71	0,702	7,37	1,246	8,21	2,153
Нитрат	аммиак	6,86	0,107	8,60	0,800	9,57	1,440
	сода	6,20	0,125	8,48	1,583	9,54	2,083
	карбамид	6,51	0,065	8,28	1,500	8,68	1,990
Хлорид	аммиак	6,35	0,011	7,96	0,840	9,20	1,595
	сода	6,33	0,200	8,57	1,600	9,48	2,200
	карбамид	6,55	0,071	8,12	1,281	8,53	1,566

Таблица 5

Результаты потенциметрического титрования растворов солей меди

Раствор соли меди	Осадитель	Начало осаждения		Точка перегиба		Окончание перегиба	
		pH	$N_{oc}/N_{кат}$	pH	$N_{oc}/N_{кат}$	pH	$N_{oc}/N_{кат}$
Сульфат	аммиак	4,28	0,070	8,56	0,910	9,48	1,681
	сода	5,22	0,164	7,69	1,531	9,55	2,298
	карбамид	5,31	0,062	7,52	1,313	8,45	1,969
Нитрат	аммиак	4,71	0,035	8,29	0,840	9,70	2,100
	сода	5,31	0,055	7,78	1,422	9,87	2,516
	карбамид	5,32	0,086	7,70	1,370	8,56	1,927
Хлорид	аммиак	4,28	0,210	8,54	0,840	9,32	1,470
	сода	4,81	0,328	8,55	1,532	9,63	2,188
	карбамид	4,86	0,086	7,02	1,199	8,49	1,927

Для последующего изучения систем использовался метод потенциометрического осадительного титрования (прямого и обратного) растворов солей растворами аммиака, карбоната натрия и специально приготовленного раствора гидролизованного карбамида.

В целом в ходе потенциометрического осадительного титрования наблюдается такая картина:

– наиболее материалоемким является процесс осаждения гидроксидов и карбонатов металлов, протекающий с использованием соды в качестве осадителя. В результате гидролиза раствора он содержит значительное количество OH^- -ионов, благодаря чему происходит образование гидроксидов металлов, а затем карбонатов. Однако содовые растворы по той же причине содержат и значительное количество бикарбоната натрия, не образующего осадков при контакте с катионами металлов. Также необходимость довольно большого избытка соды может быть вызвана выделением углекислого газа из раствора солей на начальных стадиях осаждения (в области слабых кислотных сред);

– наименьшего количества осадителя требуют процессы, протекающие с использованием аммиака, однако избыток его может привести к растворению гидроксидов металлов, что свойственно катионам III и IV аналитических групп. К тому же, аммиак способен образовывать со всеми перечисленными катионами металлов растворимые аммиачные комплексы [9], поэтому проведение процессов аммиачного осаждения в условиях избытка аммиака может привести не только к повышению расхода осадителя, но и снижению степени осаждения металлов;

– определение количества осадителя по КППСМ раствором гидролизованного карбамида дало промежуточный результат. В результате гидролиза карбамида происходит образование аммиака и карбоната аммония, которые в свою очередь взаимодействуют с солями металлов, образуя гидроксиды и карбонаты металлов. В результате термодинамических расчетов установлено, что образование карбонатов (кроме железа) является более вероятным, исходя из значения энергии Гиббса.

В результате осаждения с использованием карбамида происходит осаждение гидроксидов

железа и алюминия и основных карбонатов никеля, меди и цинка. Необходимое для осаждения металлов количество карбамида, рассчитанное из кривых потенциометрического титрования, выше для осаждения гидроксидов алюминия и железа. Гидроксиды металлов являются менее растворимыми (имеют меньшее значение произведения растворимости [8]), поэтому при карбамидном осаждении и использовании содового раствора осаждаются первыми. В процессах осаждения гидроксидов алюминия и железа требуется избыток карбамида от 1,3 до трехкратного в зависимости от используемой соли, это объясняется в том числе тем, что CO_2 не связывается осадком, а удаляется из растворов солей в начальный период процесса, когда pH растворов еще слабых кислотных. В целом, для получения гидроксидов алюминия и железа менее материалоемкими будут процессы с использованием нитратов и хлоридов этих металлов.

Никель, медь и цинк осаждаются в виде основных карбонатов. Необходимое количество карбамида в процессах осаждения этих основных карбонатов меньше, чем количество соды для того же процесса, что объясняется наличием некоторого количества свободного аммиака в растворе, который участвует в процессах образования гидроксидов, а значит и основных карбонатов металлов. Использование большого избытка карбамида может привести к тем же последствиям, что и использование большого избытка аммиака – образованию комплексных соединений металлов и снижению степени осаждения.

Таким образом, определены необходимые соотношения осадитель/ион металла для осаждения из растворов нитратов, сульфатов и хлоридов алюминия, железа, никеля, цинка и меди при аммиачном, карбонатном и карбамидном осаждении. При выборе осадителя в процессах получения основных карбонатов, гидроксидов и далее из них оксидов металлов следует учитывать не только особенности процессов осаждения, но и желаемые свойства осадков, так при получении оксидных катализаторов желательно получение высокодисперсных, не содержащих натрий гидроксидов и карбонатов металлов, в таких процессах лучше использовать в качестве осадителя карбамид.

Литература

1. Oskam Gerko. Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application // J Sol-Gel Sci Techn. 2006. No. 37. P. 161–164.
2. Marcos Fernandez-Garcia, Rodriguez Jose A. Metal Oxide Nanoparticles // Nanomaterials: Inorganic and Bioinorganic Perspectives. San Francisco: Wiley, 2008. 856 p.
3. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. 280 с.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 976 с.
5. Юсупов Р. А., Нурисламов Э. Р. Расчет кривых потенциометрического титрования солей металлов в условиях образования осадков // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. № 11. С. 48–53.

6. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 309 с.
7. Чалый В. П. Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства). Киев: Наукова думка, 1972. 141 с.
8. Никольский Б. П. Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. М.: Химия, 1965. 1008 с.
9. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Москва: Химия, 1966. 632 с.

References

1. Oskam Gerko Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application. *J Sol-Gel Sci Techn*, 2006, no. 37, pp. 161–164.
2. Marcos Fernandez-Garcia, Rodriguez Jose A. Metal Oxide Nanoparticles. *Nanomaterials: Inorganic and Bioinorganic Perspectives*. San Francisco, Wiley, 2008. 856 p.
3. Vasserman I. M. *Khimicheskoe osazhdenie iz rastvorov* [Chemical precipitation from solutions]. Leningrad, Khimiya Publ., 1980. 280 p.
4. Sharlo G. *Metody analiticheskoy khimii. Kolichestvennyy analiz neorganicheskikh soedineniy* [Methods of analytical chemistry. The quantitative analysis of inorganic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1965. 976 p.
5. Yusupov R. A., Nurislamov E. R. Calculation of the potentiometric titration curves of metal salts under the conditions of precipitation. *Khimiya i komp'yuternoe modelirovanie. Butlerovskie soobshcheniya* [Chemistry and Computational Simulation. Butlerov Communications], 2002, no. 11, pp. 48–53 (in Russian).
6. Shabanova N. A., Popov V. V., Sarkisov P. D. *Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov* [Chemistry and technology of nanosized oxide]. Moscow, IKTs «Akademkniga» Publ., 2006. 309 p.
7. Chalyy V. P. *Gidrookisi metallov (Zakonomernosti obrazovaniya, sostav, struktura i svoystva)* [Metal hydroxides (Laws of forming, composition, structure and properties)]. Kiev, Naukova dumka Publ, 1972. 141 p.
8. Nikol'skiy B. P. *Spravochnik khimika. T. 3: Khimicheskoe ravnovesie i kinetika. Svoystva rastvorov. Elektrodnye protsessy* [Chemists handbook. Vol. 3: Chemical equilibrium and kinetics. The properties of the solutions. Electrode processes]. Moscow, Khimiya Publ., 1965. 1008 p.
9. Grinberg A. A. *Vvedenie v khimiyu kompleksnykh soedineniy* [Introduction to the chemistry of complex compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1966. 632 p.

Информация об авторах

Корчуганова Елена Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры общей и физической химии. Технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля (93400, г. Северодонецк, пр-т Советский, 59а, Украина). E-mail: olena.korch@gmail.com

Абузарова Камила Рамилевна – аспирант кафедры общей и физической химии. Технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля (93400, г. Северодонецк, пр-т Советский, 59а, Украина). E-mail: warfolomeya@gmail.com

Танцюра Эмилия Владимировна – аспирант кафедры общей и физической химии. Технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля (93400, г. Северодонецк, пр-т Советский, 59а, Украина). E-mail: mila.tansyura@yandex.ua

Овсиенко Ольга Леонидовна – доктор технических наук, профессор кафедры общей и физической химии. Технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля (93400, г. Северодонецк, пр-т Советский, 59а, Украина). E-mail: ovsienko@sti.lg.ua

Information about the authors

Korchuganova Elena Nikolaevna – Ph. D. Engineering, assistant professor, Department of General and Physical Chemistry. Technological Institute of East Ukraine Volodymyr Dahl National University (59a, Sovetskiy Ave., 93400, Severodonetsk, Ukraine). E-mail: olena.korch@gmail.com

Abuzarova Kamila Ramilevna – graduate student, Department of General and Physical Chemistry. Technological Institute of East Ukraine Volodymyr Dahl National University (59a, Sovetskiy Ave., 93400, Severodonetsk, Ukraine). E-mail: warfolomeya@gmail.com

Tantsyura Emiliya Vladimirovna – graduate student, Department of General and Physical Chemistry. Technological Institute of East Ukraine Volodymyr Dahl National University (59a, Sovetskiy Ave., 93400, Severodonetsk, Ukraine). E-mail: mila.tansyura@yandex.ua

Ovsienko Olga Leonidovna – Ph. D. Engineering, professor, Department of General and Physical Chemistry. Technological Institute of East Ukraine Volodymyr Dahl National University (59a, Sovetskiy Ave., 93400, Severodonetsk, Ukraine). E-mail: ovsienko@sti.lg.ua

Поступила 04.08.2014

УДК 546.621.185

Л. С. Ещенко¹, Е. В. Лаевская¹, Е. В. Коробко², З. А. Новикова²¹Белорусский государственный технологический университет²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси

ПОЛУЧЕНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭРС НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ОРТОФОСФАТА АЛЮМИНИЯ

В данной работе методом изотермической кристаллизации из алюмофосфатных растворов получены ортофосфаты алюминия моноклинной и орторомбической структуры состава $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (метаварисцит и варисцит, соответственно), а также модифицированные H_3PO_4 состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1,1-1,2$. Отмечено, что моноклинная модификация образуется из концентрированного по P_2O_5 раствора (380 г/л), орторомбическая – из разбавленного (12 г/л). По результатам термических и ИК-спектроскопических исследований установлено, что энергетическое состояние молекул кристаллогидратной воды в варисците и метаварисците существенно отличается. Показано, что для метаварисцита характерна более прочная связь молекул кристаллогидратной воды, чем для варисцита. Путем частичной дегидратации на основе синтезированных ортофосфатов алюминия получены наполнители для электрореологических суспензий. Установлено, что активность наполнителей на основе метаварисцита ($\tau_E / \tau_{E=0} = 43-50$) значительно выше, чем на основе варисцита ($\tau_E / \tau_{E=0} = 8$). Высказано предположение, что в слоистой моноклинной структуре метаварисцита концентрация носителей заряда, зависящая от степени протонизации протонсодержащих группировок, и их подвижность превышает концентрацию и подвижность протонов в плотноупакованной структуре варисцита. Показано, что присутствие фосфорной кислоты на поверхности твердой фазы практически не оказывает влияния на величину электрореологической активности.

Ключевые слова: ортофосфаты алюминия, варисцит, метаварисцит, структура, вода, электрореологическая суспензия, электрореологическая активность, плотность тока.

L. S. Yeshchanka¹, Ye. V. Layeuskaya¹, Ye. V. Korobko², Z. A. Novikova²¹Belarusian State Technological University² A. V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus

PREPARATION OF FILLERS BASED ON HYDRATED ALUMINIUM ORTHOPHOSPHATE FOR ERS

In this paper, aluminum orthophosphates of the monoclinic and orthorhombic structure of $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (metavariscite and variscite, respectively) and modified H_3PO_4 of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, where $n = 1.1-1.2$, are obtained by the method of isothermal crystallization of aluminophosphate solutions. It is noted that the monoclinic modification is formed from concentrated solution (380 g $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \Gamma^{-1}$), orthorhombic – from a dilute (12 g $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \Gamma^{-1}$). According to the results of thermal and infrared spectroscopic studies it is developed that the energy state of the crystal water molecules in the variscite and metavariscite differs significantly. It is shown that the bond of the crystal water molecules for metavariscite is stronger than for variscite. Fillers for electrorheological suspensions on the basis of the synthesized aluminum orthophosphate are obtained by partial dehydration. The activity of fillers on the base of metavariscite ($\tau_E / \tau_{E=0} = 43-50$) is significantly higher than that the base on the variscite ($\tau_E / \tau_{E=0} = 8$). It is suggested that the concentration of charge carries depending on the degree of protonation of proton containing groups in a layered monoclinic structure of metavariscite and their mobility is higher than the concentration and mobility of the protons in the close-packed structure variscite. It was shown that the presence of phosphoric acid at the surface of the solid phase has almost no effect on value of the electrorheological activity.

Key words: aluminum orthophosphate, variscite, metavariscite, structure, water, electrorheological suspension, electrorheological activity, current density.

Введение. Фосфаты алюминия, благодаря разнообразию состава и проявляемых свойств, применяются в качестве керамического связующего, в производстве коррозионно-устойчивых материалов, катализаторов, используются в медицинских целях. В работе [1] отмечено,

что кислые фосфаты алюминия могут обладать протонной проводимостью вследствие перемещения подвижных протонов по поверхности либо объему вещества. Наличие поверхностной протонной проводимости является предпосылкой для проявления данными соединениями

электрореологической активности. В работах [2, 3] исследовалась электрореологическая активность кислых фосфатов циркония, индия, таллия, алюминия как дисперсной фазы электрореологических суспензий (ЭРС), основными носителями заряда в которых являются гидратированные протоны, генерируемые в результате диссоциации Р-ОН групп. При этом, как отмечено в [2], наблюдается перенос протона к молекуле воды вдоль линии достаточно сильной водородной связи. Сведения об электрореологической активности других гидратированных фосфатов поливалентных металлов разрознены и ограничены. В то же время, учитывая особое состояние молекул воды во многих из них, связанное с влиянием электростатического поля катиона и донорно-акцепторных свойств ортофосфатного аниона, интерес для исследований в качестве дисперсной фазы или наполнителей ЭРС представляют не только кислые, но и средние фосфаты металлов, в частности, алюминия, который кристаллизуется в виде кристаллогидрата $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ в двух модификациях (орторомбической и моноклинной) в зависимости от условий получения.

Целью данной работы явилось получение на основе гидратированных ортофосфатов алюминия наполнителей для ЭРС и исследование их электрореологической активности в зависимости от состава и структуры.

Методика эксперимента. Процесс получения ортофосфатов алюминия состоял из следующих стадий: приготовление алюмофосфатного раствора, изотермическая кристаллизация ортофосфатов алюминия, фильтрация и отмывка осадка, сушка. Алюмофосфатный раствор готовили путем растворения гидроксида алюминия марки «ч» в растворе термической фосфорной кислоты, с содержанием H_3PO_4 , равным 50,0 мас. %. Кристаллизацию ортофосфатов алюминия осуществляли из растворов, в которых мольное соотношение P_2O_5/Al_2O_3 составляло 2,70, H_2O/Al_2O_3 – 15,8 и 503, при этом содержание P_2O_5 в растворах составляло 380 и 12 г/л соответственно. Приготовленные алюмофосфатные растворы помещали в автоклав и выдерживали при 100°C в течение 12 ч, в результате чего выпадал осадок белого цвета. Образовавшуюся суспензию охлаждали до температуры 55–60°C и отфильтровали на вакуум-фильтре. Осадки промывали горячей водой с температурой 90–92°C методом декантации. С целью получения образцов ортофосфата алюминия, модифицированных H_3PO_4 , промывку осадка производили до степени отмывки меньше 100%. Степень отмывки осадков контролировали по содержанию P_2O_5 в твердой

фазе и промывных водах, которую рассчитывали по формуле

$$CO = \left(1 - \frac{m'_{P_2O_5} - m''_{P_2O_5}}{m''_{P_2O_5}} \right) \cdot 100\%,$$

где $m'_{P_2O_5}$, $m''_{P_2O_5}$ – масса P_2O_5 в твердой фазе до и после отмывки, соответственно, г.

Сушку осадков осуществляли в сушильном шкафу в чашках Петри при температуре 50°C до постоянной массы. Наполнители для электрореологических суспензий получали путем частичной дегидратации высушенных ортофосфатов алюминия в интервале температур 50–105°C. Порошкообразные ортофосфаты алюминия засыпали в чашку Петри тонким слоем и выдерживали при заданной температуре до постоянной массы, после чего просеивали через сито с $d = 0,063$ мм.

Содержание Al_2O_3 в исследуемых образцах определяли комплексонометрическим методом путем обратного титрования избытка трилона Б 0,1 н раствором $ZnCl_2$ в присутствии индикатора кселенолового оранжевого. Для определения содержания P_2O_5 использовали фотоколориметрический метод, суть которого заключается в измерении оптической плотности раствора при длине волны 450 нм, количество воды определяли гравиметрическим методом. Фазовый состав синтезированных соединений устанавливали с помощью дифрактометра 08 Advance фирмы Bruker AXS (Германия). Определение формы и размеров частиц осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM – 5610LV (Япония). Термический анализ синтезированных продуктов проводили на дериватографе Paulik-Paulik-Erdey Q-1500 (Швейцария) в политермическом режиме и влагомере Sartorius (Германия) в изотермических условиях. Инфракрасные спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре NEXUS компании NICOLET (США).

ЭРС готовили путем растирания наполнителя в трансформаторном масле (добавляли по каплям) в агатовой ступке до однородной консистенции. Содержание наполнителя в суспензии составляло 10,0 мас. %. Экспериментальную оценку электрореологической чувствительности суспензий при комнатной температуре проводили на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1 (Германия). Ток утечки измерялся миллиамперметром M1109 с ценой деления 1 мкА.

Основная часть. Характеристика образцов ортофосфата алюминия, полученных из алюмофосфатных растворов с различной концентрацией по P_2O_5 и отличающихся степенью отмывки, представлена в табл. 1.

Таблица 1

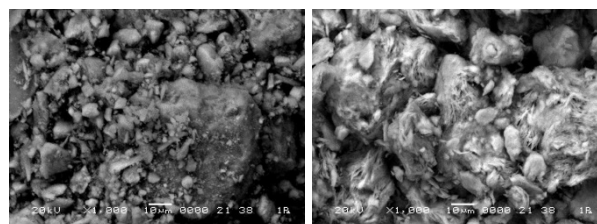
Химический и фазовый состав полученных ортофосфатов алюминия

№ образца	Степень отмывки, %	Результаты химического анализа, содержание, мас. %			Брутто-состав	Значения межплоскостных расстояний, d, Å	Структура, минералогическое название
		Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O			
1	99,9	32,3	44,9	22,8	Al ₂ O ₃ · P ₂ O ₅ · 4,0H ₂ O	5,36, 4,260, 3,041, 2,914, 2,871, 2,633	Орторомбическая, варисцит
2	99,9	32,3	44,9	22,8	Al ₂ O ₃ · P ₂ O ₅ · 4,0H ₂ O	6,325, 4,758, 4,552 3,503, 2,705, 2,290	Моноклинная, метаварисцит
3	85,5	27,2	41,6	31,2	Al ₂ O ₃ · 1,1P ₂ O ₅ · 6,5H ₂ O		
4	76,0	25,1	42,0	32,8	Al ₂ O ₃ · 1,2P ₂ O ₅ · 7,4H ₂ O		

Примечание. Образцы высушены при 50°C до постоянной массы.

Образец № 1 получали из разбавленного алюмофосфатного раствора с концентрацией по P₂O₅ 12 г/л, образцы № 2–4 – из концентрированного (380 г P₂O₅/л). Согласно результатам химического и рентгенофазового анализа, образец № 1 является ортофосфатом алюминия с орторомбической структурой, образцы № 2–4 – ортофосфаты алюминия с моноклинной структурой, которые, согласно [4], имеют минералогическое название варисцит и метаварисцит, соответственно. Факт образования ортофосфата алюминия с различной структурой в зависимости от концентрации алюмофосфорсодержащих растворов автор [5] объясняет тем, что гидратированный ион алюминия [Al(H₂O)₆]³⁺ в растворах фосфорной кислоты образует ряд алюминийфосфорсодержащих комплексов, лигандами в которых могут быть как молекулы воды, так и протонированные ортофосфатные анионы, а также недиссоциированные молекулы H₃PO₄. С повышением концентрации H₃PO₄ снижается степень ее диссоциации и происходит накопление димеров и более сложных полимеризационных образований. Следовательно, состав и строение алюмофосфорсодержащих комплексов, образующихся в концентрированных и разбавленных растворах, будут существенно отличаться, что и обуславливает формирование кристаллических структур, в которых элементы кристаллической решетки располагаются по-разному. Как видно из таблицы, химический состав образцов № 1 и № 2 соответствует ортофосфату алюминия состава AlPO₄ · 2H₂O. Химический состав образцов № 3 и 4 отличается от состава образца № 2, несмотря на одинаковый фазовый состав. Это обусловлено, в первую очередь, присутствием свободной фосфорной кислоты, так как степень отмывки данных образцов от H₃PO₄ составила 85,5 и 76,0 %. В результате этого избыточное количество P₂O₅, по сравнению со стехиометрическим, находится на уровне 0,1 и 0,2 моль P₂O₅ (табл. 1). Таким образом, исходными образцами для получения наполнителей явились варисцит, метаварисцит и модифицированный H₃PO₄ метаварисцит.

Согласно результатам электронно-микроскопического анализа, дисперсный состав варисцита (рис. 1, а) представлен как крупными агломератами, так и более мелкими частицами. Мелкие частицы имеют продолговатую форму, в которой длина превышает толщину. Размер частиц варисцита колеблется от 5 до 200 мкм. Морфологическая картина для метаварисцита иная (рис. 1, б). Количество мелких частиц значительно меньше, на микрофотографии прослеживаются, в основном, крупные частицы неизометричной формы, максимальный размер которых достигает 100 мкм.



а

б

Рис. 1. Микрофотографии образцов № 1 (а) и № 2 (б) дигидратов ортофосфата алюминия (×1000 раз)

По результатам термических исследований ортофосфатов алюминия моноклинной и орторомбической структур в политермическом режиме (рис. 2), установлено, что масса варисцита начинает уменьшаться при температуре выше 80°C и удаление всей воды происходит одновременно в области эндотермического эффекта в интервале температур 80–250°C с минимумом при 165°C. Процесс дегидратации метаварисцита характеризуется двумя эндотермическими эффектами с минимумами при температуре 115 и 180°C. Согласно ТГ-кривой, потеря массы образцом при 115°C соответствует 0,2 моль H₂O и не связана с разрушением кристаллической структуры метаварисцита. Выделение оставшегося количества гидратной воды протекает в интервале температур 140–300°C.

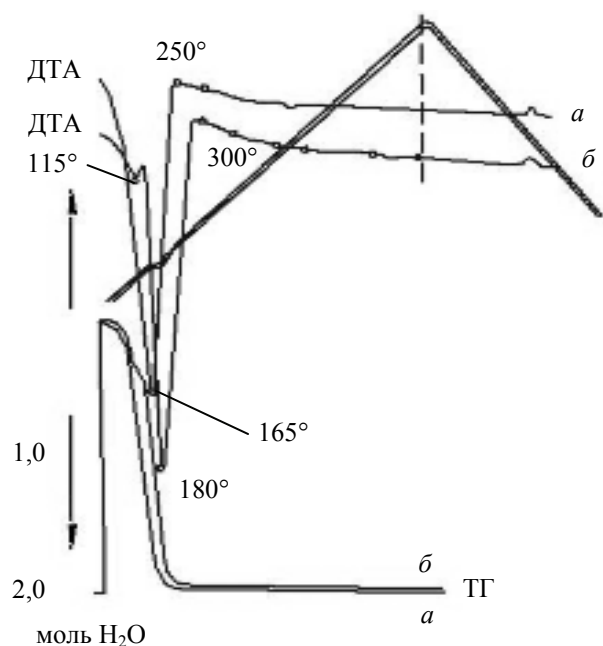


Рис. 2. Дериватограмма образца № 1 (а) и № 2 (б)

Согласно дифференциальным кривым сушки дегидратация варисцита и метаварисцита в изотермических условиях протекает в один этап, при этом скорость переноса в значительной степени зависит от температуры. При 80°C потери массы варисцитом и метаварисцитом практически не наблюдается. Выдерживание данных соединений при 95°C способствует протеканию процессов их дегидратации. При этом варисцит теряет 2,0 моля H_2O (рис. 3, а) и полностью обезвоживается, а метаварисцит отщепляет около 1,6 моля H_2O

(рис. 3, б). При 100°C для метаварисцита характерна полная дегидратация. Следует отметить, что процесс обезвоживания метаварисцита при 100°C занимает более 300 мин, в то время как полная дегидратация варисцита при этой же температуре наступает уже через 200 мин, т. е. скорость дегидратации варисцита существенно выше, чем метаварисцита. Такая же закономерность характерна для процессов дегидратации при температурах 110, 120, 130 и 140°C (рис. 3, а, б). При температуре 150°C отмечается практически полное обезвоживание варисцита и метаварисцита в течение 80 мин. Таким образом, из термического анализа следует, что энергетическое состояние молекул кристаллогидратной воды в варисците и метаварисците несколько отличается, при этом более прочная связь молекул H_2O характерна для метаварисцита.

Исходя из данных термического анализа на основе варисцита и метаварисцита были разработаны наполнители для ЭРС, температурный режим получения и химический состав которых представлен в табл. 2.

Критерием оценки электрореологической активности суспензий, характеризующим степень структурирования частиц дисперсной фазы в электрическом поле, является изменение напряжения сдвига от напряженности электрического поля. По результатам исследований активность ЭРС, содержащей в качестве дисперсной фазы наполнители № 2-1 и № 2-2 значительно выше, чем у ЭРС на основе наполнителя № 1-1 (рис. 5).

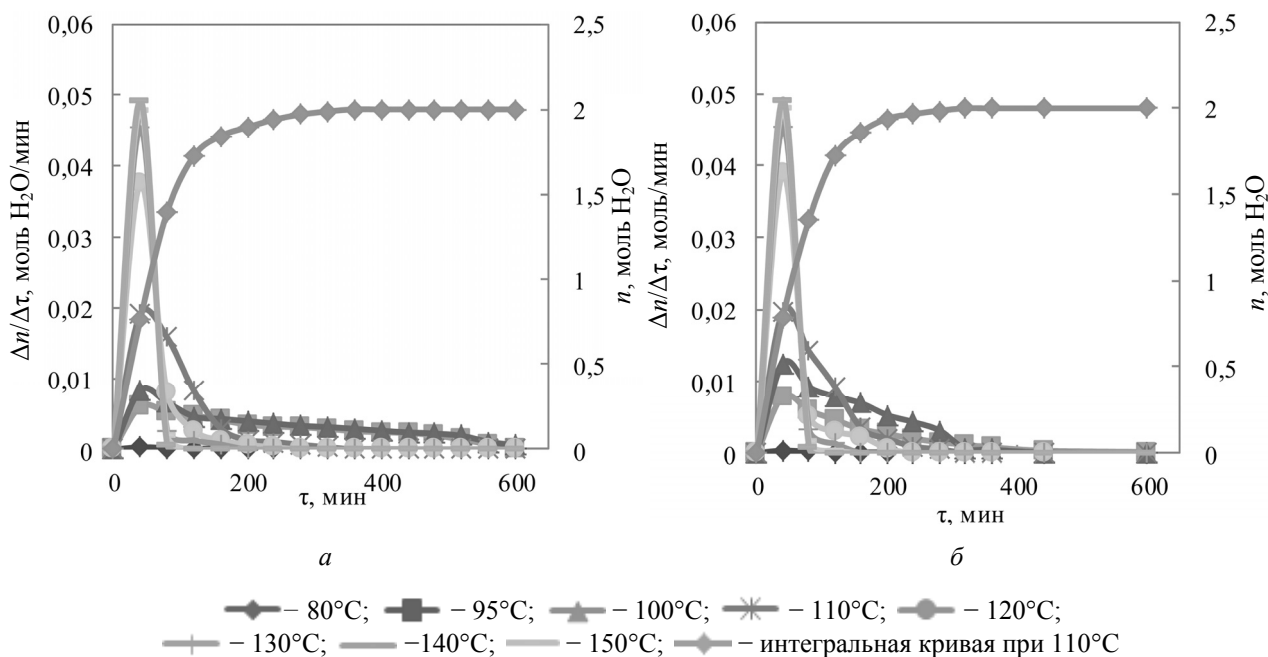


Рис. 3. Дифференциальные и интегральная кривые сушки образцов № 1(а) и 2 (б) в изотермических условиях

Таблица 2

Условия получения наполнителей для электрореологических суспензий и их состав

№ образца	№ наполнителя	Температура, °С	Продолжительность, мин	Брутто-состав наполнителя
1	1-1	90	400	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$
2	2-1	70	400	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$
	2-2	90	600	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$
3	3-1	70	400	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,1\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$
	3-2	90	600	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,1\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$
4	4-1	50	600	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,3\text{H}_2\text{O}$
	4-2	85	600	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$
	4-3	90	600	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$
	4-4	105	240	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Примечание. Номер образца соответствует табл. 1.

Согласно представленным данным, эффективная вязкость суспензии на основе метаварисцита, содержащего 4,0 моль H_2O (наполнитель № 2-1) при напряженности 3,0 кВ/мм, увеличивается в 50 раз, в то время как для наполнителя № 2-2 при такой же напряженности – в 34 раза. При дальнейшем повышении напряженности электрического поля (до 3,5 кВ/мм) в случае наполнителя № 2-1 наблюдается «пробой», а активность наполнителя № 2-2 достигает 48. Такое поведение ЭРС на основе наполнителей № 2-1 и № 2-2 под действием электрического поля, в первую очередь, обусловлено количеством воды, от которого зависит концентрация подвижных протонов, образующихся в результате диссоциации молекул H_2O . Под действием электрического поля протоны могут перемещаться по поверхности твердой фазы в места с высокой напряженностью, увеличивая протонную проводимость. Этим и объясняется высокое, ограничивающее электрореологиче-

скую активность значение плотности тока для наполнителя № 2-1 (рис. 4, б).

Значение электрореологической активности для наполнителя № 1-1 на основе варисцита при напряженности электрического поля $E = 3,5$ кВ/мм составляет $\tau_E / \tau_{E=0} = 8$, в то время как для наполнителя № 2-2 на основе метаварисцита $\tau_E / \tau_{E=0} = 47$, несмотря на практически одинаковое количество воды (1,2 и 1,4 моль, соответственно). Существенное отличие в активности для ЭРС на основе указанных наполнителей может быть связано как с различной концентрацией носителей заряда, которая зависит от степени протонизации протонсодержащих группировок, так и их подвижности. В работе [6] отмечено, что для варисцита характерна плотная орторомбическая упаковка, в результате чего подвижность протонов и скорость их переноса на дальние расстояния в объеме вещества, скорее всего, будет меньше, чем в структуре метаварисцита.

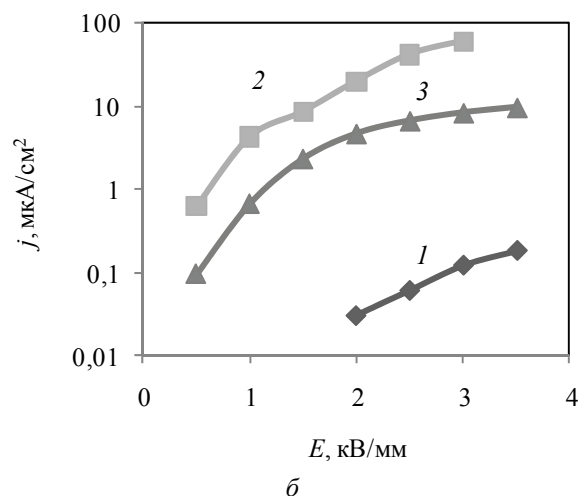
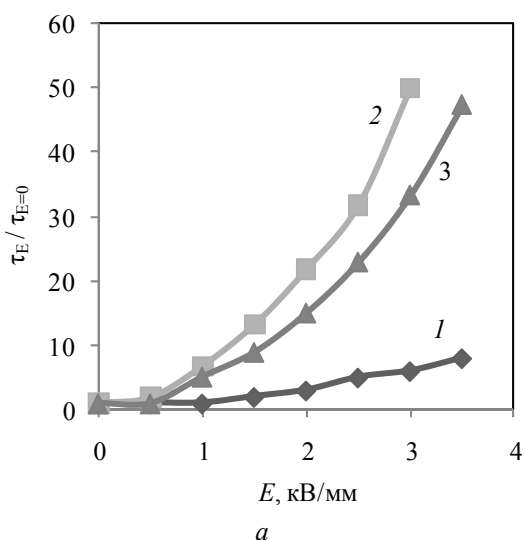


Рис. 4. Зависимость ЭР-активности $\tau_E / \tau_{E=0}$ (а) и плотности тока j (б) от напряженности электрического поля суспензий на основе дигидратов ортофосфата алюминия.

Скорость сдвига $\gamma = 17,2 \text{ с}^{-1}$, концентрация наполнителя $C = 10,0 \text{ мас. \%}$, $\tau_{E=0} = 2,8 \text{ Па}$:

1–3 – суспензия на основе наполнителя № 1-1, 2-1 и 2-2, соответственно (нумерация соответствует табл. 2)

Известно [7], что степень протонизации определяется энергетическим состоянием молекул H_2O , которое, как уже отмечалось, существенно отличается в структурах варисцита и метаварисцита, что подтверждается и ИК-спектроскопическими исследованиями (рис. 5). Как видно из рисунка, в спектрах варисцита и метаварисцита в области валентных колебаний ОН-групп наблюдаются три полосы: две полосы с частотами при 3380 и 3100 см^{-1} характерные для обоих соединений, третья при 3590 см^{-1} – для варисцита, при 3460 см^{-1} – для метаварисцита. Согласно [8], полоса с максимумом при 3590 см^{-1} соответствует валентным колебаниям гидроксильной группы. Наблюдаемое смещение полос валентных колебаний ОН-групп молекул воды в низкочастотную область свидетельствует о наличии водородных связей в составе данных соединений. Анализ полос деформационных колебаний молекул H_2O на ИК-спектрах показывает, что для метаварисцита наблюдается интенсивная полоса при 1660 см^{-1} , обусловленная присутствием H_2O , которая сохранила молекулярную индивидуальность. В то время как широкая и размытая полоса в интервале $1500\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$, характерная для ИК-спектра варисцита, может быть обусловлена специфическим состоянием H_2O в варисците. Авторы работы [9] предположили, что одна молекула воды в составе варисцита находится в диссоциированной, а другая – в молекулярной форме, вследствие чего, состав варисцита представлен как аквакомплекс типа $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{HPO}_4$. Для структуры метаварисцита может быть характерно наличие группировок $\text{Al}^{3+}\dots\text{H}_2\text{O}\dots\text{OPO}_3$, и участие двух моле-

кул воды в образовании водородных связей с кислородом ортофосфатного аниона. На спектрах варисцита и метаварисцита наблюдается расщепление основных полос поглощения тетраэдра PO_4^{3-} , проявляющихся в области $1200\text{--}900$ и $650\text{--}400 \text{ см}^{-1}$, что является следствием сильного искажения ортофосфатных групп. Следует отметить, что ИК-спектры метаварисцита, модифицированного ортофосфорной кислотой (образцов № 3 и № 4), полностью соответствуют ИК-спектру образца № 2.

На рис. 6 представлены данные электрореологической активности наполнителей, полученных на основе метаварисцита, модифицированного различным количеством ортофосфорной кислоты. Согласно представленным результатам, электрореологическая активность данных наполнителей (№ 3-2, № 4-1–4-4) находится на том же уровне ($45\text{--}50$), что и активность наполнителей № 2-1 и № 2-2. Следует отметить, что для наполнителей на основе ортофосфата алюминия как стехиометрического, так и модифицированного фосфорной кислотой (наполнители № 2-1, 3-1 и 4-1), содержащих $4,0$ и более моль воды, характерен «пробой» из-за больших, ограничивающих электрореологическую активность значений тока утечки. Для наполнителя № 4-2, содержащего $1,9$ моль воды, плотность тока также имеет высокое значение ($18,5 \text{ мкА/см}^2$) при напряженности $E = 3,5 \text{ кВ/мм}$. Электрореологическая активность наполнителей, содержащих от $1,4$ до $0,5$ моль H_2O на 1 моль Al_2O_3 (наполнители № 2-2, 3-2, 4-3, 4-4) находится на уровне $43\text{--}50$. При этом значения плотности тока находятся в пределах от 1 до 6 мкА/см^2 .

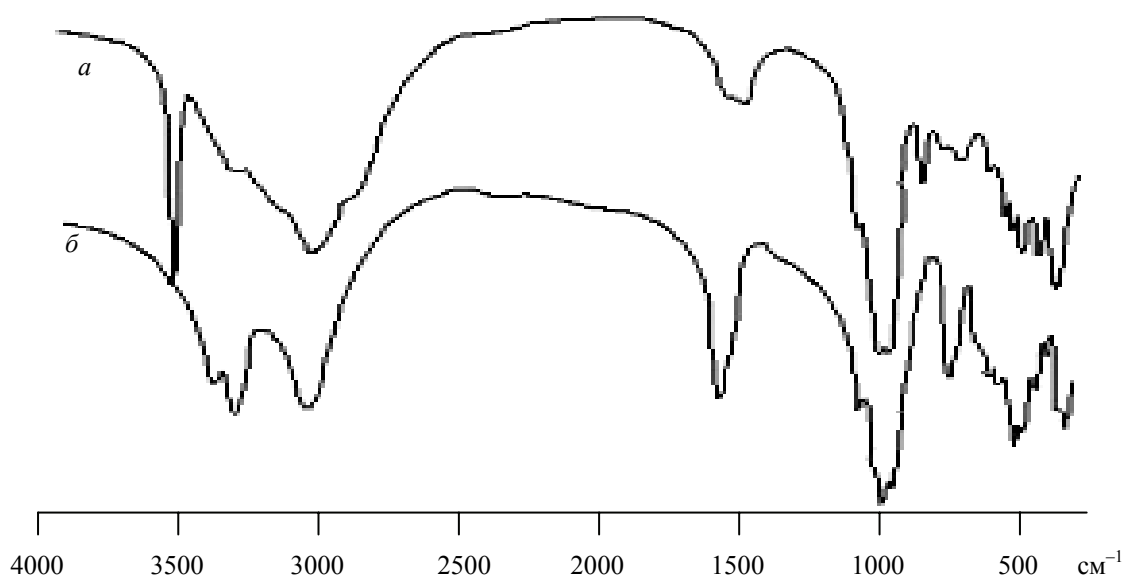


Рис. 5. ИК-спектры образцов № 1 (а) и № 2 (б)

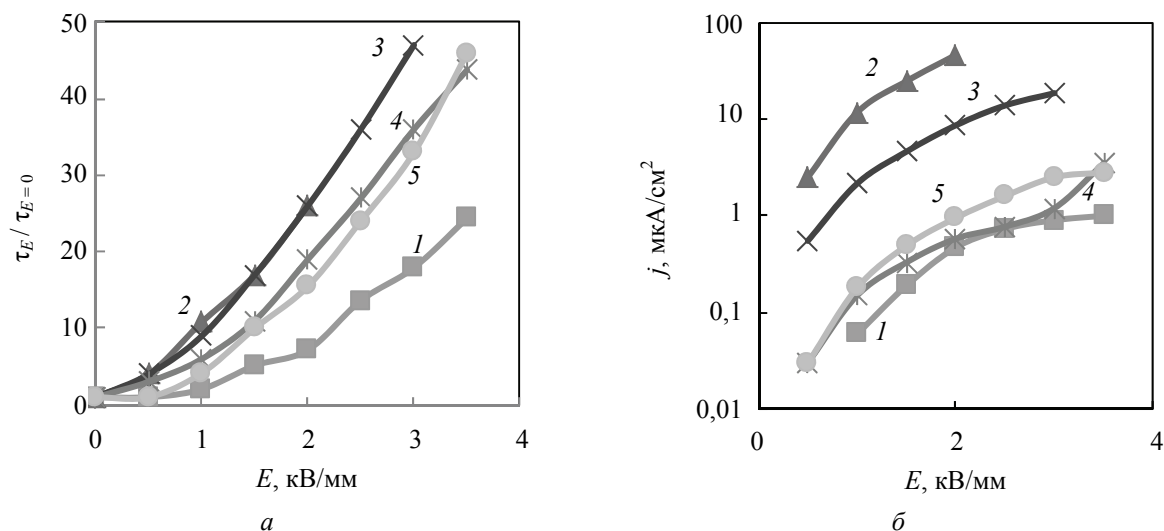


Рис. 6. Зависимость ЭР-активности $\tau_E / \tau_{E=0}$ (а) и плотности тока j (б) от напряженности электрического поля суспензий на основе метаварисцита, модифицированного фосфорной кислотой.

Скорость сдвига $\gamma = 17,2 \text{ с}^{-1}$, концентрация наполнителя $C = 10,0 \text{ мас. \%}$, $\tau_{E=0} = 2,8 \text{ Па}$:

1–5 – суспензии на основе наполнителя № 3-2, 4-1–4-4, соответственно (нумерация соответствует табл. 2)

Заключение. Анализ и обобщение экспериментальных данных показал, что электро-реологическая активность исследуемых наполнителей зависит как от структуры гидратированного ортофосфата алюминия, так и от количества кристаллогидратной воды, оставшейся после частичной дегидратации ЭРС на основе моноклинной модификации ортофосфата алюминия, обладающие электро-реологической активностью на уровне 45–50, по электро-реологической активности сравнимы

с ЭРС на основе ряда кислых фосфатов поливалентных металлов. На основании комплекса экспериментальных и литературных данных [3, 5, 7] сделано предположение, что молекулы воды образуют протонсодержащие группировки, которые могут диссоциировать под действием электрического поля с образованием подвижного протона, способного перемещаться по линии водородной связи в слоистой моноклинной структуре метаварисцита $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Литература

1. Шайхлисламова А. Р. Ионная проводимость сложных фосфатов со структурой NASICON $\text{A}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Li}^+, \text{H}^+$; $\text{M} = \text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$): автореф. дис. канд. хим. наук. М: РАН ИОНХ, 2009. 22 с.
2. Makatun V. N. Characteristics of charge transport in the disperse phase of electro-rheological suspensions // Journal of Engineering Physics. 1983. No. 4. P. 597–602.
3. Ярославцев А. Б. Протонная проводимость неорганических гидратов // Успехи химии. 1994. № 63. С. 449–455.
4. Кнिएр R. Orthophosphate im Dreistoffsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$ // Angewandte Chemie. 1986. Vol. 98. № 6. P. 520–529.
5. Ещенко Л. С. Исследование способов получения трехзамещенных фосфатов железа, алюминия и продуктов их дегидратации: дис. канд. техн. наук. Минск, 1973. 175 с.
6. Кнिएр R. Variscite // Acta Cryst. 1977. № 33. P. 263–265.
7. Макагун В. Н. Химия неорганических гидратов. Минск: Наука и техника, 1985. 246 с.
8. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Москва: Мир, 1966. 415 с.
9. D'Yvoire F. V. Etude des phosphates aluminium et de fer trivalent. Les orthophosphate monometalliques // Bull. Soc. Chim. France. 1961. № 12. P. 2277–2290.

Referens

1. Shaykhlislamova A. R. *Ionnaya provodimost' slozhnykh fosfatov so strukturoy NASICON $\text{A}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Li}^+, \text{H}^+$; $\text{M} = \text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$): Avtoref. dis. kand. khim. nauk* [Ionic conductivity of the complex phosphates of the structure NASICON $\text{A}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Li}^+, \text{H}^+$; $\text{M} = \text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$). Abstract of thesis cand. of chem. sci.]. Moscow, 2009. 22 p.

2. Makatun V. N., Lapko K. N., Matsepuro A. D., Tikavyi V. F. Characteristics of charge transport in the disperse phase of electrorheological suspensions. *Journal of engineering physics*. 1983, no 4. pp. 597–602.
3. Jaroslavcev A. V. Proton conductivity of inorganic hydrates. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Review], 1994, no. 63, pp. 449–455 (in Russian).
4. Kniep R. Orthophosphate im Dreistoffsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$. *Applied Chemistry*, 1986, vol. 98, no. 6, pp. 520–529. DOI: 10.1002/ange.19860980606.
5. Eshhenko L. S. *Issledovanie sposobov polucheniya trekhzameshchennykh fosfatov zheleza, alyuminiya i produktov ikh degidratatsii. Diss. kand. tehn. nauk* [Investigation of methods of producing trisubstituted iron phosphates, aluminum and their dehydration products. PhD. Diss.]. Minsk, 1973. 175 p.
6. Kniep R., Mootz D., Vegas A. Variscite. *Acta Cryst.*, 1977, no. 33, pp. 263–265. DOI: 10.1107/S056774087700329X.
7. Makatun V. N. *Khimiya neorganicheskikh gidratov* [Chemistry of inorganic hydrates]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1985. 246 p.
8. Nakamoto, K. *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy* [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow, Mir. Publ., 1966. 415 p.
9. D'Yvoire, F. B. Etude des phosphates aluminium et de fer trivalent. Les orthophosphate monometalliques. *Bull. Soc. Chim. France*. 1961, no. 12, pp. 2277–2290.

Информация об авторах

Ещенко Людмила Семеновна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Лаевская Елена Васильевна – магистр технических наук, ассистент кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: laevskaja@belstu.by

Коробко Евгения Викторовна – доктор технических наук, профессор, заведующая лабораторией реофизики и макрокинетики. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 115, Республика Беларусь). E-mail: ev-korobko@gmail.com

Новикова Зоя Анатольевна – научный сотрудник лаборатории реофизики и макрокинетики. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 115, Республика Беларусь). E-mail: ev-korobko@gmail.com

Information about the authors

Yeshchanko Lyudmila Semenovna – D. Sc. Engineering, professor, professor, Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Layuskaya Yelena Vasil'yevna – M. Sc. Engineering, assistant lecturer, Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: laevskaja@belstu.by

Korobko Yevgeniya Viktorovna – D. Sc. Engineering, professor, head of laboratory Rheophysics and Macrokinetics. A. V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (115, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ev-korobko@gmail.com

Novikova Zoya Anatol'yevna – researcher, laboratory Rheophysics and Macrokinetics. A. V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (115, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 02.03.2015

УДК 648.18:661.185.6

Л. С. Ещенко, А. Д. Алексеев, А. И. Сумич, Г. М. Жук
Белорусский государственный технологический университет

РАЗРАБОТКА СОСТАВА СОЛЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ МАЛОФОСФАТНЫХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ

Исследовано влияние содержания метасиликата натрия, жидкого стекла и массового соотношения «матрица»/карбонат натрия в составе солевой композиции на гигроскопичность, поверхностную активность и моющую способность малофосфатных моющих средств. Для оптимизации состава солевой композиции использовали трехфакторный эксперимент на основе близкого к D-оптимальному плану Коно. Определены оптимальные значения исследуемых факторов для каждого критерия оптимизации, получены уравнения частных функций полезности и рассчитаны значения обобщенного критерия оптимизации в каждой строке плана эксперимента. Получен полином второй степени, отражающий зависимость обобщенного критерия оптимизации от трех переменных факторов – содержания метасиликата натрия (x_3), жидкого стекла (x_2) и массового соотношения «матрица»/карбонат натрия (x_1) следующего вида $W = 0,7367 + 0,0798x_1 - 0,1310x_2 - 0,3410x_3 - 0,0015x_1x_2 + 0,0021x_1x_3 + 0,0050x_2x_3 - 0,0009x_1^2 + 0,0096x_2^2 + 0,0110x_3^2$.

Показано, что оптимальные значения гигроскопической точки, моющей способности и поверхностной активности достигаются при двух различных составах солевой композиции. На основании совокупности полученных данных предложен оптимальный состав солевой композиции, включающий 4 мас. % жидкого стекла, 4 мас. % метасиликата натрия и образующийся при массовом соотношении «матрица»/карбонат натрия, которое равняется 43,60.

Ключевые слова: моющее средство, солевая композиция, метасиликат натрия, жидкое стекло, сесквикарбонат натрия, оптимизация, математическое планирование.

L. S. Yeshchanka, A. D. Alekseev, A. I. Sumich, G. M. Zhuk
Belarusian State Technological University

BUILDER COMPOSITION DEVELOPMENT FOR LOW-PHOSPHATIC DETERGENTS

The effect of a content of sodium metasilicate, water glass, and the "matrix" / sodium carbonate mass ratio in composition of builder on hygroscopicity, surface activity and detergency of the low-phosphatic detergents are investigated. In order to optimize the composition of the builder 3 factorial experiment based on close to D-optimal plan Kono has been used. The optimal values of the investigated factors for each criterion optimization are determined, equations of private utility functions are obtained and values of the generalized optimization criterion in each row of the experimental design are calculated. As a result, the second-degree polynomial as the dependence of the generalized criterion optimization on three variables – the content of sodium metasilicate (x_3), water glass (x_2) and the mass ratio of the "matrix" / carbonate solution (x_1) the following type $W = 0.7367 + 0.0798x_1 - 0.1310x_2 - 0.3410x_3 - 0.0015x_1x_2 + 0.0021x_1x_3 + 0.0050x_2x_3 - 0.0009x_1^2 + 0.0096x_2^2 + 0.0110x_3^2$ is derived. It is shown that the optimum value of hygroscopic point, detergency and surface activity is achieved at two different compositions of the builder. Based on the totality of the data, the optimal composition of the builder comprising 4 wt. % of water glass, 4 wt. % of sodium metasilicate, and the resulting mass ratio "matrix" / sodium carbonate equal to 43.60 is offered.

Key words: detergent, builder, sodium metasilicate, liquid glass, sodium sesquicarbonate, optimization, mathematical planning.

Введение. Синтетические моющие средства (СМС) представляют сложную смесь, состоящую из множества компонентов (как минимум 10–15), каждый из которых выполняет определенную функцию в процессе стирки. Производимые в Республике Беларусь и странах постсоветского пространства СМС имеют низкую конкурентоспособность, что обуслов-

лено традиционностью их рецептуры (высокое содержание фосфатов, наличие дорогостоящих импортных ингредиентов – трилона Б, цитратов, цеолитов и т. д.) и способов получения, не обеспечивающих требуемого качества, в частности, по гранулометрическому составу, слеживаемости, насыпной плотности, пылеобразованию и другому (получение

механическим смешением) или являющихся энергозатратными (получение распылительной сушкой).

На кафедре технологии неорганических веществ и общей химической технологии в течение ряда лет ведутся исследования, направленные на разработку малофосфатных и бесфосфатных солевых композиций и способов их получения. В работе [1] отмечена целесообразность использования вторичного сырья (солевой смеси), образующегося на ОАО «БМЗ» (г. Жлобин) в результате упаривания раствора, полученного путем обессоливания сточных вод методом обратного осмоса, как сравнительно дешевого источника сульфата и хлорида натрия. Было также показано [2, 3], что при напылении водных растворов протонсодержащих реагентов на поверхность нейтрализующих веществ образуются порошкообразные продукты с влажностью не выше 8–9 мас. %, которые включают производные протонсодержащих реагентов (соли) и карбонатсодержащие соединения, в частности, сесквикарбонат натрия. Полученные продукты представляют интерес как основа для создания многокомпонентных солевых композиций для порошкообразных СМС.

Целью данной работы явилась разработка оптимального состава многокомпонентной солевой композиции для малофосфатных моющих средств, получаемой на основе протонсодержащего реагента (ортофосфорной кислоты), карбоната натрия и солевой смеси, образующейся на ОАО «БМЗ».

Основная часть. Исходными реагентами служили термическая ортофосфорная кислота, карбонат, гидрокарбонат натрия, солевая смесь, жидкое стекло (мас. %: Na_2O – 11,7; SiO_2 – 33,8), карбамид, метасиликат натрия технический. В соответствии с химическим анализом солевая смесь включает, мас. %: Na_2SO_4 – 55,0; NaCl – 38,2; Na_2CO_3 – 0,6; нерастворимый остаток – 0,5; свободная вода – 5,7. Солевую композицию получали в высокоскоростном блендере мощностью 700 Вт в два этапа: получение «матрицы» путем смешения

влажной солевой смеси с карбонатом и гидрокарбонатом при молярных соотношениях $\text{H}_2\text{O}:\text{NaHCO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3$, обеспечивающих связывание свободной воды в кристаллогидратную и равных 0,75:1,0:0,5 [1]; введение к «матрице» метасиликата натрия и дополнительное количество карбоната натрия и напыление на образующуюся смесь раствора ортофосфорной кислоты, содержащего карбамид, при молярных соотношениях $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4 = 6,0$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3 = 4,0$ [4]. Фазовый состав солевой композиции определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре «Bruker» AXS (Германия).

Моющее средство на основе полученной солевой композиции готовили путем добавления к ней NaKMnO_4 , оптического отбеливателя, энзимов, отдушки и напыления разбавленного жидкого стекла и поверхностно-активных веществ. Моющую способность наработанных образцов моющих средств определяли в соответствии с ГОСТ 22567.15–95, гигроскопическую точку – эксикаторным методом, поверхностную активность рассчитывали на основании данных по поверхностному натяжению, определенных сталагмометрическим методом по методике [5].

С целью оптимизации состава солевой композиции использовали трехфакторный эксперимент на основе близкого к D-оптимальному плану Коно [6, 7]. Независимыми переменными (факторами) явились x_1 – массовое соотношение «матрица»/карбонат натрия; x_2 – массовая доля жидкого стекла по отношению ко всей смеси; x_3 – массовая доля метасиликата натрия по отношению ко всей смеси. Уровни варьирования факторов в кодированном и натуральном выражении представлены в табл. 1. При нахождении оптимальных значений переменных критериями оптимизации явились Y_1 – гигроскопическая точка, мас. %; Y_2 – поверхностная активность, мДж · м⁻²; Y_3 – моющая способность, %. Была составлена матрица планирования из 14 опытов, на основании которой наработаны образцы солевых композиций и моющих средств на их основе (табл. 2).

Таблица 1

Уровни варьирования факторов

Единицы измерения факторов	Уровни варьирования факторов								
	x_1 – массовое соотношение «матрица»/ Na_2CO_3			x_2 – содержание жидкого стекла, мас. %			x_3 – содержание метасиликата натрия, мас. %		
Кодированные единицы	–1	0	+1	–1	0	+1	–1	0	+1
Физические единицы	60:30	60:45	60:60	4	8	12	4	8	12

Таблица 2

План эксперимента

Номер образца	Факторы			Критерии оптимизации		
	Массовое соотношение «матрица»/карбонат натрия	Содержание, мас. %		Гигроскопическая точка, %	Поверхностная активность, мДж · м ⁻²	Моющая способность, %
		жидкого стекла	метасиликата натрия			
1	60:30	4	4	68,1	191,0	163,0
2	60:60	4	4	69,1	182,5	150,5
3	60:30	12	4	67,5	214,5	165,5
4	60:60	12	4	68,4	163,0	115,0
5	60:30	4	12	65,1	203,0	125,0
6	60:60	4	12	67,5	180,0	142,4
7	60:30	12	12	66,3	180,0	122,8
8	60:60	12	12	68,0	165,0	161,3
9	60:60	8	12	66,7	183,0	109,3
10	60:45	12	12	67,9	204,0	149,2
11	60:30	8	12	64,8	203,0	93,3
12	60:45	4	12	65,1	221,0	182,7
13	60:60	12	8	68,6	143,0	112,0
14	60:45	8	8	68,7	160,0	176,8

Согласно данным рентгенофазового анализа, независимо от условий получения в составе солевых композиций можно выделить карбонатсодержащие, фосфатсодержащие фазы и кристаллические фазы хлорида, сульфата натрия. Карбонатсодержащие фазы представлены $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а фосфатсодержащие – как $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При этом содержание фосфатов в пересчете на P_2O_5 не превышает 3–4 мас. %.

После компьютерной обработки экспериментальных данных в электронных таблицах Microsoft Excel были получены математические модели, адекватно описывающие зависимость Y_1 , Y_2 , Y_3 от их состава:

$$Y_1 = 68,19 + 0,68x_1 + 0,17x_2 - 0,9x_3 - 0,16x_1x_2 + 0,28x_1x_3 + 0,5x_2x_3 - 0,3x_1^2 + 0,53x_2^2 - 1,03x_3^2;$$

$$Y_2 = 170,45 - 11,24x_1 - 2,99x_2 - 0,26x_3 - 3,07x_1x_2 + 2,45x_1x_3 - 5,3x_2x_3 - 20,05x_1^2 - 0,55x_2^2 + 37,63x_3^2;$$

$$Y_3 = 162,08 - 3,42x_1 - 7,06x_2 - 8,99x_3 - 3,95x_1x_2 + 14,17x_1x_3 + 3,03x_2x_3 - 42,79x_1^2 + 21,86x_2^2 - 1,64x_3^2.$$

Отрицательные коэффициенты указывают на то, что увеличение значения соответствующего фактора снижает величину контролируемого параметра значения. Сопоставительный анализ полученных уравнений регрессии показывает, что гигроскопическая точка, поверхностная активность и моющая способность порошков в зависимости от их состава изменяются

неоднозначно. Оптимальные значения данных физико-технических свойств имеют образцы разных составов: максимальная гигроскопичность свойственна порошку состава $x_1 = +1$, $x_2 = -1$, $x_3 = -1$; лучшие поверхностно-активные и моющие свойства проявляют порошки состава $x_1 = 0$, $x_2 = -1$, $x_3 = +1$.

Это потребовало решения компромиссной задачи оптимизации, целью которой является определение таких значений массового соотношения «матрица»/карбонат натрия, содержания карбоната натрия, жидкого стекла и метасиликата натрия, при которых достигается наилучшее сочетание свойств Y_1 , Y_2 и Y_3 .

Для определения оптимальных значений исследуемых факторов для каждого критерия оптимизации получены уравнения частных функций полезности (d_i) и рассчитаны значения обобщенного критерия оптимизации (W_i) в каждой строке плана по следующим формулам:

$$d_i = e^{-e^{(b_0 + b_1 y_i)}};$$

$$W_i = (d_{1i} d_{2i} d_{3i})^{1/3},$$

где b_0 и b_1 – коэффициенты, определяемые по кривым $W_i = f(y_i)$ [6]. По данным табл. 3 определены коэффициенты результирующего аппроксимирующего полинома

$$W_i = 0,7367 + 0,0798x_1 - 0,1310x_2 - 0,3410x_3 - 0,0015x_1x_2 + 0,0021x_1x_3 + 0,0050x_2x_3 - 0,0009x_1^2 + 0,0096x_2^2 + 0,0110x_3^2.$$

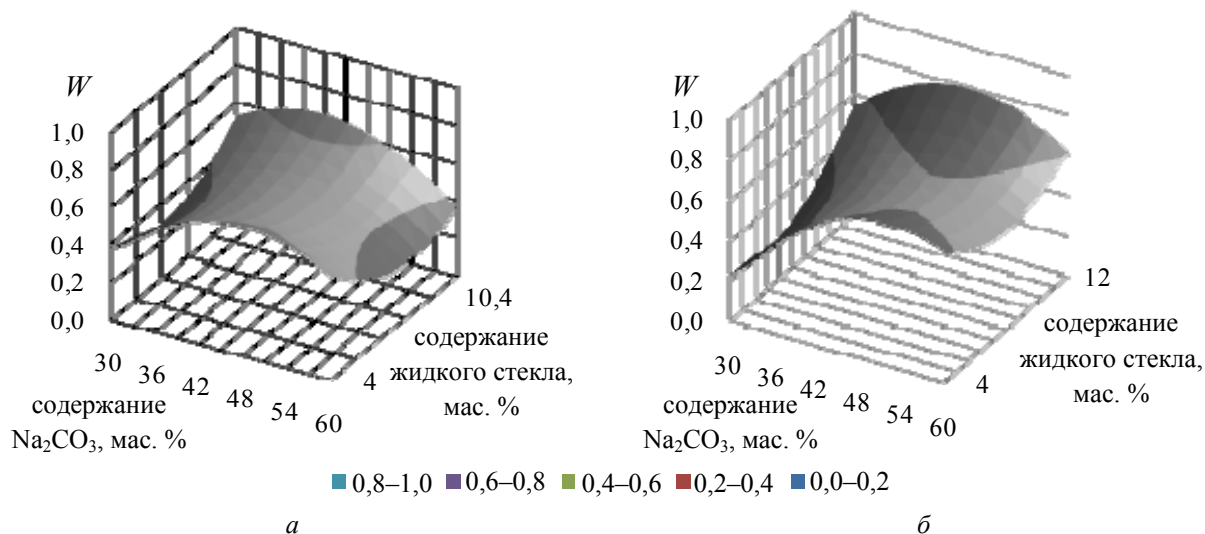
Таблица 3

План эксперимента с расчетом обобщенного критерия оптимизации

Номер образца	Факторы			Значение частных функций полезности			Значение обобщенного критерия оптимизации W_i
	X_1 , «матрица»/сода	X_2 , мас. %	X_3 , мас. %	$d_1(Y_1)$	$d_2(Y_2)$	$d_3(Y_3)$	
1	60:30	4	4	0,8819	0,7826	0,8799	0,8468
2	60:60	4	4	0,8009	0,6826	0,9500	0,8038
3	60:30	12	4	0,8939	0,9305	0,8058	0,8752
4	60:60	12	4	0,3275	0,3479	0,9093	0,4697
5	60:30	4	12	0,4925	0,8771	0,1137	0,3662
6	60:60	4	12	0,7255	0,6472	0,7991	0,7213
7	60:30	12	12	0,4572	0,6472	0,4974	0,5280
8	60:60	12	12	0,8730	0,3863	0,8700	0,6645
9	60:60	8	12	0,2354	0,6893	0,6081	0,4621
10	60:45	12	12	0,7902	0,8830	0,8623	0,8442
11	60:30	8	12	0,0500	0,8771	0,0500	0,1299
12	60:45	4	12	0,9500	0,9500	0,1232	0,4809
13	60:60	12	8	0,2782	0,0500	0,9246	0,2343
14	60:45	8	8	0,9351	0,2910	0,9286	0,6322

На основании полученного уравнения регрессии построены поверхности отклика, представленные на рисунке. Седловидная форма поверхностей отклика для W_i при фиксированных значениях d_3 свидетельствует о том, что оптимальный состав образцов солевых композиций достигается по меньшей мере при двух различных составах. С помощью метода итераций рассчитаны оптимальные значения факторов при максимальных значениях обобщенного критерия оптимизации. В результате

предложен оптимальный состав солевой композиции и соотношения между реагентами при получении солевой композиции: содержание метасиликата натрия – 4 мас. %, жидкого стекла – 4 мас. %, массовое соотношение «матрица»/карбонат натрия 43,6. Моющее средство на основе данной солевой композиции имеет гигроскопическую точку, равную 69%, поверхностная активность и моющая способность 1%-го водного раствора – 201 мДж · м⁻² и 200%.



Поверхности отклика для обобщенного критерия оптимизации W_i при содержании метасиликата натрия:
 а – 8 мас. %; б – 12 мас. %

Заключение. Исследовано влияние состава солевой композиции, образующейся в результате смешения карбоната, гидрокарбоната натрия с солевой смесью – вторичным сырьем, образующимся на ОАО «БМЗ», раствором ортофосфорной кислоты, метасиликатом натрия и жидким стеклом при получении малофосфатного СМС на его основе на гигроскопическую точку, поверхностную активность и моющую способность.

С помощью математического метода планирования эксперимента установлены зависи-

мости данных физико-технических свойств от содержания метасиликата натрия, жидкого стекла и массового соотношения «матрица»/карбонат натрия в виде уравнений регрессии. На основании уравнений частных функций полезности рассчитаны значения обобщенного критерия оптимизации и предложен оптимальный состав солевой композиции, на основании которой получено моющее средство с моющей способностью 200%, гигроскопической точкой 69% и поверхностной активностью 1%-го раствора 201 мДж · м⁻².

Литература

1. Ещенко Л. С., Сумич А. И., Алексеев А. Д., Павлович В. Л., Ганноченко К. И. Состав для чистки твердой поверхности: заявка на пат. № а20121001 Респ. Беларусь / заявитель Бел. гос. технол. ун-т. № а 20121001; заявл. 05.07.2012.
2. Сумич А. И., Ещенко Л. С., Алексеев А. Д. Получение малофосфатных и бесфосфатных моющих средств полифункционального действия // VI Міжнародна науково-технічна конференція Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем. У 2 т. Одеса, 2013. Т. 1, С. 207–208.
3. Сумич А. И. О «сухом» способе получения многокомпонентных неорганических материалов для моющих средств // Технологія-2013: матеріали міжнар. наук.-техн. конф. У 2 ч. Северодонецьк, 2013. Ч. 1. С. 137–138.
4. Сумич А. И. Особенности образования сесквикарбоната натрия в системе Na₂CO₃–H₃PO₄–H₂O // IV Всеросс. конф. по химич. технол., Всеросс. молодежная конф. по химич. технол., Всеросс. школа по химич. технол. для молодых ученых и специалистов, Всерос. симпозиум по химии и технол. экстракции и сорбции: тез. докл. конф. в 5 т.: Москва, 2012. Т. 1. С. 217–218.
5. Зимон А. Д., Лещенко И. Ф. Коллоидная химия. М.: Агар, 2003. 320 с.
6. Репин С. В., Шепин С. А. Математические методы обработки статистической информации с помощью ЭВМ. Минск: Университетское, 1990. 128 с.
7. Уемпен Ф., Пейн Д. Excel 97. Серия «Enter». Ростов-на-Дону: Феникс, 1998. 592 с.

References

1. Yeshchanko L. S., Sumich A. I., Alekseev A. D., Pavlovich V. L., Gannochenko K. I. *Sostav dlja chistki tverdoj poverhnosti* [Composition for cleaning of solid surface]. Patent BY, no. a 20121001, 2012.
2. Sumich A. I., Yeshchanko L. S., Alekseev A. D. [Obtaining low-phosphatic and phosphate-free multifunctional detergents]. *VI Mizhnarodna naukovno-tehnicna konferencija Novitni energo- ta resursozberigajuchi himichni tehnologii' bez ekologichnyh problem* [VI International Scientific Conference New energy- and resource-saving chemical technologies without environmental problems]. Odessa, 2013, vol. 1, pp. 207–208 (in Russian).
3. Sumich A. I. [On the “dry” producing process of multicomponent inorganic materials for detergents]. *Materialy mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoj konferentsii* [Materials of the International Scientific and Technical Conference]. *Tehnologija-2013* [Technology-2013], Severodonetsk, 2013, vol. 1, pp. 137–138 (in Russian).
4. Sumich A. I. Features of sodium sesquicarbonate formation in the Na₂CO₃–H₃PO₄–H₂O. *IV Vseross. konf. po himich. tehnol., Vseross. molodezhnaja konf. po himich. tehnol., Vseross. shkola po himich. tehnol. dlja molodyh uchenyh i specialistov, Vseros. simpozium po himii i tehnol. jekstrakcii i sorbcii* [IV All-Russian Conference on Chemical Engineering, National Youth Conference on Chemical Technology, All-Russian School of Chemical Engineering for Young Scientists and Specialists, Russian Symposium on Chemistry and Technology of extraction and sorption]. Moscow, 2012. vol. 1, pp. 217–218.
5. Zimon A. D. *Kolloidnaja himija* [Colloid chemistry]. Moscow, Agar Publ., 2003. 320 p.
6. Repin S. V., Shepin S. A. *Matematicheskie metody obrabotki statisticheskoj informacii s pomoshh'ju JeVM* [Mathematical methods of statistical information on a computer]. Minsk, University Publ., 1990. 128 p.

7. Uempen F., Peir D. *Excel 97. Serija «Enter»*. [Excel 97. Series «Enter»]. Rostov-on-Don, Feniks Publ., 2007. 592 p.

Информация об авторах

Ещенко Людмила Семеновна – доктор технических наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Алексеев Анатолий Дмитриевич – кандидат химических наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ada@belstu.by

Сумич Андрей Иванович – ассистент кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: su-mich@belstu.by

Жук Галина Михайловна – научный сотрудник кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: galm@belstu.by

Information about the authors

Yeshchanka Lyudmila Semenovna – D. Sc. Engineering, professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Alekseev Anatoliy Dmitrievich – Ph. D. Chemistry, assistant professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ada@belstu.by

Sumich Andrey Ivanovich – assistant lecturer, Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sumich@belstu.by

Zhuk Galina Mikhaylovna – researcher, Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: galm@belstu.by

Поступила 19.03.2015

УДК 621.039.743

Л. Н. Москальчук, А. А. Баклай, Т. Г. Леонтьева, Д. К. Стреленко
ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны»
Национальной академии наук Беларуси

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ОСТРОЖАНСКОЕ» ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОГО ОБРАЩЕНИЯ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ

Исследованы селективные сорбционные свойства образцов бентонитовой глины месторождения «Острожанское» Лельчицкого района Гомельской области. Проведено механическое обогащение отобранных образцов бентонитовой глины, определены параметры их селективной сорбции по отношению к радиоцезию. Сравнительный анализ сорбционных свойств природных и обогащенных образцов бентонитовой глины показал, что основным минералом, ответственным за селективную сорбцию ^{137}Cs , является монтмориллонит. Установлено, что потенциал связывания радиоцезия RIP(K) обогащенных образцов бентонитовых глин в несколько раз превышает RIP(K) природных образцов и зависит от степени их дисперсности. Следовательно, в качестве сорбционных материалов, предназначенных для безопасного хранения и захоронения радиоактивных отходов, предпочтительно использовать обогащенные бентонитовые глины.

В качестве основного компонента сорбционных материалов использовался образец бентонитовой глины с наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к ^{137}Cs . Путем механического смешения бентонитовой глины и кварцевого формовочного песка в различных соотношениях получены образцы сорбционных материалов и определены их основные физико-химические характеристики и параметры селективной сорбции ^{137}Cs . Установлено, что при увеличении содержания кварцевого формовочного песка от 5 до 25 мас. % в составе сорбционных материалов наблюдается снижение основных сорбционных показателей: потенциала связывания радиоцезия RIP(K) и емкости специфической сорбции FES. Для использования сорбционного материала в качестве инженерного барьера при хранении и захоронении радиоактивных отходов оптимальным является содержание кварцевого формовочного песка в количестве $20 \pm 2,5$ мас. %.

Ключевые слова: бентонитовая глина, монтмориллонит, обогащение, сорбционный материал, инженерный барьер, селективная сорбция, потенциал связывания радиоцезия.

L. N. Maskalchuk, A. A. Baklay, T. G. Leontieva, D. K. Stralenka
Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny
of the National Academy of Sciences of Belarus

SORPTION MATERIALS BASED ON BENTONITE OF THE “OSTROZHANSKOYE” DEPOSIT FOR RADIOACTIVE WASTE SAFE MANAGEMENT

Selective sorption properties of bentonite samples from the deposit "Ostrozhanskoye" Lelchitsy district, Gomel region were investigated. The selected bentonite samples were enriched, radiocaesium selective sorption parameters for given samples were determined. Comparative analysis of native and enriched bentonite samples sorption properties showed that the main mineral which is responsible for ^{137}Cs selective sorption is montmorillonite. It was found that the Radiocaesium Interception Potential of the enriched bentonite samples exceeds RIP(K) of the native samples in several times and strongly depends on the clay dispersity. Therefore, it is preferable to use enriched bentonite as sorption materials for safe storage and disposal of radioactive waste.

The enriched bentonite sample with the best ^{137}Cs selective sorption properties was used as the main component of the sorption materials. The sorbent samples were prepared by bentonite and quartz foundry sand mechanical mixing in various proportions. The main physicochemical characteristics and ^{137}Cs selective sorption parameters for the obtained materials were determined. It was established that increase in quartz foundry sand fraction from 5 to 25 mass % causes a reduction of the main sorption characteristics of the sorption materials: the Radiocaesium Interception Potential (RIP(K)) and the Frayed Edge Sites capacity (FES). For use of the sorption materials as an engineering barrier for safe storage and disposal of radioactive waste the optimal containment of quartz foundry sand is 20 ± 2.5 mass %.

Key words: bentonite, montmorillonite, enrichment, sorption materials, engineering barrier, selective sorption, the Radiocaesium Interception Potential.

Введение. Развитие атомной энергетики привело к накоплению значительного количества радиоактивных отходов (РАО), для переработки и захоронения которых необходима разработка эффективных и экологически безопасных методов. Общеизвестно, что единственным способом обращения с РАО является размещение их в геологических формациях. При этом необходимо создание многобарьерной системы защиты, которая должна предотвратить миграцию радионуклидов в среду обитания человека [1–4]. Важная роль в обеспечении радиационной безопасности принадлежит так называемым инженерным барьерам, состоящим из сорбционных материалов. Прямая непосредственно к контейнеру с отходами, буфер препятствует поступлению радионуклидов в подземные воды. Материалы для создания сорбционных барьеров должны обладать высокой сорбционной емкостью, низкой водопроницаемостью, достаточной теплопроводностью, термо- и радиационной устойчивостью. В зарубежных технологиях в качестве барьера предусмотрено использование в основном бентонитовых глин [5–8]. Бентонитовые глины являются тонкодисперсными материалами, обладают большой удельной поверхностью, имеющей нескомпенсированный отрицательный заряд, что определяет высокие катионообменные свойства материала [8, 9].

В настоящее время в Беларуси осуществляется строительство собственной АЭС. В связи с этим для решения проблемы безопасного захоронения радиоактивных отходов весьма актуальной задачей является поиск и обоснование возможности использования дешевых и эффективных сорбционных материалов на основе минерального сырья Республики Беларусь. Так для использования в качестве буферной засыпки или противомиграционного барьера предлагается использовать бентонитовую глину месторождения «Острожанское» Лельчицкого района Гомельской области [10].

Целью данной работы является изучение свойств сорбционных материалов на основе бентонитовой глины и кварцевого формовочного песка Республики Беларусь для использования при хранении и захоронении РАО.

Основная часть. Бентонитовая глина обладает рядом специфических свойств, обусловленных входящим в ее состав монтмориллонитом: хорошей пластичностью и набухаемостью, низкой водопроницаемостью, высокой ионообменной емкостью и сорбционной способностью по отношению к радионуклидам, стабильно-

стью свойств на протяжении длительного промежутка времени [7, 8].

Механические и физико-химические свойства бентонитовых глин месторождения «Острожанское» описаны в отчете Центральной лаборатории ПО «Белгеология» [11]. Согласно данным отчета, отбор проб производился по слою по литологическим разновидностям глинистых пород с длиной интервала 2,0–2,5 м. Всего изучено 783 пробы. Установлено, что бентонитовые глины месторождения «Острожанское» состоят, в основном, из высоко- и среднedisперсных фракций. Содержание низкодисперсных фракций, в том числе карбонатных включений, отмечено лишь в единичных пробах. Гранулометрический состав бентонитовых глин представлен в табл. 1 [11].

Таблица 1

Гранулометрический состав бентонитовой глины месторождения «Острожанское»

Размер фракции, мм	Содержание, %
< 0,001	26,3–84,3
0,001–0,01	32,7–98,4
0,01–0,05	0,4–19,6
> 0,05	0,002–1,0

Глинистая часть, определяющая основные свойства бентонитовых глин месторождения «Острожанское», представлена неупорядоченными смешанослойными минералами типа гидрослюда-монтмориллонита и монтмориллонита, также встречаются примеси каолинита и гидрослюда. Минералогический состав бентонитовых глин представлен в табл. 2 [11].

Таблица 2

Минералогический состав бентонитовой глины месторождения «Острожанское»

Наименование минеральной фазы	Содержание, %
Монтмориллонит	18,7–76,7
Гидрослюда-монтмориллонит	27,5–68,0
Каолинит	1,3–6,4
Гидрослюда	до 10,4
Кварц	10,6–38,6
Гетит-гематит	до 5,7
Полевой шпат	до 3,0
Кальцит	до 4,9
Сидерит	до 1,0
Рентгеноаморфные вещества	0–31,4

По данным отчета [11] бентонитовые глины месторождения «Острожанское» относятся к глинам с низким содержанием монтмориллонита

(30–50%). Химический состав бентонитовых глин представлен в основном оксидами SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO и MgO , незначительным количеством K_2O и Na_2O . В обменном комплексе бентонитовых глин месторождения «Острожанское» преобладает сумма ионов кальция и магния, поэтому они классифицируются как щелочно-земельные кальциевые [11].

По механическим и физико-химическим свойствам бентонитовые глины месторождения «Острожанское» относятся к мало- и среднепрочным, средне- и малосвязующим с низкой и средней термоустойчивостью (табл. 3) [11].

Таблица 3

Физико-механические и физико-химические свойства бентонитовой глины месторождения «Острожанское»

Наименование показателя	Значение
рН	6,8–8,4
Емкость катионного обмена, мэкв/кг	269,2–1030,6
Показатель фильтрации, см^3	29–78
Коэффициент пластичности, ед.	0–0,5
Коллоидальность, %	27–46,6
Термическая устойчивость, ед.	0,3
Предел прочности при сжатии, $\text{кг} \cdot \text{с}/\text{см}^2$	0,71–1,3

Основным недостатком применения природного бентонита является незначительный отвод тепла, образующегося в результате продолжающегося радиоактивного распада РАО, и недостаточная механическая прочность, что может привести к разогреву складированного материала и нарушению целостности инженерного барьера. Данные недостатки можно устранить путем включения в состав сорбционных материалов кварцевого формовочного песка [3, 8, 9, 12].

При изготовлении сорбционных материалов на основе бентонитовых глин использовался кварцевый формовочный песок месторождения «Четверня» Жлобинского района Гомельской области, основные характеристики которого представлены в табл. 4 [13].

Таблица 4

Физико-химические характеристики кварцевого формовочного песка

Наименование показателя	Значение
Влажность песка, %, не более	4
Температура спекания, °С	1300–1350
Теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	0,244–0,279
Тепловая аккумуляция, $\text{Вт} \cdot \text{с}^{1/2}/(\text{м}^2 \cdot \text{С})$	1260
Коэффициент фильтрации, м/сут.	0,5–4

Объекты и методы исследований. Объектами исследований являются образцы бентонитовых глин (БГ) месторождения «Острожанское» Лельчицкого района Гомельской области, а также изготовленные на их основе лабораторные образцы сорбционных материалов. Перечень образцов природных бентонитовых глин, предоставленных РУП «Научно-производственный центр по геологии», приведен в табл. 5.

Таблица 5

Перечень образцов природных бентонитовых глин месторождения «Острожанское»

Шифр образца	Наименование образца	Место отбора
БГ-1	Бентонитовая глина	Скважина № 1; проба № 15; инт. 25,5–28,5 м
БГ-2	Бентонитовая глина	Скважина № 23; проба № 1058; инт. 23,5–28,0 м
БГ-3	Бентонитовая глина, керн	Скважина № 4 Б
БГ-4	Бентопорошок	Скважина № 4 Б
БГ-5	Бентонитовая глина, керн	Скважина № 5 Б; инт. 34,0 м

Отобранные образцы бентонитовой глины перед проведением исследований высушивали в сушильном шкафу при температуре 40°С до постоянной массы, измельчали и просеивали через сито с размером ячеек 0,63 мм. Обогащение образцов БГ с отбором фракции с размером менее 45 и 160 мкм проводили механическим способом с использованием шаровой мельницы Retch PM 100 и аналитической просеивающей машины Retch AS 200 basic.

На основании анализа данных [12] по физико-механическим и физико-химическим свойствам бентонит-кварцевых смесей различного состава установлено, что оптимальные значения таких показателей, как механическая прочность, теплопроводность и водопроницаемость, достигаются при содержании в них не более 25 мас. % кварцевого песка. В связи с этим для проведения исследований селективной сорбционной способности по отношению к ^{137}Cs изготовили лабораторные образцы сорбционных материалов (СМ), состав которых представлен в табл. 6.

Для природных и обогащенных образцов бентонитовой глины, а также для полученных на их основе образцов сорбционных материалов физико-химические свойства определяли по стандартизированным методикам [14, 15].

Таблица 6
Характеристика состава образцов сорбционных материалов

Шифр образца	Содержание, мас. %	
	БГ-4	Кварцевый формовочный песок
СМ-5	95	5
СМ-10	90	10
СМ-15	85	15
СМ-20	80	20
СМ-25	75	25

Селективная сорбция является основным процессом, определяющим поведение ^{137}Cs в системе «минеральный сорбент – раствор». Механизмом селективной сорбции ^{137}Cs является ионный обмен Cs^+ на K^+ и NH_4^+ на селективных по отношению к цезию сорбционных местах FES (Frayed Edge Sites) в области клинообразных краев глинистых минералов. Доступ к этим местам больших гидратированных катионов типа кальция стерически невозможен. Поэтому для изучения селективной сорбции ^{137}Cs обыкновенные ионообменные места RES (Regular Exchange Sites), расположенные на планарных поверхностях глинистых минералов, блокируют избытком хорошо сорбирующегося на этих местах катиона Ca^{2+} [16–18].

Основным параметром, используемым для оценки способности сорбентов к селективной сорбции, является потенциал связывания радиоцезия RIP(K) (Radiocaesium Interception Potential) – постоянная величина для определенного сорбента, характеризующая его способность селективно сорбировать ^{137}Cs . Значимость RIP(K) определяется тем, что на его основе можно оценить величину коэффициента распределения ^{137}Cs в системе «сорбент – раствор».

Потенциал связывания радиоцезия RIP(K) определяли на основании данных, полученных в результате изучения селективной сорбции $^{137}\text{Cs}^+$ в присутствии конкурирующих катионов K^+ на предварительно обработанных раствором Ca^{2+} образцах бентонитовой глины [19, 20]. Для определения селективной сорбционной емкости (FES) исследуемых образцов в отношении ^{137}Cs использовали экспериментальный подход, основанный на измерении сорбции неактивного Cs^+ в присутствии иона Ca^{2+} [19, 20]. Коэффициент селективности ионного обмена $^{137}\text{Cs}^+$ по отношению к конкурирующему иону K^+ ($K_c(\text{Cs}^+/\text{K}^+)$) рассчитывали с использованием экспериментально полученных значений потенциала связывания радиоцезия RIP(K) и селективной сорбционной емкости FES.

Результаты определения селективных сорбционных свойств природных (п) и обогащенных (о) механическим способом образцов бентонитовых глин месторождения «Острожанское» представлены в табл. 7.

Таблица 7
Параметры селективной сорбции ^{137}Cs образцами бентонитовых глин

Шифр образца		RIP(K), мэкв/кг	FES, мэкв/кг	$K_c(\text{Cs}^+/\text{K}^+)$
БГ-1	п	548,4	11,6	33,9
	о	1126,2	21,6	37,0
БГ-2	п	678,3	13,8	34,4
	о	1335,2	23,3	38,4
БГ-3	п	691,5	14,2	35,2
	о	1397,8	24,2	39,2
БГ-4	п	1123,5	22,7	34,8
	о	1569,5	28,4	35,5
БГ-5	п	479,5	10,5	32,9
	о	922,8	18,5	34,3

Как видно из табл. 7, при повышении степени дисперсности образцов бентонитовых глин наблюдается увеличение значений таких параметров, как потенциал связывания радиоцезия RIP(K) и емкость селективной сорбции FES. Это связано с повышением доли монтмориллонита, ответственного за избирательную фиксацию радиоцезия, а также с увеличением общей площади сорбционной поверхности материала. Наилучшими сорбционными свойствами обладает обогащенный образец БГ-4, для которого параметры селективной сорбции по отношению к ^{137}Cs составляют: RIP(K) = 1569,5 мэкв/кг, FES = 28,4 мэкв/кг, $K_c(\text{Cs}^+/\text{K}^+) = 35,5$. Данный образец использовался в качестве исходного компонента при изготовлении образцов сорбционных материалов.

Для образца БГ-4 с использованием растровой электронной микроскопии определены элементный состав и морфологическая структура. Анализ элементного состава показал, что, помимо алюмосиликатов типа монтмориллонита, в образце БГ-4 встречаются также такие минеральные фазы, как каолинит, кварц и др.

Морфологическая характеристика исследуемого образца бентонитовой глины представлена на рис. 1, на котором отчетливо видна его чешуйчатая тонкослоистая структура, характерная для слоистых алюмосиликатов типа иллита и монтмориллонита.

Для образца БГ-4 с размером фракции менее 45 мкм определены основные физико-химические и сорбционные характеристики. Установлено, что данный образец бентонитовой

глины имеет слабощелочную среду ($\text{pH} = 7,9$), емкость катионного обмена (ЕКО) составляет 840 мэкв/кг, потенциал связывания радиоцезия $\text{RIP}(\text{K}) = 7167,3$ мэкв/кг. При увеличении степени дисперсности образца БГ-4 от 630 до 45 мкм наблюдается повышение значения потенциала связывания радиоцезия $\text{RIP}(\text{K})$ соответственно от 1123,5 до 7167,3 мэкв/кг, что, по-видимому, связано с увеличением доли активной составляющей – монтмориллонита, непосредственно влияющего на сорбцию ^{137}Cs .

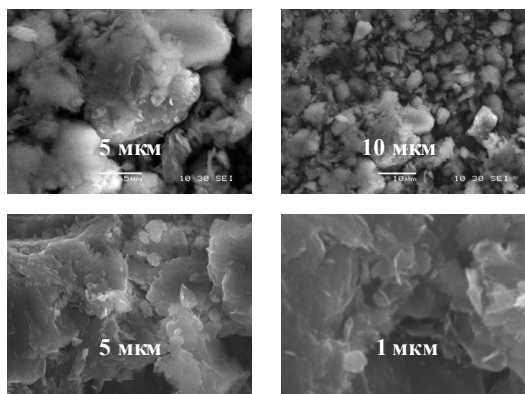


Рис. 1. Морфологическая характеристика образца БГ-4

В результате исследований физико-химических свойств изготовленных образцов сорбционных материалов установлено, что все образцы имеют слабощелочную среду ($\text{pH} = 7,9$), при увеличении содержания кварцевого формовочного песка происходит снижение ЕКО от 760 мэкв/кг для СМ-5 до 470 мэкв/кг для СМ-25, что связано с уменьшением доли бентонитовой глины и, соответственно, активной составляющей (монтмориллонита).

Анализ экспериментальных данных по селективной сорбции ^{137}Cs показал, что при увеличении содержания кварцевого формовочного песка в составе сорбционных материалов до 5 и 25 мас. % наблюдается снижение потенциала связывания радиоцезия $\text{RIP}(\text{K})$ соответственно в 2,4 и 3,9 раза по сравнению с образцом БГ-4. Следовательно, при определении оптимального соотношения компонентов в сорбенте следует учитывать требования, предъявляемые к его сорбционным свойствам, и, в зависимости от этого, регулировать состав.

Для подстилающих или покрывающих экранов пунктов захоронения РАО в первую очередь важны такие свойства, как механическая прочность, низкая теплопроводность и влагонепроницаемость [4]. Требования, предъявляемые к сорбционным свойствам инженерных барьеров данного типа, достаточно низкие, так как большая часть радиоактивных веществ

фиксируется внутренними противомиграционными барьерами. Таким образом, для создания подстилающих или покрывающих экранов можно использовать сорбционные материалы, содержащие до 50 мас. % кварцевого формовочного песка.

При использовании сорбционного материала в качестве противомиграционного барьера недопустимо значительное снижение значений показателей селективной сорбции, также как и основных физико-механических показателей. Анализ имеющихся данных по механическим и физико-химическим свойствам бентонит-кварцевых смесей [12] и результатов собственных исследований селективной сорбции ^{137}Cs изготовленными образцами сорбционных материалов, свидетельствует о том, что наиболее оптимальным является содержание $20 \pm 2,5$ мас. % кварцевого формовочного песка, при котором все основные характеристики материала (механическая прочность, водопроницаемость, теплопроводность, потенциал связывания радиоцезия $\text{RIP}(\text{K})$) удовлетворяют требованиям, предъявляемым к противомиграционным барьерам [4].

Заключение. Механическое обогащение бентонитовой глины повышает содержание активной составляющей – монтмориллонита, влияющего на селективную сорбцию ^{137}Cs . Это значительно увеличивает способность глин избирательно фиксировать радиоцезий: потенциал связывания радиоцезия $\text{RIP}(\text{K})$ обогащенного образца БГ-4 увеличивается в 6,4 раза по сравнению с природным образцом.

Анализ литературных данных по механическим и физико-химическим свойствам бентонит-кварцевых смесей [12] и собственных экспериментальных данных позволил определить оптимальный состав сорбционного материала для применения в качестве противомиграционного барьера при хранении и захоронении РАО: $80 \pm 2,5$ мас. % БГ-4 и $20 \pm 2,5$ мас. % кварцевого формовочного песка.

Учитывая большие промышленные запасы бентонитовой глины месторождения «Острожанское» Республики Беларусь (12,3 млн т), возможность улучшения ее технико-экономических показателей и сорбционных свойств, предлагаемый сорбционный материал следует рассматривать как перспективный для применения в качестве инженерного барьера при хранении и захоронении РАО.

Вопрос практического применения бентонитовых глин месторождения «Острожанское» для обеспечения в Республике Беларусь безопасного обращения с РАО требует дальнейшего изучения.

Литература

1. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами: серия учебных курсов № 27. Вена: МАГАТЭ, 2005. 230 с.
2. Захоронение радиоактивных отходов. Принципы, критерии и основные требования безопасности: нормы и правила по обеспечению ядерной и радиационной безопасности: утв. постановлением МЧС Респ. Беларусь 20.01.2012. № 7. Минск, 2012. 18 с.
3. Малеки Фарсани А., Скачек М. А. К оценке выхода радионуклидов из глубинного захоронения // Вестник МЭИ. 2009. № 3. С. 17–29.
4. ГОСТ Р 52037–2003. Могильники приповерхностные для захоронения радиоактивных отходов. Общие требования. Москва, 2003. 22 с.
5. Василенко В. А. Обращение с радиоактивными отходами в России и странах с развитой атомной энергетикой: сб. науч. ст. СПб.: ООО НИЦ «Моринтех», 2005. 304 с.
6. Сабодина М. Н., Калмыков С. Н., Артемьева К. А., Захарова Е. В., Сапожников Ю. А. Поведение Cs, Np(V), Pu(IV), U(VI) в поровых водах бентонита // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 5. С. 437–441.
7. Muurinen A., Lehtikoinen J. Porewater chemistry in compacted bentonite // Engineering Geology. 1999. Vol. 54. № 1–2. P. 207–241.
8. Савченко В. А. Разработка и применение технических грунтов для приповерхностного хранения радиоактивных отходов // Атомная техника за рубежом. 2004. № 7. С. 3–14.
9. Ковалев В. П., Мельгунов С. В., Пузанков Ю. М., Раевский В. П. Предотвращение неуправляемого распространения радионуклидов в окружающую среду. Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1996. 163 с.
10. Описание объекта концессии. Месторождение бентонитовых глин «Острожанское» // РУП Науч.-произв. центр по геологии [Электронный ресурс]. 2015. Режим доступа: http://geology.org.by/images/docs/koncessiya_ostrozhanaskoye.pdf. Дата доступа: 12.02.2015.
11. Отчет по детальной разведке Острожанского месторождения глин Лельчицкого района Гомельской области РБ с подсчетом запасов по состоянию на 01.01.1997 г.: отчет о НИР (заключ.) / Произв. объедин. геологоразв. раб. «Белгеология»; рук. темы П. З. Хомич. 1997. 576 с. № ГР 6-94-1/1.
12. Обливанцев Д. Ю. Оптимизация состава бентонит-кварцевых смесей, используемых в качестве защитных барьеров приповерхностных хранилищ низко- и среднерadioактивных отходов: автореф. дис. канд. техн. наук. Москва, 2007. 23 с.
13. Лаборатория. Анализ формовочного песка // ОАО «Жлобинский карьер формовочных материалов» [Электронный ресурс]. 2015. Режим доступа: <http://www.karer.by/laboratory.html>. Дата доступа: 12.02.2015.
14. ГОСТ 26423–85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки. Минск, 2015. 12 с.
15. ГОСТ 17.4.4.01–84. Охрана природы. Почвы. Методы определения емкости катионного обмена. Минск, 2014. 12 с.
16. Круглов С. В., Анисимов В. С., Анисимова Л. Н., Алексахин Р. М. Показатели специфической сорбционной способности почв и минеральных сорбентов в отношении ^{137}Cs // Почвоведение. 2008. № 6. С. 693–703.
17. Степина И. А., Попов В. Е. Зависимость обменной доли селективно сорбированного ^{137}Cs в почвах и природных сорбентах от концентрации K^+ и NH_4^+ // Почвоведение. 2011. № 6. С. 713–718.
18. Везенцев А. И., Королькова С. В., Воловичева Н. А. Физико-химические характеристики природной и модифицированной глины месторождения «Поляна» Белгородской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. № 5. С. 790–795.
19. Коноплев А. В., Коноплева И. В. Определение характеристик равновесной селективной сорбции радиоцезия почвами и донными отложениями // Геохимия. 1999. № 2. С. 207–214.
20. Попов В. Е., Ильичева Н. С., Степина И. А., Маслова К. М. Влияние концентрации ионов калия и аммония на селективную сорбцию ^{137}Cs иллитом и клиноптилолитом // Радиохимия. 2011. № 1. С. 86–90.

References

1. *Tekhnologicheskie i organizatsionnye aspekty obrashcheniya s radioaktivnymi otkhodami: seriya uchebnykh kursov № 27* [Technological and organizational aspects of radioactive waste management: training courses series no. 27]. Vienna, IAEA Publ., 2005. 230 p.

2. *Zakhoronenie radioaktivnykh otkhodov. Printsipy, kriterii i osnovnye trebovaniya bezopasnosti: normy i pravila po obespecheniyu yadernoy i radiatsionnoy bezopasnosti: utv. postanovleniem MChS Resp. Belarus' 20.01.2012. № 7* [Disposal of Radioactive Waste. Principles, criteria and basic safety requirements: The rules and regulations to ensure nuclear and radiation safety: approved by the Resolution of Ministry of Emergency, Republic of Belarus, 20.01.2012, no. 7]. Minsk, MChS Publ., 2012. 18 p.
3. Maleki Farsani A., Skachek M. A. Assessment of radionuclide release from deep burial. *Vestnik MEI* [Bulletin of the Moscow Power Engineering Institute], 2009, no. 3, pp. 17–29 (in Russian).
4. GOST P 52037–2003. Near-surface burial for radioactive waste disposal. General requirements. Moscow, Standartinform Publ., 2003. 22 p. (in Russian).
5. Vasilenko V. A. *Obrashchenie s radioaktivnymi otkhodami v Rossii i stranakh s razvitoy atomnoy energetikoy: sbornik nauchnykh statey* [Radioactive waste management in Russia and in the countries with developed nuclear power engineering: scientific articles collection]. Saint Petersburg, OOO NITs «Morintekh» Publ., 2005. 304 p.
6. Sabodina M. N., Kalmykov S.N., Artem'eva K.A., Zakharova E.V., Sapozhnikov Yu.A. Behavior of Cs, Np (V), Pu (IV), U (VI) in bentonite pore waters. *Radiokhimiya* [Radiochemistry], 2006, no. 5, pp. 437–441 (in Russian).
7. Muurinen A., Lehtikoinen J. Porewater chemistry in compacted bentonite. *Engineering Geology*, 1999, vol. 54, no. 1–2, pp. 207–241.
8. Savchenko V. A. Development and application of technical grounds for near surface radioactive waste storage. *Atomnaya tekhnika za rubezhom* [Nuclear machinery abroad], 2004, no. 7, pp. 3–14 (in Russian).
9. Kovalev V. P., Mel'gunov S. V., Puzankov Yu. M., Raevskiy V. P. *Predotvrashchenie nepravlyayemogo rasprostraneniya radionuklidov v okruzhayushchuyu sredu* [Prevention of radionuclides uncontrolled transmission into the environment]. Novosibirsk, SO RAN NITs OIGGM Publ., 1996. 163 p.
10. *Opisanie ob'ekta kontsessii. Mestorozhdenie bentonitovykh glin «Ostrozhanskoye»* [A concession object description. Bentonite clay deposit "Ostrozhanskoye"]. Available at: http://geology.org.by/images/docs/koncessiya_ostrozhanskoye.pdf. (accessed 12.02.2015).
11. *Zaklyuchitel'nyy otchet po detal'noy razvedke Ostrozhanskogo mestorozhdeniya glin Lel'chitskogo rayona Gomel'skoy oblasti RB s podschetom zapasov po sostoyaniyu na 01.01.1997 g.: otchet o NIR* [Final report of the detailed exploration of clay deposit "Ostrozhanskoye", Lelchitsa, Gomel region of Belarus, with the estimated reserves as of 01.01.1997: research report]. Minsk, 1997. 576 p.
12. Oblivantsev D. Y. *Optimizatsiya sostava bentonit-kvartsevykh smesey, ispol'zuemykh v kachestve zashchitnykh bar'erov pripoverkhnostnykh khranilishch nizko- i sredneradioaktivnykh otkhodov: Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Optimization of bentonite-quartz compositions used as protective barriers in near surface repositories of low- and medium- level radioactive waste waste. Abstract of thesis cand. of techn. sci.]. Moscow, 2007. 23 p.
13. *Laboratoriya. Analiz formovochnogo peska* [Laboratory. Analysis of foundry sand]. Available at: <http://www.karer.by/laboratory.html>. (accessed 12.02.2015).
14. GOST 26423–85. Soil. Methods for conductivity, pH and solid residue of aqueous extract determination. Minsk, Standartinform Publ., 2015. 12 p. (in Russian).
15. GOST 17.4.4.01–84. The Nature Conservancy. Soil. Methods for cation exchange capacity determination. Minsk, Standartinform Publ., 2014. 12 p. (in Russian).
16. Kruglov S. V., Anisimov V. S., Anisimova L. N., Aleksakhin R. M. Indicators of specific sorption capacity of soils and mineral sorbents in relation to ^{137}Cs . *Pochvovedenie* [Pedology], 2008, no. 6, pp. 693–703 (in Russian).
17. Stepina I. A., Popov V. E. Dependence of exchange part of selectively adsorbed on soils and natural sorbents ^{137}Cs on K^+ and NH_4^+ concentration. *Pochvovedenie* [Pedology], 2011, no. 6, pp. 713–718 (in Russian).
18. Vezentsev A. I., Korol'kova S. V., Volovicheva N. A. Physico-chemical characteristics of natural and modified clays from the deposit «Polyana», Belgorod Region. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2008, no. 5, pp. 790–795 (in Russian).
19. Konoplev A. V., Konopleva I. V. Determination of characteristics of equilibrium selective sorption of radiocaesium by soils and sediments. *Geokhimiya* [Geochemistry], 1992, no. 2, pp. 207–214 (in Russian).
20. Popov V. E., Il'icheva N. S., Stepina I. A., Maslova K. M. Influence of potassium and ammonium ions concentration on ^{137}Cs selective sorption by illite and clinoptilolite. *Radiokhimiya* [Radiochemistry], 2011, no. 1, pp. 86–90 (in Russian).

Информация об авторах

Москальчук Леонид Николаевич – кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, заведующий лабораторией. ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси (220109, г. Минск, ул. акад. А. К. Красина, 99, Республика Беларусь). E-mail: L.Maskalchuk@sosny.bas-net.by, leonmosk@tut.by

Баклай Анатолий Анатольевич – старший научный сотрудник. ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси (220109, г. Минск, ул. акад. А. К. Красина, 99, Республика Беларусь). E-mail: rptl@sosny.bas-net.by

Леонтьева Татьяна Геннадьевна – старший научный сотрудник. ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси (220109, г. Минск, ул. акад. А. К. Красина, 99, Республика Беларусь). E-mail: t.leontieva@tut.by

Стреленко Дарья Константиновна – младший научный сотрудник. ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси (220109, г. Минск, ул. акад. А. К. Красина, 99, Республика Беларусь). E-mail: 363378@inbox.ru

Information about the authors

Maskalchuk Leonid Nikolaevich – Ph. D. Agriculture, associate professor, head of the Remediation Techno Polluted Territories Laboratory. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (99, Academician A. K. Krasin str., 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: L.Maskalchuk@sosny.bas-net.by, leonmosk@tut.by

Baklay Anatoliy Anatol'yevich – senior researcher. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (99, Academician A. K. Krasin str., 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rptl@sosny.bas-net.by

Leontieva Tat'yana Gennad'yevna – senior researcher. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (99, Academician A. K. Krasin str., 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: t.leontieva@tut.by

Stralenka Dar'ya Konstantinovna – junior researcher. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (99, Academician A. K. Krasin str., 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 363378@inbox.ru

Поступила 24.02.2015

УДК 661.833

О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк, Г. Х. Черчес
Белорусский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ

Изложены физико-химические особенности процессов, протекающих при получении магнийсодержащих комплексных удобрений на основе многокомпонентных систем, образующихся при кислотной переработке Ковдорского апатитового концентрата и различных видов магнийсодержащего сырья, с последующей нейтрализацией избыточных кислот и введением азот-, калий- и магнийсодержащих компонентов. Установлено влияние основных технологических параметров на совместное разложение фосфатного сырья и технического продукта – доломита. В итоге получают магнийсодержащие комплексные удобрения с заданными химическими и физическими свойствами и содержанием магния (не более 5 мас. %).

Получен комплекс данных о реологических свойствах фосфорнокислых суспензий, образующихся на различных стадиях при получении комплексных магнийсодержащих удобрений на основе нескольких видов магнийсодержащего сырья, что позволило обосновать оптимальные условия и способы введения магний-, азот- и калийсодержащих компонентов в технологический процесс. Изучены физико-химические основы и установлен химизм процессов, протекающих при получении комплексных магнийсодержащих удобрений на основе кислотного разложения фосфатного сырья и/или доломита с последующим введением карбамида, нейтрализацией газообразным аммиаком, добавлением сульфата магния и хлористого калия.

Разработана гибкая ресурсосберегающая технология получения комплексных магнийсодержащих удобрений, обеспечивающая производство концентрированных удобрений пролонгированного действия с улучшенными физическими свойствами.

Ключевые слова: магнийсодержащие удобрения, комплексные удобрения, фазовый состав, фосфатное сырье, магний, серная кислота, разложение, нейтрализация.

O. B. Dormeshkin, A. N. Hauryliuk, G. Kh. Cherches
Belarusian State Technological University

RESEARCHES OF PHYSICAL AND CHEMICAL FEATURES OF PROCESSES OF COMPLEX FERTILIZERS PRODUCING IN THE PRESENCE OF MAGNESIUM CONTAINING COMPONENTS

The physicochemical laws of the producing of magnesium-containing compound fertilizers based on superphosphate production and ammonium phosphate with the involvement of the Kovdorsky apatite concentrate and various types of magnesium-containing raw materials are described. The influence of the main technological parameters and the optimal conditions for combined decomposition of phosphate raw materials and technical product – dolomite, providing the producing of magnesium-containing fertilizers with specified chemical and physical properties with a content of magnesium (not more than 5 wt. %) are determined.

New scientific facts about the rheological properties of phosphate suspensions, intermediate and end products, produced at different stages in the suspension of complex magnesium fertilizers based on various types of magnesium containing raw materials are received. It allows the researches to define the optimal conditions and the ways of introduction of magnesium, nitrogen and potassium containing components in the technological process. The physical and chemical mechanisms are examined. The chemical transformations activity at various stages producing of complex magnesium-containing fertilizers based on magnesium digestion of phosphate raw material and/or dolomite followed by carbamide introduction, gaseous ammonia neutralization, and the addition of magnesium sulfate and potassium chloride is defined.

The presented data formed the basis for developing a flexible resource-saving technology of the complex magnesium-containing fertilizers obtainment that provides the diversification possibilities, the obtainment of concentrated long-acting fertilizers with improved physical properties.

Key words: magnesium-containing fertilizers, complex fertilizers, phase mixture, phosphate raw material, magnesium, sulfuric acid, decomposition, neutralization.

Введение. Одной из устойчивых мировых тенденций в производстве минеральных удобрений в последнее время является увеличение объемов производства и потребления комплексных магнийсодержащих удобрений. Возрастание применения высококонцентрированных удобрений, повышение урожайности сельскохозяйственных культур и связанное с этим увеличение выноса питательных элементов, включая магний, делают задачу компенсации потерь магния все более актуальной.

Магнийсодержащие удобрения оказывают положительное действие на фоне NPK как на величину урожая, так и на его качество. На основании многочисленных агрохимических исследований доказано, что для открытого грунта наиболее эффективно введение магния именно в составе многокомпонентных удобрений.

Несмотря на наличие промышленной базы по выпуску широкого ассортимента минеральных удобрений на ОАО «Гомельский химический завод», ОАО «Гродно Азот», ОАО «Беларуськалий», производство магнийсодержащих удобрений в Республике Беларусь отсутствует. Исходя из этого ОАО «Гомельский химический завод» организывает строительство нового цеха по получению сульфата магния мощностью 7000 тонн в год, а также расширение выпуска многокомпонентных магнийсодержащих NP, NPK и NPKS удобрений.

В рамках выполнения одного из приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований была выполнена комплексная работа, целью которой явилось изучение физико-химических основ и разработка технологических основ получения многокомпонентных магнийсодержащих удобрений с использованием сырьевой базы Республики Беларусь.

На основании анализа литературных данных и применяемых на ОАО «Гомельский химический завод» технологических процессов производства минеральных удобрений и оборудования, наиболее целесообразным является получение комплексного магнийсодержащего удобрения путем сернокислотного разложения фосфат- и магнийсодержащего сырья с последующей нейтрализацией образующейся фосфорнокислой суспензии, грануляцией и сушкой готового продукта.

В соответствии с этим в рамках исследований поставлены следующие задачи:

– исследовать физико-химические особенности введения магнийсодержащих компонентов на различных стадиях получения комплексных магнийсодержащих удобрений на базе многокомпонентных систем, образующихся в производстве суперфосфатов и фосфатов аммония;

– исследовать фазовый и минералогический состав, реологические и физико-механические свойства продуктов, образующихся на отдельных стадиях получения комплексных магнийсодержащих удобрений в зависимости от вида и способа введения магнийсодержащего сырья;

– исследовать влияние отдельных технологических параметров и вида магнийсодержащего сырья при получении комплексных удобрений.

Основная часть. Как показал анализ известных способов получения комплексных магнийсодержащих удобрений, наибольший интерес представляет способ, основанный на совместном разложении полигалита и фосфорита азотной кислотой с последующим смешением азотно-кислотной вытяжки с карбамидом и хлористым калием [1]. Однако в связи с отсутствием в Республике Беларусь производства нитрофосфатов, авторами была изучена возможность введения магнийсодержащего сырья на различных стадиях разложения фосфатного сырья с использованием серной и фосфорной кислот.

В качестве базовой марки удобрений была выбрана одна из наиболее востребованных на мировом рынке минеральных удобрений марка 15:15:15:5, которая является сбалансированным комплексным магнийсодержащим удобрением.

В ходе исследований изучено влияние условий введения магнийсодержащего сырья, продолжительности и температуры процесса разложения, а также концентрации серной кислоты на процесс кислотного разложения и основные технологические показатели.

Как видно из данных, представленных в табл. 1, совместное введение доломита с фосфатным сырьем оказывает негативное влияние как на содержание различных форм P_2O_5 , которое снижается с 65,14% до 49,09%, так и на общую степень разложения фосфатного сырья, которая снижается с 66,4% до 48,46%, что обусловлено присутствующим в составе доломита магнием, отрицательное влияние которого на процесс кислотного разложения фосфатных руд отмечено и другими авторами [2, 3].

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что доломит необходимо вводить в суспензию, образующуюся после разложения основной части апатита в одну из последующих секций реактора. При совместном введении исходного фосфор- и магнийсодержащего сырья норма расхода серной кислоты рассчитывалась исходя из условия совместного разложения апатита и доломита, поэтому в случае введения в начале процесса только апатита, фактическое количество серной кислоты оказывалось в избытке, что и способствовало достижению максимальной степени разложения сырья ($K_p = 66,40\%$).

Таблица 1

Влияние порядка введения магний- и фосфорсодержащего сырья на процесс серноокислотного разложения ($C(H_2SO_4) = 45$ мас. %; $T = 65^\circ C$; $t = 90$ мин; массовое соотношение фосфатное сырье : доломит 1,5)

Порядок введения реагентов	Распределение различных форм P_2O_5 , %, от $P_2O_5_{исх}$			K_1	K_2	K_p
	вод.	усв. ос.	общ. ос.			
Совместное разложение доломита и Ковдорского апатита	49,09	1,39	54,95	50,48	46,44	48,46
Разложение доломита, с последующим введением апатита через 15 мин	65,14	1,23	39,31	66,37	61,92	64,15
Разложение апатита, с последующим введением доломита через 75 мин	63,29	0,88	32,25	64,17	68,63	66,40

Примечание. $m(P_2O_5_{исх})$ – масса P_2O_5 в навеске апатита; $m(P_2O_5_{вод})$ – масса водорастворимого P_2O_5 ; $m(P_2O_5_{усв. ос.})$ и $m(P_2O_5_{общ. ос.})$ – массы усвояемого и общего P_2O_5 в высушенном осадке; $K_1 = (m(P_2O_5_{вод}) + m(P_2O_5_{усв. ос.})) / m(P_2O_5_{исх})$; $K_2 = 1 - (m(P_2O_5_{общ. ос.}) - m(P_2O_5_{усв. ос.})) / m(P_2O_5_{исх})$; $K_p = (K_1 + K_2) / 2$.

Результаты исследования влияния температуры на общую степень разложения апатита в присутствии доломита представлены в табл. 2. Максимальная степень разложения 96,37% достигается при температуре $90^\circ C$, однако процесс разложения при указанной температуре сопровождался существенным загустеванием суспензии вплоть до полной потери текучести. Данный факт обусловлен негативным влиянием образующихся фосфатов магния, что также подтверждается литературными данными. Введение дополнительного количества жидкой фазы, необходимой для достижения достаточной текучести, обеспечивающей возможность последующей переработки суспензии, не желательно, так как приведет к нарушению водного баланса и существенному увеличению энергетических затрат на ее последующее удаление на стадии сушки [4]. С учетом сказанного, оптимальной температурой является $80^\circ C$, при которой степень разложения достигает 91,26%, при поддержании высокой текучести образующейся суспензии.

Установлено, что в течение первых 90 мин происходит разложение основного количества сырья, а при дальнейшем увеличении продолжительности разложения до 180 мин и более

наблюдается загустевание суспензии вплоть до полной потери текучести. Это объясняется протеканием процесса роста и формирования частиц сульфата кальция, образующегося как при разложении фосфатного сырья, так и доломита, что делает невозможным последующую переработку образующейся суспензии по существующей технологии. Таким образом, оптимальная продолжительность процесса должна составлять 90–120 мин.

Однако даже при данных условиях максимальная степень разложения при использовании только серной кислоты не превышает 90–92%. Поскольку для выхода на заданную марку удобрений по содержанию фосфора согласно выполненным технологическим балансам необходимо дополнительное введение фосфорной кислоты, то необходимо изучить процесс разложения магний- и фосфорсодержащего сырья совместно смесью серной и фосфорной кислот. Результаты исследований представлены в табл. 3–4. В качестве исходного сырья применяли Ковдорский апатит и доломит месторождения «Руба», концентрация серной кислоты в жидкой фазе варьировалась от 25 до 63,62 мас. %, фосфорной – от 10 до 25 мас. %, продолжительность процесса разложения – от 60 до 240 мин.

Таблица 2

Влияние температуры на процесс серноокислотного разложения магний- и фосфорсодержащего сырья ($C(H_2SO_4) = 45$ мас. %; $t = 90$ мин; введение доломита через 75 мин после начала процесса, массовое соотношение фосфатное сырье : доломит 1,5)

Температура, $^\circ C$	Распределение различных форм P_2O_5 , %, от $P_2O_5_{исх}$			K_1	K_2	K_p	Вязкость, мПа · с
	вод.	усв. ос.	общ. ос.				
65	63,29	0,88	32,25	64,17	68,63	66,4	1298
70	87,12	0,59	11,5	87,71	89,09	88,4	1375
80	92,01	0,24	9,97	92,25	90,27	91,26	1543
90	95,19	0,6	3,66	95,79	96,94	96,37	3157

Таблица 3

Влияние концентраций серной и фосфорной кислот в жидкой фазе на разложение исходного сырья смесью кислот ($T = 80^{\circ}\text{C}$; $t = 90$ мин)

Концентрация кислоты в жидкой фазе, мас. %		Содержание различных форм P_2O_5 в осадке, % от P_2O_5 исх		K_2 , %
серной	фосфорной	P_2O_5 общ	P_2O_5 усв	
25	10	8,05	1,08	93,03
35	14	3,01	0,56	97,55
45	18	27,52	1,11	73,59
55	22	4,8	1,13	96,33
63,62	25	8,04	0,47	92,43

Таблица 4

Влияние продолжительности процесса на разложение исходного сырья смесью серной и фосфорной кислот ($\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 55$ мас. %; $\text{C}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 22$ мас. %; $T = 80^{\circ}\text{C}$)

Продолжительность, мин	Содержание различных форм P_2O_5 в осадке, % от P_2O_5 исх		K_2 , %
	P_2O_5 общ	P_2O_5 усв	
60	25,56	0,74	75,18
90	4,8	1,13	96,33
120	3,74	0,59	96,85
240	3,95	0,98	97,03

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что при совместном разложении смесью кислот коэффициент разложения увеличивается по сравнению с разложением только серной кислотой с 90–92% до 97,55% (табл. 3). Таким образом, режимом кислотного разложения, при котором достигается максимальный коэффициент разложения фосфатного сырья, является организация стадийного процесса: первоначальное разложение смесью серной и фосфорной кислот фосфатного сырья при поддержании концентрации серной кислоты в жидкой фазе 55 мас. %, фосфорной – 22 мас. %, последующее введение магнийсодержащего сырья (доломита) в одну из последних секций реактора. Температура разложения составляет 80°C , суммарная продолжительность стадии разложения – 90–120 мин. В этих условиях общая степень разложения сырья достигает 96,85%.

Одними из важнейших факторов при разработке технологии получения многокомпонентных удобрений, определяющих как условия введения отдельных компонентов, так и ее аппаратное оформление, являются реологические свойства промежуточных и конечных продуктов. Поэтому особый интерес представляло изучение реологических свойств суспензий, в зависимости от условий введения магни-, азот- и калийсодержащих компонентов для различных видов магнийсодержащего сырья.

Известно, что введение карбамида способствует улучшению реологических свойств [4]. Поэтому карбамид может вводиться на любой стадии. Но лучше всего вводить карбамид

в кислую суспензию после стадии разложения, характеризующуюся наименьшей вязкостью и максимальной текучестью. Существенное влияние на реологические свойства суспензий оказывает также протекание конверсионных процессов при введении хлорида калия в суспензию. Однако это не всегда приводит к потере текучести. При введении хлорида калия в кислую суспензию возможно протекание реакции обменного разложения с образованием HCl , что крайне нежелательно, так как связано с ухудшением качества продукта, резким возрастанием коррозионного разрушения оборудования. Для исключения возможности протекания указанных выше процессов, предлагается введение KCl в частично нейтрализованную суспензию ($\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,7\text{--}0,9$).

На основании выполненного комплекса исследований предлагается следующая схема: стадийное кислотное разложение фосфат- или магнийсодержащего сырья смесью серной и фосфорной кислот, введение азотсодержащего компонента в фосфорнокислую суспензию в составе аммиака и карбамида, введение семиводного сульфата магния и хлористого калия в частично либо полностью нейтрализованную суспензию.

Анализ результатов исследования реологических свойств суспензий, образующихся на всех стадиях технологического процесса, при его осуществлении в указанных выше условиях, показывает их улучшение при добавлении как карбамида, что хорошо коррелируется с литературными данными по изучению реологических свойств комплексных

карбамидсодержащих удобрений известных марок [4], так и сульфата магния. При введении сульфата магния эффект снижения вязкости более значителен за счет введения большого количества воды с кристаллогидратом.

Установлено, что протекание конверсионных процессов при введении аммиака и хлорида калия в суспензию оказывает негативное влияние на реологические свойства суспензий (увеличивается вязкость, снижается текучесть). Особенно резкое возрастание вязкости суспензий (от 10 до 100 раз) наблюдается при введении хлорида калия, поэтому его необходимо вводить в процесс либо в частично нейтрализованную суспензию, либо на стадии сушки и грануляции совместно с ретуром.

Таким образом, предлагаются три возможных варианта реализации технологического процесса, предполагающие различные способы и последовательность введения реагентов, а именно:

1) после кислотного разложения Ковдорского апатитового концентрата необходимо вводить карбамид в фосфорнокислую суспензию перед аммонизацией, что положительно скажется на подвижности суспензии с последующим введением всего количества, как сульфата магния, так и хлористого калия;

2) проведение кислотного разложения доломита, а все последующие стадии осуществляются по аналогии с предыдущим вариантом, только последняя треть хлористого калия для избегания загустевания суспензии должна вводиться непосредственно в барабанный гранулятор-сушилку вместе с ретуром;

3) после кислотного разложения доломита все последующие стадии осуществляются по аналогии с предыдущим вариантом, причем в суспензию можно вводить полное количество хлористого калия, так введенное количество сульфата магния положительно влияет на подвижность суспензии.

Для установления фазового состава удобрений и конверсионных процессов, протекающих в присутствии магния, использовали методы химического и рентгенофазового анализа. По данным химического анализа фосфор в полученных удобрениях присутствует в виде водорастворимых и усвояемых фосфатов. Кроме того, и те, и другие присутствуют в орто- и полиформах.

Более высокое содержание аммонийного азота в растворе, приготовленном для определения усвояемых фосфатов, по сравнению с водным раствором указывает на присутствие в удобрениях, наряду с водорастворимыми соединениями аммония, двойных солей аммония с кальцием или магнием.

При использовании в качестве исходной магнийсодержащей добавки сульфата магния

весь магний в полученном удобрении является водорастворимым, при использовании доломита – в продуктах присутствуют также и нерастворимые в воде соединения магния, хотя разложение доломита смесью серной и фосфорной кислот происходит практически полностью. Возможно, это связано с местом введения магнийсодержащего соединения, определяющим последующие конверсионные процессы.

Как было установлено авторами ранее, при получении NPK удобрений на отдельных стадиях процесса происходят различные химические взаимодействия, включающие обменные реакции хлорида калия с солями аммония, образование двойных солей (фосфатов и сульфатов), а также совместный гидролиз карбамида и дегидратация кислых фосфатов и фосфорной кислоты с образованием полифосфатов [5]. Протекание этих реакций приводит к тому, что получаемые удобрения представляют собой многокомпонентную систему, и введение соединений магния, очевидно, будет способствовать протеканию дополнительных процессов и усложнению фазового состава удобрений.

Результаты рентгенофазового анализа полученных NPKMg удобрений приведены в табл. 5. Из полученных данных следует, что основными фосфатными фазами в полученных удобрениях являются кислые ортофосфаты кальция, аммония, аммония-калия. Из полимерных фосфатов возможно присутствие полифосфатов аммония и дифосфатов аммония, кальция, аммония-кальция. Идентификация этих соединений соответствует результатам химического анализа по наличию в удобрениях водорастворимых и усвояемых орто- и полифосфатов, а также нерастворимых в воде солей аммония.

Основными азотсодержащими фазами являются карбамид, хлорид аммония, продукт их взаимодействия $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, фосфаты и сульфаты аммония, двойные аммонийные соли. Присутствие хлорида аммония подтверждает протекание взаимодействия хлорида калия с различными фосфатами и сульфатами с образованием сульфата калия, двойных солей калия-аммония и калия-кальция. Указанные соединения, а также непрореагировавший хлорид калия являются основными калийсодержащими фазами в полученных удобрениях.

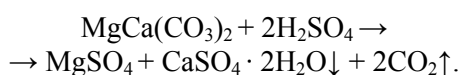
Соединения магния могут быть представлены в полученных удобрениях различными сульфатами и фосфатами. По данным рентгенофазового анализа, в состав продуктов могут входить сульфаты магния $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 1-7$. На стадии сушки удобрений происходит частичная дегидратация данных кристаллогидратов, поэтому более вероятно присутствие соединений с меньшим содержанием кристаллизационной воды.

Таблица 5

Фазовый состав NPKMg удобрений

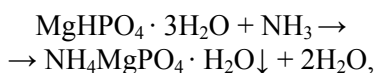
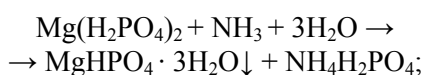
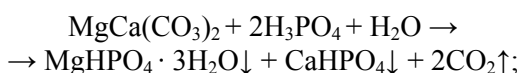
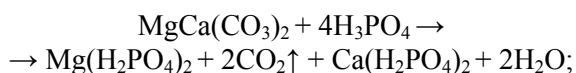
Фазы	Номер варианта получения NPKMg удобрения		
	1	2	3
Основные соединения, содержащие фосфор, азот, калий, кальций	KCl, CO(NH ₂) ₂ , CO(NH ₂) ₂ · NH ₄ Cl, Ca(H ₂ PO ₄) ₂ , CaHPO ₄ , K ₂ SO ₄ , CaSO ₄ , K ₂ Ca(SO ₄) ₂ · H ₂ O, K ₂ Ca ₅ (SO ₄) ₆ · H ₂ O		
	NH ₄ H ₂ PO ₄ , (NH ₄ , K) ₂ H ₂ PO ₄		
	NH ₄ Cl, (NH ₄) ₂ SO ₄ , (K, NH ₄) ₂ SO ₄		NH ₄ Cl, (K, NH ₄) ₂ SO ₄
Полифосфаты	NH ₄ PO ₃ , (NH ₄) ₂ H ₂ P ₂ O ₇ , Ca ₂ P ₂ O ₇ , CaH ₂ P ₂ O ₇ , NH ₄ CaHP ₂ O ₇		
Магнийсодержащие соединения	MgSO ₄ · nH ₂ O, K ₂ MgCa(SO ₄) ₃ · H ₂ O, Mg(H ₂ PO ₄) ₂ · 2H ₂ O		
		MgHPO ₄ · 3H ₂ O, NH ₄ MgPO ₄ · H ₂ O	

Поскольку доломит вводили в реакционную смесь на начальной стадии (после разложения фосфатного сырья), то процесс образования сульфата магния можно представить уравнением реакции

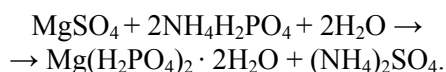


Кристаллизация гидратов сульфата магния происходит, очевидно, в процессе упаривания суспензии.

Еще одним процессом, протекающим при получении магнийсодержащих удобрений, является образование кислых фосфатов магния или двойных фосфатов аммония-магния: из доломита (на стадии кислотного разложения или аммонизации):

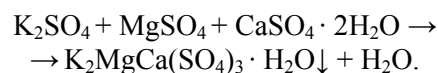


из сульфата магния (при упаривании суспензии и сушке продукта):

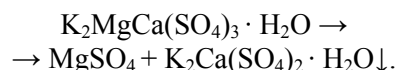
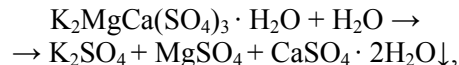


Подтверждением участия соединений магния в процессах конверсии хлорида калия

является также образование полигалита K₂MgCa(SO₄)₃ · H₂O. По данным авторов [3] одним из способов получения этой тройной соли является ее кристаллизация при упаривании водного раствора, содержащего сульфаты калия, магния и гипс:



Полигалит растворяется в воде инконгруэнтно с образованием гипса CaSO₄ · 2H₂O или сингенита K₂Ca(SO₄)₂ · H₂O, таким образом магний, содержащийся в составе полигалита, является водорастворимым:



Заключение. В результате выполненного комплекса исследований получены данные о химизме и реологических свойствах суспензий, промежуточных и конечных продуктов, образующихся на различных стадиях при получении комплексных магнийсодержащих удобрений на основе различных видов магнийсодержащего сырья, что позволило определить фазовый состав продукта и обосновать оптимальные условия и способы введения магний-, азот- и калийсодержащих компонентов в технологический процесс. Максимальный положительный эффект снижения вязкости достигается при введении в технологический процесс магния в составе семиводного сульфата магния и азота в составе карбамида.

Литература

1. Кармышов В. Ф. Химическая переработка фосфоритов. М.: Химия, 1983. 304 с.
2. Кононов А. В., Стерлин В. Н., Евдокимова Л. И. Основы технологии комплексных удобрений М.: Химия, 1988. 320 с.
3. Lehr J. R. Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds // Chem. Eng. Bull. 1967. № 6. P. 37.
4. Пендплис Дж. Новый способ получения удобрений на основе карбамида и суперфосфата // Мир серы, N, P и K. 1994. С. 52–59.

5. Дормешкин О. Б. Исследование химических превращений, протекающих при нагревании в системах, включающих компоненты комплексных удобрений // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы международной научно-технической конференции: в 2 ч. Минск. 2008. Ч. 1. С. 82–85.

References

1. Karmyshov V. F. *Khimicheskaya pererabotka fosforitov* [Chemical processing of phosphate rock]. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 304 p.
2. Kononov A. V., Strelin V. N., Yevdokimova L. I. *Osnovy tekhnologii kompleksnykh udobreniy* [The basic technology of complex fertilizers]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 320 p.
3. Lehr J. R. Crystallographic properties of fertilizer compounds. Chem. Eng. Bull., 1967. no. 6, pp. 37.
4. Pendplis Dzh. A new method for producing fertilizers based on urea and superphosphate. *Mir sery, N, P i K – World of sulfur, N, P and K*, 1994, pp. 52–59 (in Russian).
5. Dormeshkin O. B. Investigation of the chemical transformations that occur during heating in systems comprising components NPK. *Materialy mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Resurso-i energosberegayushchie tekhnologii i oborudovanie, ekologicheski bezopasnyye tekhnologii»* [Materials of the International Scientific and Technical Conference «Resource- and energy-saving technologies and equipment, environmentally friendly technologies»], Minsk, 2008, pp. 82–85 (in Russian).

Информация об авторах

Дормешкин Олег Борисович – доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Dormeshkin@yandex.ru

Гаврилюк Андрей Николаевич – ассистент кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Gavriluk@belstu.by

Черчес Галина Хаимовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gech@inbox.ru

Information about the authors

Dormeshkin Oleg Borisovich – D. Sc. Engineering, professor, Vice-Rector for research. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Dormeshkin@yandex.ru

Gavryliuk Andrey Nikolaevich – assistant lecturer, Department of Technology of inorganic substances and general chemical technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Gavriluk@belstu.by

Cherches Galina Khaimovna – Ph. D. Chemistry, senior researcher, Department of Technology of inorganic substances and general chemical technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gech@inbox.ru

Поступила 23.02.2015

УДК 621.793:620.197

В. Г. Матыс, В. В. Поплавский

Белорусский государственный технологический университет

**УСТОЙЧИВОСТЬ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВА
К КОНТАКТНОЙ КОРРОЗИИ В ГАЛЬВАНОПАРАХ СО СТАЛЯМИ
С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ**

Цель работы – сопоставление коррозионной устойчивости алюминия и его сплава Д16 к контактной коррозии в гальванопарах с углеродистой сталью Ст3 и нержавеющей сталью 12Х18Н9Т, на поверхность которых нанесены различные металлические покрытия. В качестве металлов для нанесения покрытий на сталь использовались цинк, кадмий и алюминий. Покрытия наносились методами гальванического и вакуумного ионно-лучевого ассистированного осаждения. Исследование гальванической совместимости сформированных покрытий с алюминием и его сплавом проведено электрохимическими методами в 3%-м растворе NaCl.

Цинковые и кадмиевые покрытия на сталях, сформированные обоими методами, обладают электрохимическими характеристиками осаждаемых металлов. Цинковые покрытия в гальванопарах с алюминием и его сплавом являются анодами, а алюминиевые покрытия – катодами. Компромиссные потенциалы кадмиевых покрытий приблизительно совпадали с таковыми для алюминия и его сплава.

Плотность тока контактной коррозии алюминия и его сплава в гальванопарах со сталями без покрытий составляла $\sim 10^{-2}$ мА/см², а в гальванопарах с алюминиевыми покрытиями на сталях – $\sim 10^{-3}$ мА/см². Плотность тока коррозии цинка в покрытиях составляла $2 \cdot 10^{-2}$ мА/см², а кадмия – $6 \cdot 10^{-3}$ мА/см². Наилучшей гальванической совместимостью с алюминием и его сплавом Д16 в 3%-м растворе NaCl обладают кадмиевые покрытия.

Ключевые слова: алюминий, сплав, сталь, коррозия, осаждение, цинк, кадмий.

V. G. Matys, V. V. Poplavsky

Belarusian State Technological University

**GALVANIC CORROSION RESISTANCE OF ALUMINUM AND ITS ALLOY
IN GALVANIC COUPLES WITH STEELS WITH METALLIC COATINGS**

The aim of this work is comparison of corrosion resistance of aluminum and its alloy 2024 to galvanic corrosion in couples with carbon steel A284 and stainless steel type 321, on the surface of which various metallic coatings were deposited. Zinc, cadmium and aluminum used as the metal coatings on the steel. Coatings deposited by electroplating and vacuum ion-beam assisted deposition. Study of galvanic coupling of deposited coatings with aluminum and its alloy carried out by electrochemical methods in a 3% NaCl solution.

Zinc and cadmium coatings on steel, formed by both methods, have electrochemical characteristics of deposited metals. Zinc coatings in galvanic couples with aluminum and its alloy are anodes and aluminum coatings are cathodes. Compromise potentials of cadmium coatings approximately coincide with those for aluminum and its alloy.

Current density of the galvanic corrosion of aluminum and its alloy in galvanic couples with steel without coatings was $\sim 10^{-2}$ mA/cm², and in galvanic couples with aluminum coatings on steel – $\sim 10^{-3}$ mA/cm². Corrosion current density of zinc in coatings was $2 \cdot 10^{-2}$ mA/cm², and cadmium – $6 \cdot 10^{-3}$ mA/cm². Best galvanic compatibility with aluminum and its alloy 2024 in 3% NaCl have cadmium coatings.

Key words: aluminum, alloy, steel, corrosion, deposition, zinc, cadmium.

Введение. Алюминий и его сплавы в контакте со сталями могут подвергаться интенсивной коррозии вследствие возникновения коррозионного гальванического элемента, в котором алюминий, имея более отрицательный потенциал, чем сталь, является анодом. В частности, это имеет место при фиксации конструкций на основе алюминия с помощью стального крепежа в строительной отрасли [1, 2]. Контакт алюминиевых сплавов с различными сталями неиз-

бежно возникает в судостроении [3, 4] и в авиационном [5]. Одним из методов защиты алюминия и его сплавов от контактной коррозии является нанесение на стальные детали металлических покрытий, гальванически совместимых с алюминием [6]. Наиболее подходящими являются покрытия из кадмия и цинка, которые во многих условиях имеют близкие с алюминием электродные потенциалы. Гальванические методы осаждения таких покрытий представляют

серьезную экологическую опасность, особенно в случае кадмия. В этой связи целесообразно исследовать возможности применения вакуумных методов формирования покрытий [7–10], альтернативных гальваническому. Методами вакуумного осаждения можно нанести такие металлы, которые гальванически осадить невозможно или затруднительно. Например, алюминиевое покрытие на сталях будет обладать отличной гальванической совместимостью с деталями из алюминия и его сплавов. Однако гальваническое осаждение алюминия затруднительно, тогда как вакуумное осаждение алюминия [8, 9] ничем не отличается от осаждения других металлов.

Основная часть. В качестве объектов исследования выбраны алюминий марки А7, алюминиевый сплав Д16, углеродистая сталь Ст3 и нержавеющая сталь 12Х18Н9Т. Целью работы было сопоставление устойчивости к контактной коррозии алюминия и его сплава в гальванопарах со сталями, на поверхность которых осаждены цинк, кадмий и алюминий. Для осаждения металлов использованы методы гальванического осаждения и вакуумного ионно-ассистируемого осаждения. Осаждение цинка и кадмия на поверхность сталей осуществлялось обоими методами, а осаждение алюминия – только вторым методом, поскольку из водных растворов гальваническое осаждение алюминия невозможно ввиду сильно отрицательного значения стандартного потенциала алюминия.

Электрохимическое осаждение кадмия проведено из аммиачного раствора [11], содержащего CdSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и H_3BO_3 , осаждение цинка – из щелочного раствора, включающего ZnO , NaOH и блескообразователь [12]. Осаждение покрытий проводилось при плотности тока 100 А/м^2 . Расчетная толщина покрытий составляла 12 мкм. Фактическая толщина покрытий была меньше и для разных образцов варьировалась около 10 мкм, что соответствует выходу по току осаждаемого металла ~ 80%. Полученные покрытия подвергались пассивации в растворе, содержащем Cr(III) [13]. Предварительно подложки подвергались механическому полированию и многостадийным процессам химического обезжиривания, травления, активации, как это принято в технологии гальванического осаждения покрытий [14]. Для приготовления растворов обезжиривания, травления, активации, электрохимического осаждения и пассивации использовались реактивы марки «хч» или «чда».

Вакуумное осаждение металлов проведено методом ионного ассистирования (IBAD – ion beam assisted deposition) в режиме, при котором осаждение металла и перемешивание осаждае-

мого слоя с атомами подложки ускоренным напряжением 5 кВ ионами того же металла осуществляются из нейтральной фракции пара и ионизированной плазмы вакуумного дугового разряда [15]. Подложки подвергались лишь механическому полированию и обезжириванию в этаноле.

Анализ слоев, получаемых ионно-лучевым ассистируемым осаждением кадмия и цинка на сталях, методами электронно-зондового микроанализа и спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния, показал, что в их состав входят атомы осаждаемого металла, материала подложки, а также примесей кислорода и углерода. По данным, полученным при обработке спектров резерфордовского обратного рассеяния, толщина модифицированных слоев составляет ~ 30–100 нм, а интегральное содержание атомов осаждаемых металлов на поверхности принимает значение ~ 10^{16} – 10^{17} см^{-2} .

Электрохимическая диагностика гальванической совместимости алюминия и его сплава Д16 со стальными образцами, а также скорости контактной коррозии проводилась путем регистрации компромиссных потенциалов и снятия поляризационных кривых в 3%-м растворе NaCl . Для регистрации компромиссных потенциалов и снятия поляризационных кривых использовался потенциостат IPC Pro MF, подключенный к персональному компьютеру с программным обеспечением «IPC2000». Электрохимические измерения проводились в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорсеребряный электрод, а в качестве вспомогательного электрода – платиновая проволока. Регистрация компромиссных потенциалов осуществлялась в течение 20 мин после погружения образцов в раствор. Затем снималась поляризационная кривая в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Начальное значение потенциала выбиралось катоднее регистрируемого после 20-минутной выдержки компромиссного потенциала. Конечное значение потенциала поляризации образцов определялось по достижении анодной плотности тока в 10–40 мА/см^2 . Нерабочая часть поверхности образцов изолировалась нитролаком марки НЦ-221. Геометрическая площадь неизолированной части поверхности образцов определялась по изображениям их поверхности, полученным с помощью сканера Mustek BearPaw 4800 TA II с высоким разрешением 1200 точек на дюйм. Для расчета площади поверхности использовалась программа ImageJ.

Значения компромиссного потенциала алюминия в 3%-м растворе NaCl варьировались от

–800 до –670 мВ, сплава Д16 – от –690 до –600 мВ. Для образца Ст3 стационарный потенциал варьировался от –470 до –420 мВ, а для стали 12Х18Н9Т – от –230 до –10 мВ. Таким образом, алюминий и его сплав Д16 в гальванопарах с углеродистой сталью Ст3 и нержавеющей сталью 12Х18Н9Т будут иметь отрицательный заряд, т. е. будут являться анодами в возникающем коррозионном гальваническом элементе и будут подвергаться растворению.

Компромиссный потенциал цинковых покрытий (рис. 1, а), полученных как гальваническим, так и ионно-лучевым ассистированным осаждением при ускоряющем напряжении, находится в диапазоне от –1000 до –960 мВ. Очевидно, что такие значения потенциала обусловлены цинком или точнее окислительно-восстановительными процессами с участием цинка и его поверхностных оксидных, гидроксидных и хлоридных соединений, образующихся при погружении образцов в 3%-й раствор NaCl. В коррозионном гальваническом элементе, составленном из образцов сталей с Zn покрытиями и алюминия или его сплава Д16, покрытия будут иметь отрицательный заряд, т. е. будут анодами и будут растворяться. Таким образом, цинк будет осуществлять протекторную защиту алюминия и его сплава до тех пор, пока сам не растворится.

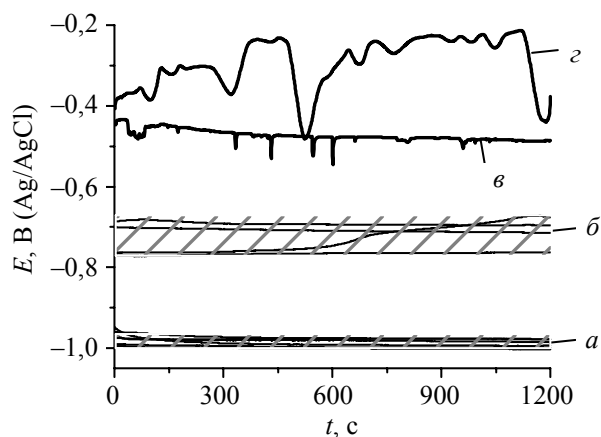


Рис. 1. Компромиссные потенциалы образцов сталей с Zn (а), Cd (б) и Al покрытиями на сталях Ст3 (в) и 12Х18Н9Т (з) в 3%-м растворе NaCl

Кадмиевое покрытие на сталях, полученное обоими методами (рис. 1, б), проявляет стационарный потенциал в диапазоне от –670 до –770 мВ, обусловленный химической природой кадмия. Значения стационарных потенциалов кадмиевых покрытий очень близки к стационарным потенциалам алюминия и его сплава, поэтому кадмиевые покрытия на сталях будут обладать очень хорошей гальванической совместимостью с алюминием и его сплавом Д16.

Компромиссные потенциалы алюминиевых покрытий на стальных образцах близки к стационарным потенциалам сталей. Так стационарный потенциал Al покрытия на стали Ст3 (рис. 1, в) варьировался от –490 до –440 мВ, что практически совпадает со стационарным потенциалом исходной стали Ст3. Стационарный потенциал Al покрытия на нержавеющей стали 12Х18Н9Т подвергался значительным колебаниям (рис. 1, з) и изменялся в диапазоне от –490 до –210 мВ, что приближается к нижней границе стационарных потенциалов исходной нержавеющей стали 12Х18Н9Т. Близость стационарных потенциалов Al покрытий на сталях к стационарным потенциалам подложки указывает на то, что Al покрытия, получаемые вакуумным ионно-ассистированным осаждением на стали Ст3 и 12Х18Н9Т, не являются сплошными. В коррозионных гальванических элементах, составленных из сталей Ст3 и 12Х18Н9Т с Al покрытиями, полученными ионно-лучевым ассистированным осаждением, и алюминия или сплава Д16, последние будут иметь отрицательный потенциал и, следовательно, будут выступать в роли анодов и будут растворяться.

В качестве меры скорости контактной коррозии использовались значения предельной плотности тока контактной коррозии, определенные по точкам пересечения анодных и катодных поляризационных кривых материалов, составляющих гальванопару (рис. 2). Поляризационные кривые при этом аппроксимировались прямыми линиями в полулогарифмических координатах.

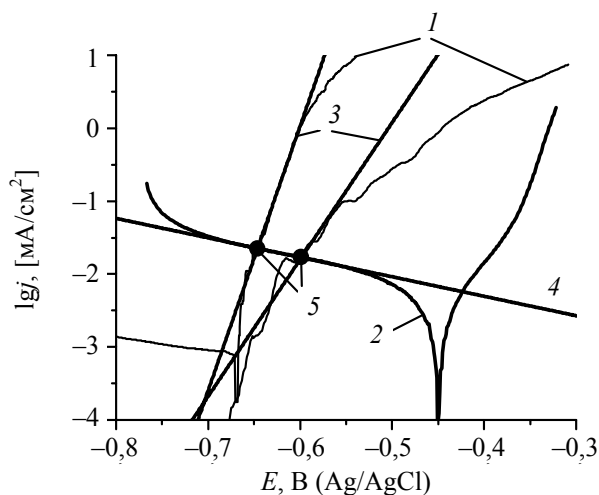


Рис. 2. Поляризационные кривые (ПК) образцов сплава Д16 (1), стали Ст3 (2); линейные аппроксимации анодных ПК сплава Д16 (3) и катодной ПК стали Ст3 (4); параметры коррозии (5) (3%-й раствор NaCl, 1 мВ/с)

Определяемую из поляризационных кривых величину плотности тока контактной коррозии называют также предельной плотностью тока

контактной коррозии [16], поскольку реальная плотность тока в коррозионном гальваническом элементе будет меньше из-за омических потерь напряжения в растворе электролита.

Определенные таким образом значения потенциалов и плотностей тока коррозии усреднялись для разных образцов одних и тех же материалов, составляющих гальванопару, и рассчитывалась интервальная оценка в виде радиуса доверительного интервала при доверительной вероятности 0,9. Значения полученных плотностей тока и потенциалов контактной коррозии алюминия в гальванопарах с исходными сталями и сталями с Al покрытиями представлены в табл. 1.

Таблица 1
Потенциалы ($E_{кор}$) и плотности тока контактной коррозии ($j_{кор}$) алюминия

Материал	$E_{кор}$, мВ	$lg j_{кор}$	$j_{кор}$, mA/cm^2
Ст3	-540 ± 340	$-1,93 \pm 0,92$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
НС	-544 ± 39	$-1,95 \pm 0,22$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Ст3\Al	-580 ± 220	$-2,78 \pm 0,70$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
НС\Al	-590 ± 210	$-2,93 \pm 0,66$	$1,2 \cdot 10^{-3}$

Примечание. НС – нержавеющая сталь 12Х18Н9Т.

В табл. 2 представлены параметры контактной коррозии сплава Д16 в гальванопарах с исходными сталями и сталями с Al покрытиями.

Таблица 2
Потенциалы ($E_{кор}$) и плотности тока контактной коррозии ($j_{кор}$) сплава Д16

Материал	$E_{кор}$, мВ	$lg j_{кор}$	$j_{кор}$, mA/cm^2
Ст3	-620 ± 40	$-1,72 \pm 0,10$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
НС	-621 ± 12	$-1,75 \pm 0,11$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Ст3\Al	-655 ± 24	$-2,56 \pm 0,08$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
НС\Al	-660 ± 21	$-2,70 \pm 0,07$	$2,0 \cdot 10^{-3}$

Ток на катодном участке кривой определяется реакцией катодного выделения водорода и/или восстановления молекулярного кислорода. Реакция выделения водорода становится термодинамически возможной при потенциалах отрицательнее равновесного потенциала водородного электрода, который зависит от pH раствора. В нейтральной среде, т. е. при $pH = 7$, равновесный потенциал выделения водорода составляет ~ -640 мВ относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Поэтому токи на катодных участках поляризационных кривых для образцов стали 12Х18Н9Т (рис. 3) при потенциалах больших -640 мВ скорее всего обусловлены восстановлением молекулярного кислорода, а при меньших по-

тенциалах – обеими реакциями. Поскольку содержание растворенного кислорода в растворе невелико ($\sim 10^{-4}$ моль/л [17]), то и предельная диффузионная плотность тока восстановления кислорода будет невелика (примерно 10^{-3} – 10^{-2} mA/cm^2). При достижении величины предельной диффузионной плотности тока на катодных участках поляризационных кривых ток не будет зависеть от потенциала. Так для образцов стали 12Х18Н9Т при достижении плотности тока соответствующей $lg j \sim -1,5$ ток перестает зависеть от потенциала (рис. 3). Это значит, что в этих условиях катодный процесс восстановления кислорода протекает в диффузионном режиме. Поэтому для определения параметров контактной коррозии этих образцов линейная аппроксимация не проводилась. Параметры контактной коррозии определялись по пересечению экспериментальных катодных поляризационных кривых стали с анодными кривыми алюминия. Как видно из табл. 1 и 2 средние значения плотности тока контактной коррозии алюминия и его сплава в гальванопарах со сталями Ст3 и 12Х18Н9Т примерно одинаковы и составляют $(1-2) \cdot 10^{-2}$ mA/cm^2 .

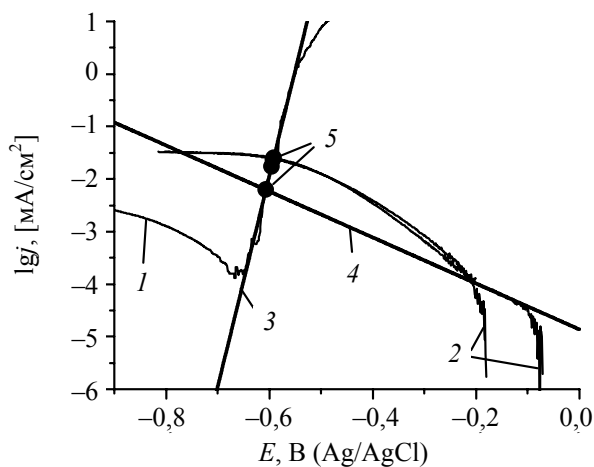


Рис. 3. Поляризационные кривые (ПК) образцов Al (1), стали 12Х18Н9Т (2); линейные аппроксимации анодных ПК Al (3) и катодной ПК стали (4); параметры коррозии (5) (3%-й раствор NaCl, 1 мВ/с)

Катодные участки поляризационных кривых для образцов сталей с Al покрытием, полученным вакуумным ионно-ассистированным осаждением, характеризуются малым наклоном, благодаря чему плотности тока контактной коррозии алюминия и сплава оказываются примерно на порядок меньше, чем в случае исходных сталей (табл. 1, 2). Это обусловлено более низкой каталитической активностью к реакции восстановления кислорода поверхности сталей с Al покрытием, чем исходных сталей.

Потенциалы коррозии алюминиевого сплава Д16 оказались примерно на 100 мВ меньше, чем алюминия. Это обусловлено более крутым ходом анодных поляризационных кривых для сплава Д16, чем для Al. Анодное растворение сплава Д16 происходит с большей скоростью, чем растворение Al. Это согласуется с меньшей коррозионной устойчивостью сплавов, содержащих медь, к которым относится также Д16, в растворах хлоридов [18]. Плотности тока контактной коррозии алюминия и сплава Д16 оказались примерно одинаковыми благодаря тому, что компромиссный потенциал алюминия немного меньше (примерно на 50 мВ), чем компромиссный потенциал сплава Д16.

Потенциалы контактной коррозии алюминиевого сплава Д16 в гальванопаре со сталями Ст3 и 12Х18Н9Т как исходными, так и после ионно-ассистируемого осаждения Al находятся в интервале от -600 до -680 мВ, что значительно ближе к компромиссному потенциалу сплава, чем к компромиссным потенциалам образцов сталей. В этом случае коррозионный процесс протекает с катодным контролем [19]. Лимитирующей стадией является диффузия молекулярного кислорода к поверхности катода, что особенно четко проявляется на поляризационных кривых для нержавеющих сталей, на которых четко обнаруживается площадка предельного диффузионного тока (рис. 3). В случае контактной коррозии алюминия с теми же образцами сталей средний потенциал коррозии примерно на 100 мВ больше, однако доверительный интервал очень широкий. Поэтому в данном случае нельзя исключить, что коррозионный процесс может протекать под смешанным анодно-катодным контролем, при котором скорость коррозии определяется как скоростью диффузии молекулярного кислорода к поверхности катода, так и скоростью анодного растворения алюминия. Смешанный анодно-катодный контроль характерен для коррозии пассивирующихся металлов [19], к которым относится и алюминий.

На рис. 4 приведены поляризационные кривые для образцов алюминия, его сплава Д16 и Cd покрытий, полученных разными методами на сталях. Из анализа этих кривых можно отметить, что потенциалы коррозии Cd покрытий всего лишь на несколько милливольт меньше потенциалов коррозии алюминия и его сплава, т. е. их потенциалы коррозии практически совпадают. Плотность тока коррозии Cd покрытий более, чем на порядок больше, чем плотность тока коррозии алюминия и его сплава Д16. В гальванопарах алюминия или его сплава с Cd покрытиями на сталях алюминий должен быть катодом, а Cd покрытие – анодом и растворяться

должен кадмий. Однако из-за незначительной разницы потенциалов и очень низких токов на катодной ветви поляризационных кривых для алюминия скорость контактной коррозии кадмия должна быть невелика, если сравнить ее со скоростью саморастворения кадмия, что и подтверждается данными табл. 3.

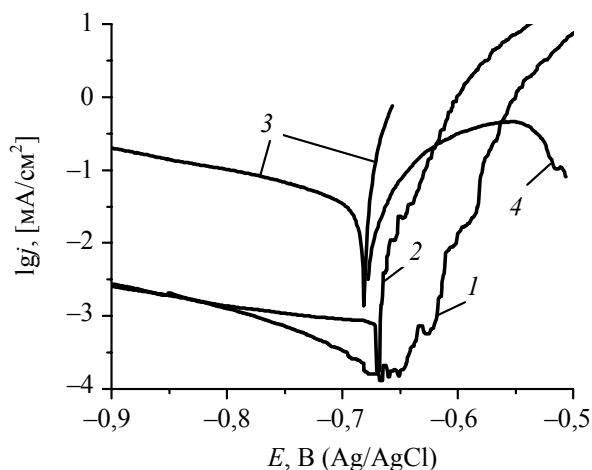


Рис. 4. Поляризационные кривые образцов алюминия (1), сплава Д16 (2) и Cd покрытий на стали Ст3, полученных гальваническим (3) и ионно-лучевым ассистируемым осаждением (4) (3%-й раствор NaCl, 1 мВ/с)

Таблица 3

Потенциалы ($E_{кор}$) и плотности тока коррозии ($j_{кор}$) Cd, усредненные по всем Cd покрытиям

Вид коррозии	$E_{кор}$, мВ	$lg j_{кор}$	$j_{кор}$, мА/см ²
Саморастворение	-750 ± 50	$-2,2 \pm 0,6$	$6 \cdot 10^{-3}$
Контактная коррозия с Al	-790 ± 20	$-2,8 \pm 0,2$	$2 \cdot 10^{-3}$
Контактная коррозия с Д16	-780 ± 20	$-2,6 \pm 0,2$	$3 \cdot 10^{-3}$

Поскольку образцы сталей с Cd покрытиями, полученными обоими методами, проявляют примерно одинаковый стационарный потенциал, характерный для кадмия, можно полагать, что и потенциалы, и плотности тока коррозии для образцов стали будут характерными для кадмия. Поэтому можно все потенциалы и плотности тока коррозии для образцов сталей с Cd покрытиями усреднить и получить характерные для кадмия значения. В табл. 3 приведены усредненные значения и 90%-е доверительные интервалы для потенциалов и плотностей тока саморастворения и контактной коррозии Cd покрытий. Как видно из табл. 3, скорость саморастворения Cd не меньше скорости контактной коррозии в гальванопарах с Al и его сплавом Д16.

Плотности тока и потенциалы коррозии Cd в случае саморастворения определялись как точки пересечения анодной и катодной поляризационных кривых Cd покрытий, а в случае контактной коррозии Cd – как точки пересечения анодных кривых Cd покрытия с катодными кривыми Al или его сплава Д16.

Zn покрытия на сталях в гальванопарах с Al и его сплавом будут являться анодами, скорость их коррозии должна быть выше, чем в отсутствие гальванопары. Но, поскольку катодные поляризационные кривые Al и его сплава (рис. 5) характеризуются малым наклоном и малыми токами, то скорость контактной коррозии Zn может быть меньше скорости его саморастворения, как в случае Cd покрытий.

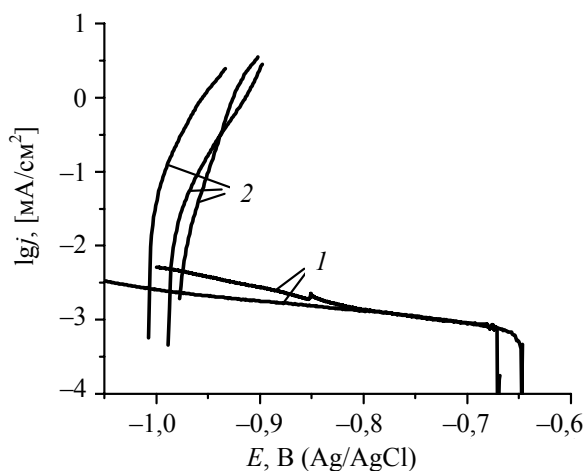


Рис. 5. Поляризационные кривые сплава Д16 (1) и Zn покрытий на сталях (2) (3%-й раствор NaCl; 1 мВ/с)

Усредненные по всем Zn покрытиям значения плотности тока саморастворения Zn оказались не меньше, чем плотности тока контактной коррозии в гальванопарах с Al и его сплавом Д16 (табл. 4). Такая же ситуация наблюдалась для Cd покрытий (табл. 3), однако скорость саморастворения Zn примерно в 30 раз меньше, чем скорость саморастворения Cd. Поэтому Cd покрытия на сталях будут предпочтительнее Zn для защиты от контактной коррозии Al и его сплавов в условиях коррозии с участием хлорид-ионов, например, в морском и приморском климатах.

Литература

1. Синявский В. С., Калинин В. Д. Коррозионная долговечность алюминиевых сплавов и коррозионностойких сталей в подконструкциях вентилируемых фасадов // Стройпрофиль. 2011. № 6. С. 27–28.
2. Жирнов А. Д., Каримова С. А., Головина В. М. Коррозионная стойкость и защита алюминиевых сплавов в строительных конструкциях // Стройпрофиль. 2010. № 2. С. 30–31.
3. Сорокин А. И. Исследование процесса разрушения алюминиевого сплава от контактной коррозии в высокоскоростном потоке морской воды // Вісник СевНТУ. Серія: Механіка, енергетика, екологія. 2012. Вип. 132. С. 135–141.

Таблица 4

Потенциалы ($E_{кор}$) и плотности тока коррозии ($j_{кор}$) Zn, усредненные по всем Zn покрытиям

Вид коррозии	$E_{кор}$, мВ	$\lg j_{кор}$	$j_{кор}$, мА/см ²
Саморастворение	-1010 ± 30	$-1,8 \pm 0,3$	$2 \cdot 10^{-2}$
Контактная коррозия с Al	-1012 ± 12	$-2,0 \pm 0,1$	$1 \cdot 10^{-2}$
Контактная коррозия с Д16	-1018 ± 14	$-2,1 \pm 0,1$	$8 \cdot 10^{-3}$

Заключение. Наибольшие значения плотности тока контактной коррозии (примерно $2 \cdot 10^{-2}$ мА/см²) наблюдались в парах алюминия и его сплава Д16 с исходными углеродистой и нержавеющей сталями (растворяется алюминий или его сплав Д16). Наименьшие значения плотности тока контактной коррозии (примерно 10^{-3} мА/см²) наблюдались в парах алюминия и его сплава Д16 с Al покрытиями на сталях, сформированными вакуумным ионно-лучевым ассистируемым осаждением. Цинковые и кадмиевые покрытия на сталях, полученные обоими методами, проявляют компромиссный потенциал, который характерен для металла покрытия и скорость саморастворения, не превышающую скорости контактной коррозии в гальванопарах с алюминием и сплавом Д16, в которых эти покрытия являются анодами. Скорость саморастворения кадмия (плотность тока коррозии $6 \cdot 10^{-3}$ мА/см²) примерно в три раза меньше скорости саморастворения цинка ($2 \cdot 10^{-2}$ мА/см²) в 3%-м растворе NaCl. Характер анодных и катодных поляризационных кривых указывает на то, что контактная коррозия сплава Д16 протекает с катодным контролем, тогда как для контактной коррозии алюминия нельзя исключить смешанного анодно-катодного контроля, особенно в случае, когда алюминий образует гальванопару с углеродистой сталью Ст3. Преимущество ионно-лучевого ассистируемого метода перед гальваническим заключается в возможности осаждения на поверхность стали алюминия и получения покрытия, которое может обладать идеальной гальванической совместимостью с алюминием и его сплавами.

4. Стогний Г. В. Перспективы исследования контактной коррозии металлов в современном корабле- и судостроении // Водный транспорт. 2013. № 2. С. 43–51.
5. Findlay S. J., Harrison N. D. Why aircraft fail // *Materials Today*. 2002. Issue 11. P. 18–25.
6. ГОСТ 9.005–72. Допустимые и недопустимые контакты металлов. М.: Изд-во стандартов, 1989. 22 с.
7. Navinsek B., Panjan P., Milosev I. PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes // *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 116–119. P. 476–487.
8. Enders B., Knauß S., Wolf G. K. Corrosion properties of aluminum based alloys deposited by ion beam assisted deposition // *Surface and Coatings Technology*. 1994. Vol. 65. P. 203–207.
9. Jianming X., Weijianga Z., Wolf G. K. The corrosion properties of Al/Al₂O₃ multilayered coatings on CK45 steel deposited by IBAD // *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 187. P. 194–198.
10. Chao L.-C., Lin C.-F., Liao C.-C. Effect of surface morphology of metallic zinc films deposited by ion beam sputter deposition on the formation of ZnO nanowires // *Vacuum*. 2011. Vol. 86. P. 295–298.
11. Ильин В. А. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание: библиотечка гальванотехника. Вып. 2. Л.: Машиностроение, 1983. 87 с.
12. Процесс слабокислого цинкования. ООО «Химсинтез». [Электронный ресурс]. 2014. Режим доступа: <http://chimsn.ru/bleskoobrazovately-dlya-galvanotekhniki/process-slabokislogo-cinkovaniya>. Дата доступа: 23.12.2014.
13. Oshima K., Tanaka S., Inoue M., Yamamoto T. Processing solution for forming hexavalent chromium free and corrosion resistant conversion film on zinc or zinc alloy plating layers, hexavalent chromium free and corrosion resistant conversion film, method for forming the same. Patent US. no. 7745008, 2006.
14. Дасоян М. А., Пальмская И. Я., Сахарова Е. В. Технология электрохимических производств. Л.: Машиностроение, 1989. 391 с.
15. Разработка альтернативного гальваническому ресурсосберегающего метода получения наноразмерных защитных коррозионно-стойких покрытий посредством ионно-ассистируемого осаждения металлов: отчет о НИР (заключ.) / Белорусский гос. технологич. ун-т; рук. темы В. В. Поплавский. Минск, 2013. 55 с.
16. Zhang X. G. Galvanic corrosion // *Uhlig's Corrosion Handbook*. Ed. R. Winston Revie. 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc. P. 123–143.
17. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия, 2001. 624 с.
18. Синявский В. С., Вальков В. Д., Калинин В. Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1986. 368 с.
19. Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2002. 336 с.

References

1. Sinyavskiy V. S., Kalinin V. D. Corrosion durability of aluminum alloys and corrosion-resistant steels in the substructures of ventilated facades. *Stroyprofil* [Build. profile], 2011, no. 6, pp. 27–28 (in Russian).
2. Zhirnov A. D., Karimova S. A., Golovina V. M. Corrosion resistance and protection of aluminum alloy in building structures. *Stroyprofil* [Build. profile], 2010, no. 2, pp. 30–31 (in Russian).
3. Sorokin A. I. Study of the destruction process of aluminum alloy from galvanic corrosion in high speed flow of sea water. *Visnik Sevntu. Seriya: Mehanika, energetika, ekologiya* [Bulletin of the Sevastopol National Technical University], 2012, vol. 132, pp. 135–141 (in Russian).
4. Stogniy G. V. Perspectives of research galvanic corrosion of metals in a modern boat-and shipbuilding. *Vodnyy transport* [Water transport], 2013, no. 2, pp. 43–51 (in Russian).
5. Findlay S. J., Harrison N. D. Why aircraft fail. *Materials Today*, 2002, issue 11, pp. 18–25.
6. GOST 9.005–72. Valid and invalid contacts of metals. Moscow, Izdatelstvo standartov Publ., 1989, 22 p. (in Russian).
7. Navinsek B., Panjan P., Milosev I. PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes. *Surface and Coatings Technology*, 1999, vol. 116–119, pp. 476–487.
8. Enders B., Knauß S., Wolf G. K. Corrosion properties of aluminum based alloys deposited by ion beam assisted deposition. *Surface and Coatings Technology*, 1994, vol. 65, pp. 203–207.
9. Jianming X., Weijianga Z., Wolf G. K. The corrosion properties of Al/Al₂O₃ multilayered coatings on CK45 steel deposited by IBAD. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 187, pp. 194–198.
10. Chao L.-C., Lin C.-F., Liao C.-C. Effect of surface morphology of metallic zinc films deposited by ion beam sputter deposition on the formation of ZnO nanowires. *Vacuum*, 2011, vol. 86, pp. 295–298.

11. Ilyin V. A. Zinc plating, cadmium plating, tin plating and lead plating: library of electroplating. Issue 2. Leningrad. Mashinostroenie, 1983. 87 p. (in Russian).
12. Weak Acid Zinc Plating. ООО «Himsintez». [Co. Ltd «Himsintez»]. Available at: <http://chimsn.ru/bleskoobrazovatelyi-dlya-galvanotekhniki/process-slabokislogo-cinkovaniya>. (accessed 23.12.2014).
13. Oshima K., Tanaka S., Inoue M., Yamamoto T. Processing solution for forming hexavalent chromium free and corrosion resistant conversion film on zinc or zinc alloy plating layers, hexavalent chromium free and corrosion resistant conversion film, method for forming the same. Patent US. no. 7745008, 2006.
14. Dasoyan M. A., Pal'mskaya I. Y., Sakharova E. V. *Tekhnologiya elektrokhimicheskikh proizvodstv* [Technology of electrochemical production]. Leningrad, Mashinostroenie, 1989. 391 p. (in Russian).
15. *Razrabotka al'ternativnogo gal'vanicheskogo resursosberegayushchego metoda polucheniya nanorazmernykh zashchitnykh korroziionno-stoykikh pokrytiy posredstvom ionno-assistiruemogo osazhdeniya metallov: otchet o NIR (zaklyuch.)* [Development of alternative methods for nanoscale galvanic protective corrosion-resistant coatings by ion-beam assisted deposition of metals: a research report (final)]. Minsk, 2013, 55 p. (in Russian).
16. Zhang X. G. Galvanic corrosion. Uhlig's Corrosion Handbook. Ed. R. Winston Revie. 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc. pp. 123–143.
17. Damaskin B. B., Petrij O. A., Tsirlina G. A. *Elektrokimiya* [Electrochemistry]. Moscow, Himiya, 2001. 624 p. (in Russian).
18. Sinyavskiy V. S., Val'kov V. D., Kalinin V. D. *Korroziya i zashchita alyuminievykh splavov* [Corrosion and protection of aluminum alloys]. Moscow, Metallurgiya, 1986. 368 p. (in Russian).
19. Semenova I. V., Florianovich G. M., Khoroshilov A. V. *Korroziya i zashchita ot korrozii* [Corrosion and corrosion protection]. Moscow, Physmatlit, 2002. 336 p. (in Russian).

Информация об авторах

Матыс Владимир Генрихович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vmatys@belstu.by

Поплавский Василий Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vpoplav@yandex.by

Information about the authors

Matys Vladimir Genrihovich – Ph. D. Chemistry, assistant professor, Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vmatys@belstu.by

Poplavsky Vasiliy Vladimirovich – Ph. D. Physics and Mathematics, assistant professor, assistant professor, Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vpoplav@belstu.by

Поступила 18.02.2015

УДК 541.49:546.763:546.562

А. Е. Соколовский

Белорусский государственный технологический университет

**ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ
В СИСТЕМЕ $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$**

Методами потенциометрического титрования и диализа изучен процесс гидролиза в системе $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. В работе использовали раствор хрома (III), полученный из нитрата хрома (III), и раствор меди (II), полученный растворением меди в азотной кислоте. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.». Исследования проведены при концентрации ионов металлов 0,01 моль/л, мольном отношении $\text{Cr}^{3+}:\text{Cu}^{2+} = 1:1$, ионной силе 0,3 моль/л (NaNO_3), температуре $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ в интервале значений pH от 1,5 до 3,6. Кривая титрования раствора $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$ характеризуется наличием одного скачка, который можно отнести к одновременной нейтрализации меди (II) и хрома (III). Скачков, отвечающих образованию каких-либо других гидроксоформ, не обнаружено. На основании данных диализа установлено присутствие полиядерных гидроксокомплексов хрома (III) при $\text{pH} > 2$ и отсутствие полиядерных гидроксокомплексов меди (II). Рассчитано распределение различных аква- и гидроксокомплексов Cr (III) и Cu (II) в зависимости от значения pH раствора в области, предшествующей выпадению гидроксидных осадков. Установлено, что ионы Cr (III) и Cu (II) не образуют гетерополиядерные гидроксокомплексы.

Ключевые слова: гидроксокомплексы, хром, медь, потенциометрия, диализ.

A. Ye. Sokolovskiy

Belorussian State Technological University

THE HYDROCOMPLEXATION IN THE SYSTEM $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

The hydrolysis processes in the system $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ have been investigated by potentiometric titration and dialysis methods. The solutions of the chromium (III) nitrates and copper (II) nitrates obtained by dissolving chromium (III) nitrate and copper in nitric acid were used in the work. The experimental data have been obtained under following conditions: metal ions concentration – 0,01 mol/l, molar ratio $\text{Cr}^{3+}:\text{Cu}^{2+} = 1:1$, ionic strength – 0,3 mol/l (NaNO_3), temperature – $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, pH-range – 1,5–3,6. The results of potentiometric titration do not allow one to establish the possibility of heteropolymeric hydroxocomplexes formation. According to the results obtained by dialysis, polynuclear complexes of chromium (III) in the system $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ are formed when the pH is 2.0. Copper (II) does not forms a polynuclear hydroxocomplexes. The distribution of different Cr (III) and Cu (II) forms upon pH value in the region before formation of hydroxides sediments has been calculated upon experimental data. It was established that Cr (III) and Cu (II) do not form heteropolymeric hydroxocomplexes.

Key words: hydroxocomplexes, chromium, copper, potentiometric, dialysis.

Введение. Системы типа $\text{Cr}^{3+} - \text{Me}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ изучены достаточно подробно с использованием методов спектрофотометрии, диализа, изолярных серий, потенциометрии и сорбции. В результате проведенных исследований установлено, что при гидролизе в растворах образуются полиядерные гидроксокомплексы [1]. Установлено образование гетероядерных гидроксокомплексов хрома (III) с ионами Fe^{3+} [1, 2], Al^{3+} [3], Sc^{3+} [4], Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и другими 3d-металлами [5–8]. Напротив, с ионами Hg^{2+} , Cd^{2+} [9] и Pb^{2+} [10] ионы Cr^{3+} при гидролизе не взаимодействуют. Целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системе $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$.

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 раствор хрома (III), полученный растворением нитрата хрома (III), и раствор меди (II), полученный растворением меди в азотной кислоте. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.».

Измерения pH проведены на иономере И-150 с термостатируемой pH-метрической ячейкой. Диализ и обработку его результатов проводили по методике [2]. Время выдерживания растворов в диализаторе составляло 7 сут.

Определение содержания хрома (III) и меди (II) в секциях диализатора и исходных растворах проводили следующим образом. Содерж-

жание хрома (III) определяли фотометрически на фотоколориметре КФК-3 в виде комплекса с ЭДТА [10], при этом ионы Cu^{2+} не влияли на светопоглощение. Определение содержания меди (II) в секциях диализатора и исходных растворах проводилось прямым комплексонометрическим титрованием в присутствии мурексида [11]. Хром (III) при этом влияния не оказывал, так как при условиях определения не вступал в реакцию с ЭДТА.

Растворы для исследований с различным мольным отношением OH^-/Me готовили из исходных растворов нитратов хрома (III) и меди (II). В исходных растворах определяли концентрации ионов металлов. На основании полученных результатов рассчитывали количество KOH , необходимое для нейтрализации свободной кислоты и установления определенного отношения OH^-/Me , и количество NaNO_3 , необходимое для поддержания постоянной ионной силы. Затем проводили смешанные расчетных количеств исходных растворов нитратов металлов, 0,2 М раствора KOH и 1 М раствора NaNO_3 . При частичной нейтрализации свободной кислоты мольное отношение $\text{OH}^-/\Sigma\text{Me}$ обозначали знаком «-»; если количество оснований превышало суммарное количество ионов 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].

Условия проведения эксперимента поддерживались следующими: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; мольное отношение $\text{Cr}^{3+}:\text{Cu}^{2+} = 1:1$; ионная сила – 0,3 моль/л (NaNO_3); температура ($25 \pm 0,1$)°C поддерживалась с помощью воздушного термостата. Определение pH растворов проводили на иономере И-150 через 7 сут после приготовления. Образование осадка при условиях эксперимента не наблюдалось.

Кривая титрования раствора $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$ (рис. 1) содержит две области. Первая область в интервале $\text{pH} = 1,0 - 2,5$ отвечает титрованию азотной кислоты. Поскольку она не представляет интереса, эта часть кривой не рассматривается.

Кривая титрования раствора $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$ характеризуется наличием одного скачка. Судя по величинам pH, скачок можно отнести к одновременной нейтрализации меди (II) и хрома (III). При титровании протекает реакция

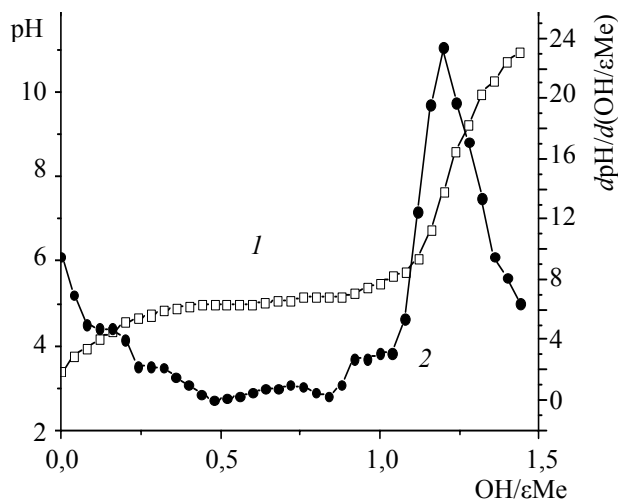


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования системы $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$:
1 – интегральная; 2 – дифференциальная

Скачков, отвечающих образованию каких-либо других форм, не обнаружено, что дает основания предполагать, что в данной системе гетерополиядерные комплексы не образуются или не определяются при потенциметрическом титровании.

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

$$d = \frac{c_{\text{ф}}}{c_{\text{р}}},$$

где $c_{\text{ф}}$ и $c_{\text{р}}$ – концентрации иона металла в фоновой и рабочей ячейках соответственно.

В системе $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при увеличении отношения $\text{OH}^-/\Sigma\text{Me}$ коэффициенты диализа меди (II) практически не изменяются и равны 1, а коэффициенты диализа хрома (III) при отношении $\text{OH}^-/\Sigma\text{Me} > -0,5$ снижаются.

Коэффициенты диализа хрома (III) и меди (II) в системе $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

$\text{OH}^-/\Sigma\text{Me}$	pH	d хрома	d меди
-1,0	1,41	1,0	1,0
-0,5	2,19	0,94	1,0
0	2,65	0,92	1,0
0,25	3,01	0,86	1,0
0,5	3,13	0,82	1,0
0,75	3,16	0,80	1,0
1,0	3,39	0,78	1,0
1,25	3,64	0,72	1,0

Это указывает на появление полиядерных гидроксокомплексов хрома (III) и отсутствие полиядерных гидроксокомплексов меди (II).

Молярные концентрации моноядерных (c_m) и полиядерных (c_n) форм рассчитывали по уравнению [3]

$$\omega_n = \frac{1-d}{1+d}$$

На основании уравнений материального баланса был проведен расчет содержания моноядерных комплексов хрома (III) и меди (II) в растворе. Для расчета использовались константы гидролиза $pK_1 = 4,0$, $pK_2 = 5,7$ для хрома (III) [13] и $pK_1 = 9,4$; $pK_2 = 9,6$ для меди (II).

Результаты расчетов приведены на рис. 2.

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 хрома (III). При увеличении отношения $OH / \Sigma Me$ происходит постепенное снижение доли аквакомплексов хрома (III). Доля полиядерных форм хрома (III) быстро увеличивается и доходит до 30%, полиядерных форм меди (II) в условиях эксперимента обнаружить не удалось.

Заключение. Таким образом, нами установлено отсутствие гетероядерного гидроксильного комплексообразования в системе $Cr^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$.

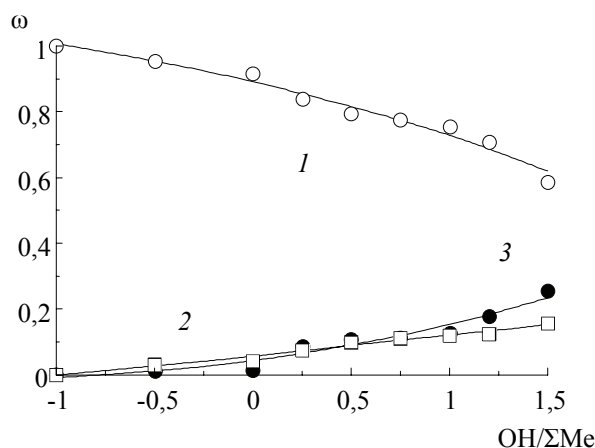


Рис. 2. Распределение комплексных форм хрома (III) в системе $Cr^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$:
1 — $Cr(H_2O)_6^{3+}$; 2 — $CrOH(H_2O)_5^{2+}$; 3 — полиядерные комплексы хрома (III)

В опубликованных нами работах было установлено, что в растворах, содержащих хром (III) и ионы таких двухзарядных металлов, как Hg^{2+} , Cd^{2+} [9] и Pb^{2+} [10], образуются только полиядерные формы хрома (III) и не наблюдается образования гетерополиядерных гидроксоформ. Полученные в настоящем исследовании данные и информация, опубликованная в [9, 10], противоречат результатам работ [5–8], что указывает на необходимость проведения дополнительных исследований систем, содержащих ион Cr^{3+} .

Литература

1. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Электронные спектры поглощения гидроксокомплексов хрома (III) // Весці Акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1992. № 1. С. 54–59.
2. Копылович 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, № 6. С. 1037–1041.
3. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе $Al(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$ // Весці Акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 4. С. 5–7.
4. Соколовская Д. М., Радион Е. В., Баев А. К. Гидроксильное комплексообразование в системе $Cr(III) - Sc(III) - NO_3^- - H_2O$ // Весці Акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 2. С. 5–9.
5. Телущенко Е. А., Баев А. К. Физико-химические параметры полиядерного гидролиза ионов Cr^{3+} и Co^{2+} // ЖНХ. 2001. Т. 46, № 6. С. 1045–1048.
6. Телущенко Е. А., Баев А. К. Образование гетероядерных гидроксокомплексов хрома (III) с двухвалентными 3d-металлами // Успехи химии и химической технологии. 1999. Вып. XIII. Ч. 3. С. 18.
7. Телущенко Е. А., Баев А. К. Кинетика образования гидроксокомплексов хрома (III) с двухвалентными 3d-металлами // XIX Всероссийское Чугаевское совещание по химии комплексных соединений: тез. докл. (Иваново, 21–25 июня 1999 г.). Иваново, 1999. С. 245.
8. Телущенко Е. А., Баев А. К. Гетероядерные гидроксокомплексы хрома (III) – цинка (II) // Материалы IV Международного симпозиума молодых ученых, аспирантов и студентов (Москва, ноябрь 2000 г.). М., 2000. С. 116–117.
9. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системах $Cr^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Cr^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. 2006. Вып. XIV. С. 10–12.

10. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидрохосокомплексообразование в системах $Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Cr^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. Вып. XV. 2007. С. 43–45.

11. Пршибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. М.: Мир, 1975. 533 с.

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

13. Давыдов Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск: Наука и техника, 1978. 223 с.

References

1. Radion E. V., Zalevskaia T. L., Baev A. K. Absortium electronic spectrum of hydroxocomplexes chromium (III). *Vesti Akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Chemical Sciences], 1992, no. 1, pp. 54–59 (in Russian).

2. Kopylovich M. H., Radion E. V., Baev A. K. Process diagram of heteronuclear hydroxocomplexes in the system $Fe(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$ и $Fe(III) - Al(III) - NO_3^- - H_2O$. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of inorganic Chemistry], 1995, vol. 40, no. 6, pp. 1037–1041 (in Russian).

3. Radion E. V., Zalevskaia T. L., Baev A. K. Heteronuclear hydroxocomplexes in the system $Al(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$. *Vesti Akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Chemical Sciences], 1994, no. 4, pp. 5–7 (in Russian).

4. Sokolovskaia D. M., Radion E. V., Baev A. K. Hydroxyl complexation in the system $Cr(III) - Sc(III) - NO_3^- - H_2O$. *Vesti Akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Chemical Sciences], 1994, no. 2, pp. 5–9 (in Russian).

5. Teluschenko E. A., Baev A. K. Physico-chemical parameters of hydrolysis of polynuclear Cr^{3+} and Co^{2+} . *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of inorganic Chemistry], 2001, vol. 46, no. 6, pp. 1045–1048 (in Russian).

6. Teluschenko E. A., Baev A. K. Education heteronuclear hydroxycomplexes chromium (III) with divalent 3d-metals. *Tezisy dokladov (Konferentsiya "Uspekhi khimii i khimicheskoy tekhnologii")* [Abstracts (Conference "The successes of chemistry and chemical engineering")], 1999, vol. 13, part 3, pp. 18 (in Russian).

7. Teluschenko E. A., Baev A. K. Kinetics of formation of hydroxo complexes of chromium (III) with divalent 3d-metals. *Tezisy docladov (XIX Vserossiyskoe Chugaevskoe soveshchaniye po khimii kompleksnykh soedineniy)* [Abstracts 19 All-Russia meeting on Chugaevskoe chemistry of complex compounds], 1999, p. 245 (in Russian).

8. Teluschenko E. A., Baev A. K. Heteronuclear hydroxocomplexes chromium (III) – zinc (II). *Materialy IV Mezhdunarodnogo simpoziuma molodykh uchyonykh, aspirantov i studentov* [Materials of the 4 International Symposium of young scientists and students], 2000, pp. 116–117 (in Russian).

9. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydroxocomplexes in the systems $Cr^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Cr^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$. *Trudy BGTU. Khimiya i tekhnologiya neorgan. v-v* [Proceedings of BSTU. Issue III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances], 2006, no. 14, pp. 10–12 (in Russian).

10. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydroxocomplexes in the systems $Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Cr^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$. *Trudy BGTU. Khimiya i tekhnologiya neorgan. v-v*. [Proceedings of BSTU. Issue III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances], 2007, no. 15, pp. 43–45 (in Russian).

11. Prshibl R. *Analiticheskie primeneniya etilendiamintetrauksusnoy kisloty i rodstvennykh soedineniy* [Analytical applications of ethylenediaminetetraacetic acid and related compounds]. Moscow, Mir Publ., 1975. 533 p.

12. Shvarcenbah H., Flashka H. *Kompleksnometricheskoe titrovaniye* [Complexometric titration]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 264 p.

13. Davidov I. P. *Sostoyaniye radionuklidov v rastvorakh* [Condition radionuclides in solution]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1978. 223 p.

Информация об авторах

Соколовский Александр Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Sokolvsky@belstu.by

Information about the authors

Sokolovskiy Alexandr Yevgenievich – Ph. D. Engineering, associate professor, associate professor, Department of Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Sokolvsky@belstu.by

Поступила 20.02.2015

УДК 666.189.3

И. М. Терещенко, О. Б. Дормешкин, А. П. Кравчук, Б. П. Жих

Белорусский государственный технологический университет

**ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ КРЕМНЕГЕЛЯ ПО ОДНОСТАДИЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Разработана одностадийная технология получения теплоизоляционных материалов на основе кремнегеля – отхода производства AlF_3 , включающая следующие основные стадии: гидротермальный синтез полисиликата, гранулирование, классификацию и вспенивание. По сравнению с известными аналогами она отличается существенно меньшей энергоемкостью, не требует сложного и дорогостоящего оборудования, позволяет варьировать гранулометрический состав вспененного продукта (от 0,5 до 30,0 мм). Определяющее влияние на стабильность качества получаемого продукта оказывают процессы деполимеризации и поликонденсации, протекающие на стадии синтеза гидросиликатов из кремнегеля в результате воздействия NaOH. Установлено, что только при условии разделения стадий деполимеризации и поликонденсации кремнегеля во времени возможно получение вспененного конечного продукта с насыпной плотностью менее 200 кг/м^3 .

Определены значения технологических параметров процесса (кремнеземистый модуль, температура суспензии, интенсивность ее перемешивания, температура вспенивания, количество и тип модифицирующих добавок) синтеза теплоизоляционных материалов. Необходимая концентрация активного растворенного кремнезема в суспензии обеспечивается при 15–30 мин интенсивного перемешивания реакционной смеси, подогретой до температуры не выше $35\text{--}40^\circ\text{C}$. Для регулирования скорости поликонденсации наиболее эффективным является введение углерода в количестве 0,2–0,3%. Быстрый переход суспензии в гель достигается при ее нагреве до $70\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение 10–15 мин. Синтезированные по предложенной технологии гели после старения и вспенивания при температуре $450\text{--}500^\circ\text{C}$ обеспечивают получение теплоизоляционных материалов, которые по своим показателям не уступают зарубежным.

Ключевые слова: пеностекло, суспензия кремнегеля, гелеобразование, вспенивание, углерод, теплопроводность, плотность насыпная, водостойкость.

I. M. Tereschenko, O. B. Dormeshkin, A. P. Kravchuk, B. P. Zhih

Belarusian State Technological University

**PRODUCING OF THERMAL INSULATING MATERIALS
ON THE BASIS OF SILICA GEL BY ONE-STAGE PROCESSING TECHNOLOGY**

The one-stage processing technique for producing of thermal insulation materials based on silica gel has been developed. Silica gel is AlF_3 , waste products including following main stages: hydrothermal synthesis polysilicate, granulation, classification and foaming. As compared with well-known analogs, it differs significantly in lower power consumption, does not require complex and expensive equipment, provides the possibility of varying boundary-granulometric composition of the foam product (0.5 to 30 mm). The main influence on the stability of the product quality is caused by the processes of depolymerization and condensation occurring on the stage of hydrosilicates synthesis from the silica gel because of NaOH addition. It was found out that a final foamed product with a bulk density less than 200 kg/m^3 can be produced only if depolymerization and polycondensation of the silica gel stages are separated at the time.

The values of process parameters (silica module, suspension temperature, the intensity of her mixing, foaming temperature, the quantity and type of modifiers) synthesis of heat-insulating materials have been defined. The required concentration of dissolved silica in the suspension is provided by its intensive mixing for 15–30 min. The temperature of the mixture should not exceed $35\text{--}40^\circ\text{C}$. The most effective technique for the speed polycondensation control is to additive a carbon. Its amount should not be more than 0.2–0.3%. Fast transition gel suspension is achieved when it is heated to $70\text{--}80^\circ\text{C}$ for 10–15 min. After aging and foaming of gels at a temperature of $450\text{--}500^\circ\text{C}$ the proposed processing technique allows one to produce the thermal insulation materials possessing the characteristics which are not inferior to those of the foreign ones.

Key words: foamed glass, suspension of silica gel, gelation, foaming, carbon, thermal conductivity, density bulk, water resistance.

Введение. Сочетание высокого уровня теплоизоляционных характеристик с долговечностью и экологической чистотой поставило пеностекло на длительный период вне конкуренции с другими подобными материа-

лами (органическими и неорганическими). Тем не менее пеностекло, производимое по порошковой технологии, не стало материалом широкого применения из-за следующих факторов:

- использования специально синтезируемого гранулята либо сортированного стеклобоя;
- тонкого помола шихты (энергозатраты до $110 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$);
- термообработки шихты и отжига, которые являются весьма затратными операциями (расход энергии до $600 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$).

Менее затратной показала себя технология гранулированного пеностекла, хотя и здесь имеются ограничения по применению, в первую очередь по паронепроницаемости и присутствию в структуре сероводорода. Получают его из тонкомолотой смеси стеклобоя и газообразователя путем гранулирования и последующего вспенивания. В этом случае технологический процесс существенно упрощается в сравнении с плитным: энергозатраты на термообработку продуктов составляют $240\text{--}270 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$, снижены требования к составу сырья и используемому оборудованию. И хотя по теплотехническим свойствам оно несколько уступает блочному, но обладая существенно меньшей ценой, пользуется определенным спросом при производстве легких бетонов, тепло- и звукоизолирующих засыпок. Крупным недостатком данного продукта все же является использование стекла, на получение которого затрачиваются большие средства.

В этой связи в разное время предпринимались попытки получения теплоизоляторов, аналогичных пеностеклу по свойствам, но на базе других видов сырья. Например, получены материалы с ячеистой структурой на основе различных природных силикатов: пластичных глин, перлита, цеолитовых туфов, трепела и диатомита [1–3]. Получаемые изделия имеют широкий диапазон кажущейся плотности и теплопроводности. Общим же для них является метод формирования ячеистой структуры за счет газовыделения в силикатной матрице, доведенной до пиропластического состояния. В подобных материалах помимо стекло- и газовой фаз может присутствовать и значительная доля кристаллической составляющей. Поскольку стекло в данном случае не является исходным сырьем, логичнее называть подобные материалы не пеностеклом, а материалом горячего вспенивания. Такой подход позволяет не только выделить существующие близкие по сути технологии в отдельную группу, но и создает предпосылки для синтеза функционально новых материалов.

В настоящее время можно утверждать, что синтез вспененного материала из предварительно полученного стекла иррационален, поскольку предполагает двойную термообработку. Известно, что в период варки стекла удаляется большой объем газовой фазы, затем расплав

охлаждают, диспергируют, в полученный порошок вводят газообразователи и вновь нагревают. В то же время известно, что силикато- и стеклообразование можно реализовать при температурах менее 800°C , что существенно ниже, чем температура варки стекла ($1450\text{--}1500^\circ\text{C}$). А это как раз температурная зона синтеза пеностекла. Таким образом, существует техническая возможность совмещения двух различных процессов: синтеза стекла и формирования его ячеистой структуры в одну стадию, т. е. перехода к технологии одностадийного синтеза пеностеклянных материалов. Зарубежный и собственный опыт показывает, что при одностадийной технологии получения пеностекла температура синтеза может быть существенно ниже ($200\text{--}600^\circ\text{C}$), что является резервом экономии.

Важно, что в этом случае расширяется сырьевая база, в производство вовлекается целый ряд местных силикатных пород с высокой дисперсностью как природного (глины, опоки, трепела, диатомиты и др.), так и техногенного происхождения (отходы горнообогательных предприятий, металлургические шлаки и др.). Фактически использование дешевого силикатного сырья в процессе одностадийного синтеза вспененного материала становится основополагающей тенденцией на ближайшее время.

Предлагаемый подход позволяет не только существенно снизить энергозатраты, но и упростить технологический процесс, уменьшая количество его стадий. Известно, что помол стекла является весьма затратной операцией: помимо высоких удельных энергозатрат ($95\text{--}110 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$), следует считаться с высоким абразивным износом и энергонапряженностью оборудования, поскольку качество получаемого пеноматериала в первую очередь зависит от дисперсности шихты. Отсюда следует один из важнейших технологических принципов новой технологии: минимальной плотностью будут обладать те пеноматериалы, исходные компоненты которых имеют размеры, близкие к молекулярным, т. е. порошки вообще не следует готовить, а синтез следует осуществлять из растворов или гелей. В этом случае возможным становится получение толщины стенок ячеек в материале менее 1 мкм и, соответственно, насыпной плотности около $70\text{--}80 \text{ кг}/\text{м}^3$. При использовании же порошковой технологии естественным решением является отказ от помола и использование природного дисперсного сырья.

Основная часть. Целью настоящей работы является изучение возможности получения вспененных теплоизоляционных материалов, обладающих свойствами пеностекла, путем низкотемпературного синтеза из гидрогелей

силикатов, получаемых предварительно из кремнегеля – отхода производства AlF_3 .

В основу метода получения указанных материалов положен процесс выщелачивания аморфного кремнезема из исходного сырья едким натром. Данный метод ранее использовался для получения жидкого стекла, однако широкого распространения не получил из-за образования нерастворимого осадка и сложности его отделения [3].

В данном же случае его использование видится чрезвычайно эффективным ввиду следующих положений:

- искомый материал получают путем вспенивания не механической смеси компонентов, а синтезируемого химического продукта (гидрогеля), содержащего в своем составе все необходимые ингредиенты как для стеклообразования, так и для газовой выделения;

- термический синтез стекла из гидросиликатов осуществляется одновременно с его вспениванием (одностадийный процесс);

- вспенивание материала происходит при переходе его в пиропластическое состояние парами воды, выделяющейся при термообработке.

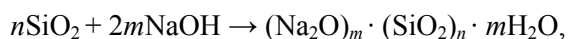
Следует заметить, что данная технология базируется на хорошо проработанных промышленностью операциях, не требует сложного дорогостоящего оборудования, больших затрат топлива и электроэнергии. К ее достоинствам следует отнести:

- низкую температуру вспенивания (в пределах 400–600°C);

- вариабельность грансостава конечного продукта (от 0,5 до 30,0 мм) при возможности его узкого фракционирования;

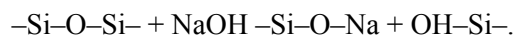
- возможность преодоления общего недостатка известных пеноматериалов: низкой химической стойкости к воде, особенно горячей.

Низкие показатели плотности достигаются вспениванием предварительно полученного в ходе гидротермального синтеза полисиликата натрия, поскольку в качестве реагента, активно взаимодействующего с аморфным SiO_2 с образованием стеклообразного продукта, выбран гидроксид натрия. Полисиликаты образуются по обобщенной схеме:

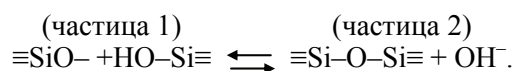


в виде гидрогеля, включающего связанную (силанольную и межмолекулярную) и свободную воду. В этом случае газообразователем при вспенивании являются пары воды. Отличительной особенностью процесса является протекание газообразования равномерно по всему объему геля с формированием мелкопористой структуры. Следует отметить, что практически одновременно с реакцией силика-

тообразования протекают процессы поликонденсации и коагуляции, результатом чего является повышение вязкости суспензий с потерей пластичности и переходом в хрупкое состояние. На последующих стадиях хрупкая масса подвергается гранулированию, классификации и вспениванию. Именно со стадией синтеза гидросиликатов была связана нестабильность качества вспененного продукта, наблюдающаяся на начальных стадиях исследований. Замечено, что раннее схватывание гидрогеля приводит к повышенной плотности, а иногда и к отсутствию вспенивания конечного продукта. Проведенными экспериментами установлено, что при введении $NaOH$ в суспензию кремнегеля наблюдается процесс растворения кремнезема, который следует рассматривать с позиции реакции гидролитического разрыва силикатных связей в поверхностных слоях частиц:



Данный процесс сопровождается разрыхлением и диспергированием частиц кремнезема, формированием двойного электрического слоя (со стороны твердой фазы), гидратацией поверхности. В процессе деполимеризации в зоне реакции происходит локальное снижение pH суспензии до значений, близких к 9,5, параллельно с увеличением содержания активных форм растворенного кремнезема. Снижение концентрации ионов OH^- наблюдается весьма кратковременно (1–2 мин после введения $NaOH$), а далее pH начинает возрастать одновременно с вязкостью суспензии. Суспензия быстро загустевает, а затем твердеет, что связано с быстро нарастающими процессами, приводящими к коагуляции. Получаемый продукт имеет неоднородное зернистое строение и не вспенивается при термообработке. Процесс коагуляции кремнеземистой суспензии может вызываться взаимодействием между частицами SiO_2 по схеме



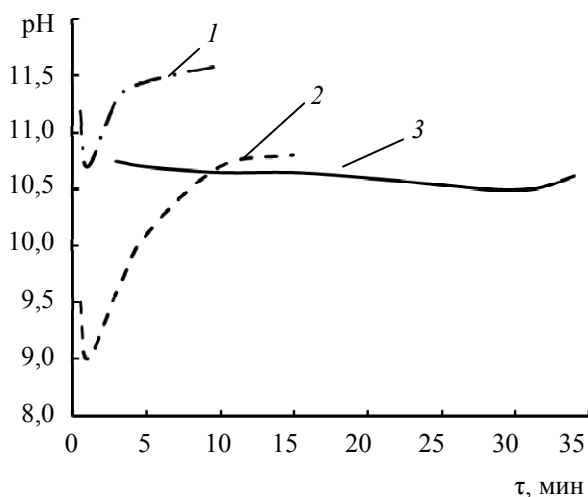
В ходе эксперимента показано, что вспененный конечный продукт с насыпной плотностью менее 200 кг/м³ получается только при условии разделения стадий деполимеризации и поликонденсации во времени, т. е. в системе должно образоваться достаточно большое количество активного растворенного SiO_2 до начала быстрой коагуляции.

Поэтому основной задачей, решаемой при синтезе гидросиликатов, являлось определение условий, обеспечивающих достаточно полное протекание первой стадии.

В качестве влияющих факторов изучены: температура системы; интенсивность перемешивания; введение добавок, регулирующих процесс схватывания суспензии.

Установлено, что повышение температуры (до 90°C) всегда приводит к увеличению скорости поликонденсации при вариациях кремнеземистого модуля от 4,0 до 5,2 и содержания твердой фазы в суспензии от 42 до 53%. В итоге получаемый гель слабо вспенивается и имеет высокую плотность ($\rho > 400 \text{ кг/м}^3$). Таким образом, нагрев суспензии на начальных стадиях нецелесообразен.

Влияние перемешивания на динамику процессов, протекающих при синтезе полисиликатов, демонстрируется на рисунке.



Влияние режима перемешивания на pH суспензии:

- 1 – перемешивание в течение 3 мин после введения NaOH, далее без перемешивания; 2 – перемешивание 15 мин после начала синтеза, далее без перемешивания; 3 – непрерывное перемешивание в ходе синтеза

Как следует из представленных данных, интенсивное и непрерывное перемешивание в ходе синтеза позволяет получать суспензии, сохра-

няющие подвижность в течение 35–40 мин с начала синтеза, в то время как его отсутствие либо малая интенсивность приводят к быстрой коагуляции, сопровождаемой ростом концентрации ионов OH. Вспененный продукт, полученный по режиму 3, имел $\rho_{\text{нас}} = 148 \text{ кг/м}^3$, а другие смеси не вспенились.

На основе проведенных исследований разработан оптимальный режим синтеза полисиликатов, включающий 15–30 мин интенсивного перемешивания реакционной смеси, подогретой до температуры не выше 35–40°C. Таким образом, обеспечивается достаточная концентрация активного растворенного кремнезема в суспензии. Последующий нагрев до 70–80°C в течение 10–15 мин приводит к быстрому переходу суспензии в гель.

Что касается добавок, то наиболее эффективным оказалось введение в исходную суспензию графита с удельной поверхностью в количестве 0,2–0,3%. Снижение скорости поликонденсации в этом случае следует объяснить стерическими причинами. Твердеющий продукт синтеза, включающий углерод, отличался высокой эластичностью и прекрасно вспенивался.

Полученные по предложенной технологии гели после старения и вспенивания при температуре 450–500°C позволяют получать материалы с описанными в таблице характеристиками. Сравнение характеристик синтезированных материалов с известными промышленными аналогами «Poraver» (Германия) и «Пеностек» (Россия) показывает перспективность организации промышленного производства вспененных материалов на основе кремнегеля.

Заключение. Таким образом, на основе техногенного продукта, длительное время не находившего применения, получены гранулированные теплоизоляционные материалы по одностадийной технологии, обеспечивающей существенное снижение энергозатрат.

Синтезированные материалы могут найти широкое применение в строительстве.

Сравнительные характеристики синтезированных по одностадийной технологии материалов на основе кремнегеля и известных аналогов

Характеристики вспененных материалов	Кремнегель		«Poraver» (Германия)	«Пеностек» (РФ)
	фракция (4–8 мм)	фракция (1–2 мм)		
Плотность насыпная, кг/м^3	80–120	210–320	270	230
Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт/(м} \cdot \text{К)}$	0,045–0,055	0,07–0,08	0,07	0,07
Водопоглощение, %	20–25	1,5	5–7	18
Прочность на раздавливание, МПа	0,5–1,4	3,2	1,1	1,6

Литература

1. Демидович Б. К. Пеностекло. М.: Гизлегпром, 1957. 235 с.
2. Малявский Н. И. Щелочносиликатные утеплители. Свойства и химические основы производства // Журнал Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 2003. Т. XLVII. № 4. С. 39–45.
3. Эйне И. А., Хвастухин Ю. И. Кремнезит – новый энерго- и ресурсосберегающий строительный материал // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2000. № 5. С. 13–18.

References

1. Demidovich B. K. *Penosteklo* [Foamglass]. Moscow, Gizlegprom, 1957. 235 p.
2. Malyavskiy N. I. Alkali silicate insulation. Properties and chemical production bases. *Zhurnal Ros. khim. ob-va im. D. I. Mendeleeva* [Journal of Russian chemical society], 2003, vol. 47, no. 4, pp. 39–45 (in Russian).
3. Eyne I. A., Khvastukhin Yu. I. Kremnesit – new energy- and resource-saving building material. *Ekotekhnologii i resursosberezhenie* [Ecotechnology and resource-saving], 2000, no. 5, pp. 13–18 (in Russian).

Информация об авторах

Терещенко Игорь Михайлович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tereschenko@belstu.by

Дормешкин Олег Борисович – доктор технических наук, проректор по научной работе. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Кравчук Александр Петрович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kravchuk@belstu.by

Жих Божена Петровна – магистрант кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bozhena@belstu.by

Information about the authors

Tereschenko Igor Mikhaylovich – Ph. D. Engineering, associate professor, Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tereschenko@belstu.by

Dormeshkin Oleg Borisovich – D. Sc. of Engineering, vise-rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Kravchuk Aliaxander Petrovich – Ph. D. Engineering, senior lecturer, Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kravchuk@belstu.by

Zhih Bozhena Petrovna – undergraduate student, Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bozhena@belstu.by

Поступила 20.02.2015

УДК 541.1 + 621.785.36 + 621.78.011

Е. К. Юхно, Л. А. Башкиров

Белорусский государственный технологический университет

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
НА ОСНОВЕ ИНДАТА ЛАНТАНА LaInO_3 , ЛЕГИРОВАННОГО
ИОНАМИ Nd^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+}**

Твердофазным методом получены образцы твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,007$; $0,02$; $0,05$); $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{In}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($M - \text{Cr}^{3+}$, Mn^{3+} ; $y = 0,005$), $\text{LaIn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($M - \text{Cr}^{3+}$, Mn^{3+} ; $y = 0,01$), исследованы их кристаллическая структура, ИК-спектры поглощения, тепловое расширение; проведен комплексный термический анализ. Установлено, что все полученные образцы были однофазными и имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита. Обнаружено, что параметры кристаллической решетки исследованных твердых растворов изменяются незначительно из-за малого содержания легирующих ионов. На ИК-спектрах твердых растворов присутствуют полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей $\text{La}(\text{Nd})\text{-O}$ и $\text{In}(\text{Cr}, \text{Mn})\text{-O}$, частоты полос поглощения которых и их интенсивности для полученных твердых растворов практически не изменяются. На температурных зависимостях относительного удлинения отсутствуют аномалии, обусловленные фазовыми переходами. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии не обнаружено никаких тепловых эффектов. Общая потеря массы в интервале температур $300\text{--}1265\text{ K}$ не превышает $0,14\text{ мас. \%}$. Полученные результаты показывают, что твердые растворы на основе индата лантана LaInO_3 , легированного ионами Nd^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , являются термостабильными и имеют коэффициент среднего линейного теплового расширения, не превышающий величину $(8,3\text{--}8,4) \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$.

Ключевые слова: твердофазный метод получения, твердый раствор, индат лантана, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, тепловое расширение, комплексный термический анализ.

Ye. K. Yukhno, L. A. Bashkirov

Belarusian State Technological University

**PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS
BASED ON LANTHANUM INDATE DOPED BY Nd^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} IONS**

$\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,007$; $0,02$; $0,05$); $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{In}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($M - \text{Cr}^{3+}$, Mn^{3+} ; $y = 0,005$), $\text{LaIn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($M - \text{Cr}^{3+}$, Mn^{3+} ; $y = 0,01$) solid solutions were obtained by solid-phase route. Their crystal structure, FT-IR spectra, thermal expansion were investigated. Additionally for named solid solutions complex thermal analysis was carried out. It was found that all samples were single-phased and had the structure of orthorhombically distorted perovskite and the lattice parameters vary slightly due to the small content of doping ions. There were absorption bands of $\text{La}(\text{Nd})\text{-O}$ and $\text{In}(\text{Cr}, \text{Mn})\text{-O}$ stretching vibrations on the FT-IR spectra. The frequencies and intensities of the absorption bands were similar for obtained solid solutions. There were no anomalies caused by phase transitions at temperature dependences of elongation. The curves obtained by differential scanning calorimetry had no thermal effects. Total weight loss in the temperature range of $300\text{--}1265\text{ K}$ did not exceed $0,14\text{ mas. \%}$. These results indicate that the solid solutions based on LaInO_3 are thermally stable and have a linear coefficient of thermal expansion no greater than $(8,3\text{--}8,4) \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$.

Key words: solid-phase method, lanthanum indate, X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy, thermal expansion, complex thermal analysis.

Введение. Люминофоры на основе LaInO_3 , легированного ионами редкоземельных элементов, являются перспективными для использования в FED-дисплеях (дисплеях с автоэлектронной эмиссией), а также для создания светодиодов белого света [1–2]. В работе [3] были изучены физико-химические свойства твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ с содержанием иона Nd^{3+} более 10 мол. \% . При приготовлении фотолюминофоров на основе индата

или галлата лантана в их кристаллическую решетку вводят ионы редкоземельных элементов (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}) в количестве, не превышающем 5 мол. \% . Однако магнитные свойства, а также их ИК-спектры, тепловое расширение и термическая стабильность исследованы недостаточно.

Цель настоящей работы – исследовать влияние легирования индата лантана LaInO_3 ионами Nd^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} в количестве, не превы-

шающем 5 мол. %, на кристаллическую структуру, ИК-спектры поглощения, тепловое расширение и термическую стабильность.

Основная часть. Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,007; 0,02; 0,05$); $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{In}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_3$; $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{In}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{O}_3$; $\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$; $\text{LaIn}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$ получали твердофазным методом из оксидов лантана (La_2O_3), индия (In_2O_3), неодима (Nd_2O_3), марганца (Mn_2O_3) и хрома (Cr_2O_3). Все реактивы имели квалификацию «х. ч.». Оксиды лантана и неодима были предварительно прокалены в течение 1 ч на воздухе при температуре 1273 К.

Порошки оксидов, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола (материал стакана и мелющих шаров – ZrO_2). Полученную шихту (с добавлением этанола) прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые сушили на воздухе при комнатной температуре, а затем обжигали при 1523 К на воздухе в течение 6 ч. Для того чтобы избежать возможного (при синтезе и спекании) взаимодействия таблеток с материалом подложки (Al_2O_3), образцы отделяли от подложки тонким буферным слоем шихты того же состава, что и сами таблетки. Охлаждение образцов от температур спекания до комнатной температуры протекало медленно, вместе с остывающей печью (скорость охлаждения составляла 2–5 К · мин⁻¹). После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали с добавлением небольшого количества этанола в бруски длиной 30 мм и сечением 5×5 мм², которые обжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 6 ч на подложках из оксида алюминия.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED фирмы Bruker с использованием CuK_α -излучения при комнатной температуре в диапазоне углов $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ (шаг по углу $2\theta = 0,03^\circ$, выдержка в каждой точке – 3 с). Для идентификации полученных твердых растворов использовали сведения картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDC). Параметры кристаллической структуры (a , b , c и объем элементарной ячейки V) полученных твердых растворов на основе индата лантана LaInO_3 были определены при помощи рентгеноструктурного табличного процессора (RTP) с использованием значений межплоскостных расстояний и индексов Миллера для 12–15 рефлексов. Погрешность в определении параметров элементарных ячеек не превышала $\pm 0,001 \text{ \AA}$.

Инфракрасные спектры синтезированных твердых растворов в интервале волновых чисел

250–900 см⁻¹ записывали в таблетированных с KBr смесях на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET. Масса навески исследуемого твердого раствора на основе индата лантана составляла ≈ 1 мг – около 0,1% от массы KBr. Погрешность определения частот колебаний не превышала $\pm 2 \text{ см}^{-1}$.

Термическое расширение керамических образцов твердых растворов на основе индата лантана исследовали в интервале температур 350–850 К при помощи кварцевого dilatометра с вертикальным расположением кварцевого толкателя с индикатором микронным ИГМ (рычажно-зубчатая многооборотная головка с ценой деления 0,001 мм в динамическом режиме со скоростью нагревания/охлаждения 3–5 К · мин⁻¹). Нагрев и охлаждение осуществляли на воздухе в печи электросопротивления. Образцы представляли собой прямоугольные параллелепипеды размером 5×5×30 мм. Погрешность определения относительного удлинения образцов не превышала 0,1%. Значения среднего линейного коэффициента термического расширения (α) образцов рассчитывали при помощи метода наименьших квадратов. Погрешность в определении α составляла 1–5% для различных образцов и температурных интервалов.

Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализа (ТГ, ДТГ) снимали на дериватографе TGA/DSC1/1600 фирмы METTLER TOLEDO Instruments (Швейцария). Изменения проводились в статической воздушной атмосфере в интервале температур 300–1265 К с использованием в качестве эталона Al_2O_3 при линейном режиме нагрева образцов со скоростью 10°/мин, масса порошкообразной навески составляла 65 мг.

Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) показал, что полученные образцы индатов являются однофазными и имеют кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита. В связи с тем что литературные данные по индексам Миллера плоскостей (hkl) элементарной ячейки LaInO_3 противоречивы, для определения (hkl) рентгеновских рефлексов были использованы данные для индата неодима NdInO_3 [4], так как в работе [3] установлено, что в системе $\text{LaInO}_3 - \text{NdInO}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,9$) с кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита типа GdFeO_3 ($a < c / \sqrt{2} < b$) [5].

Ввиду того что ионы Nd^{3+} на 0,05 Å меньше ионного радиуса La^{3+} , то, как установлено в работе [3], увеличение содержания ионов Nd^{3+}

в твердом растворе $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ от $x = 0,1$ до $0,9$ приводит к уменьшению параметра a элементарной ячейки на $0,078 \text{ \AA}$, параметра b – на $0,028 \text{ \AA}$, параметра c – на $0,073 \text{ \AA}$. Отсюда следует, что увеличение степени замещения x ионов La^{3+} в LaInO_3 ионами Nd^{3+} на величину $0,1$ приводит к уменьшению, например, параметра a элементарной ячейки орторомбической структуры перовскита приблизительно на $0,0097 \text{ \AA}$, а увеличение степени замещения x на $0,01$ приводит к уменьшению параметра a приблизительно на $0,001 \text{ \AA}$.

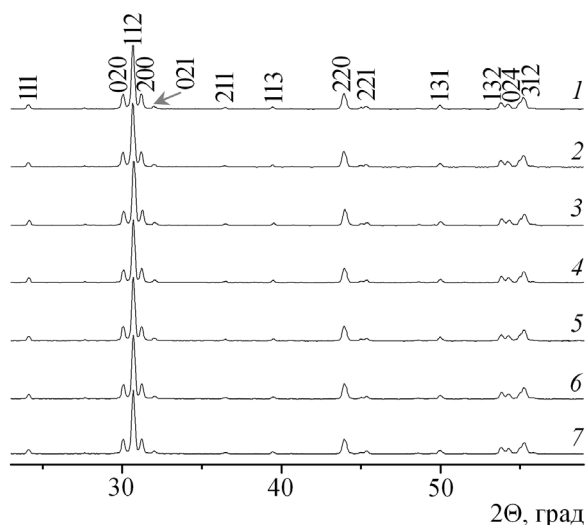


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов:

- 1 – $\text{La}_{0,993}\text{Nd}_{0,007}\text{InO}_3$; 2 – $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$;
 3 – $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{InO}_3$; 4 – $\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$;
 5 – $\text{LaIn}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$; 6 – $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{In}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_3$;
 7 – $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{In}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{O}_3$

В настоящей работе установлено (таблица), что увеличение степени замещения x ионов La^{3+} ионами Nd^{3+} в LaInO_3 от $x = 0,007$ до $0,050$ приводит к уменьшению параметров a , b , c элементарной ячейки орторомбически искаженного перовскита на $0,008$, $0,006$ и $0,006 \text{ \AA}$ соответственно. Это хорошо согласуется с данными, полученными в работе [3]. При этом объем элементарной ячейки полученных индатов уменьшается от $280,2 \text{ \AA}^3$ для $\text{La}_{0,993}\text{Nd}_{0,007}\text{InO}_3$ до $279,3 \text{ \AA}^3$ для $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{InO}_3$.

Ионы Cr^{3+} и Mn^{3+} в твердом растворе замещают ионы In^{3+} в соответствующей подрешетке LaInO_3 , а так как их концентрация незначительная, то, несмотря на сравнительно большую разницу ионных радиусов (разница ионных радиусов индия и хрома составляет $0,28 \text{ \AA}$, а индия и марганца – $0,22 \text{ \AA}$), параметры кристаллической решетки при введении в нее ионов Cr^{3+} или Mn^{3+} также изменяются незначительно (таблица).

Абсолютные значения степени орторомбического искажения ε ($\varepsilon = (b - a) / a$) для полученных твердых растворов индатов изменяются незначительно. Знак степени орторомбического искажения остается постоянным, что согласуется с данными для системы твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), изученной в работе [3].

Сравнение ИК-спектров всех полученных твердых растворов (рис. 2) показывает, что в исследуемом интервале волновых чисел $250\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ они отличаются незначительно. На ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей $\text{In}(\text{Cr}, \text{Mn})\text{--O}$ ($543\text{--}550$, $490\text{--}494 \text{ см}^{-1}$) и $\text{La}(\text{Nd})\text{--O}$ ($389\text{--}400$, $348\text{--}353 \text{ см}^{-1}$) [6].

Частоты полос поглощения всех полученных твердых растворов на основе индата лантана хорошо согласуются с данными, полученными для LaInO_3 в работе [3]. Например, установлено, что при увеличении содержания в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ионов Nd^{3+} от $x = 0,007$ до $0,050$ частоты и интенсивности полос поглощения связи $\text{In}\text{--O}$ уменьшаются от 548 до 543 см^{-1} .

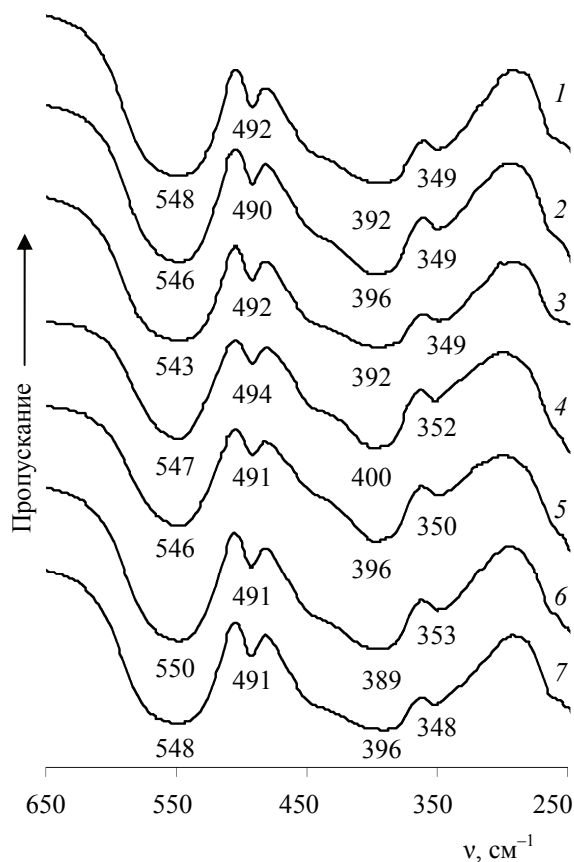


Рис. 2. ИК-спектры поглощения твердых растворов:

- 1 – $\text{La}_{0,993}\text{Nd}_{0,007}\text{InO}_3$; 2 – $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$;
 3 – $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{InO}_3$; 4 – $\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$;
 5 – $\text{LaIn}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$; 6 – $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{In}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_3$;
 7 – $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{In}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{O}_3$

Параметры a , b , c и объем V элементарной ячейки, степень орторомбического искажения ε и рентгеноструктурная плотность $\rho_{\text{рент}}$ для твердых растворов на основе LaInO_3

Состав	Параметры кристаллической решетки					$\rho_{\text{рент}}$, г/см ³	$c/\sqrt{2}$, Å
	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	$\varepsilon = (b - a) / a$		
$\text{La}_{0,993}\text{Nd}_{0,007}\text{InO}_3$	5,732	5,943	8,226	280,2	0,0368	7,16	5,817
$\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$	5,736	5,944	8,229	280,6	0,0363	7,15	5,819
$\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{InO}_3$	5,724	5,937	8,220	279,3	0,0372	7,18	5,812
$\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$	5,725	5,937	8,225	279,5	0,0370	7,16	5,816
$\text{LaIn}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$	5,724	5,938	8,225	279,6	0,0374	7,16	5,816
$\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{In}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_3$	5,726	5,941	8,225	279,8	0,0375	7,16	5,816
$\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{In}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{O}_3$	5,727	5,943	8,221	279,8	0,0376	7,16	5,813
LaInO_3 [3]	5,712	5,933	8,220	278,5	0,0387	7,20	5,812
NdInO_3 [3]	5,631	5,897	8,133	270,1	0,0472	7,55	5,751

Изменение частот полос поглощения связей $\text{La}(\text{Nd})\text{—O}$ находится в пределах погрешности метода измерения ($\pm 2 \text{ см}^{-1}$).

При введении в твердый раствор $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{InO}_3$ дополнительно 0,5 мол. % ионов Cr^{3+} или Mn^{3+} частоты полос поглощения валентных колебаний связи $\text{In}(\text{Cr}, \text{Mn})\text{—O}$ увеличиваются от 543 до 550 и 548 см^{-1} соответственно. Изменение частот полос поглощения связей $\text{La}(\text{Nd})\text{—O}$ не очень сильно отличается от точности их измерения.

При введении в LaInO_3 1 мол. % ионов Cr^{3+} или Mn^{3+} ИК-спектры поглощения образующихся твердых растворов практически не отличаются от спектров LaInO_3 [3].

Полученные dilatометрическим методом температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l / l_0$ керамических образцов на основе индата лантана, легированного ионами Nd^{3+} (рис. 3), показывают, что в интервале температур 350–850 К относительное удлинение $\Delta l / l_0$ при повышении температуры увеличивается практически линейно. Это указывает на отсутствие в исследованных твердых растворах на основе индата лантана каких-либо фазовых переходов в указанном интервале температур.

По полученным температурным зависимостям относительного удлинения керамических образцов исследованных твердых растворов с использованием метода наименьших квадратов рассчитаны средние значения коэффициентов линейного теплового расширения α этих образцов. Установлено, что из-за незначительного содержания ионов Nd^{3+} в исследованных твердых растворах на основе индата лантана LaInO_3 их коэффициенты линейного теплового расширения практически одинаковы и имеют значения $(8,3\text{--}8,4) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, что хорошо согласуется с полученной в работе [3] величиной $8,65 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ для твердого раствора $\text{La}_{0,7}\text{Nd}_{0,3}\text{InO}_3$.

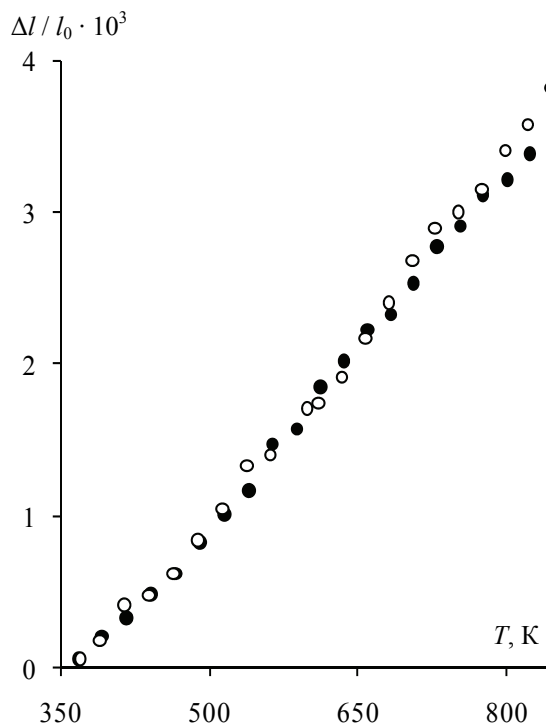


Рис. 3. Температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l / l_0$ твердых растворов: 1 – $\text{La}_{0,993}\text{Nd}_{0,007}\text{InO}_3$; 2 – $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$

На кривых ДСК (рис. 4) для исследованных твердых растворов на основе индата лантана ($\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{In}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_3$) отсутствуют тепловые эффекты, что подтверждает отсутствие протекания в рассмотренных образцах в исследованном интервале температур каких-либо фазовых переходов. На кривых ТГ наблюдается незначительная потеря массы с отклонением от линейной зависимости, указывающим на увеличение скорости потери массы, максимум величины которой (минимум на кривой ДТГ) достигается при определенной температуре T_1 .

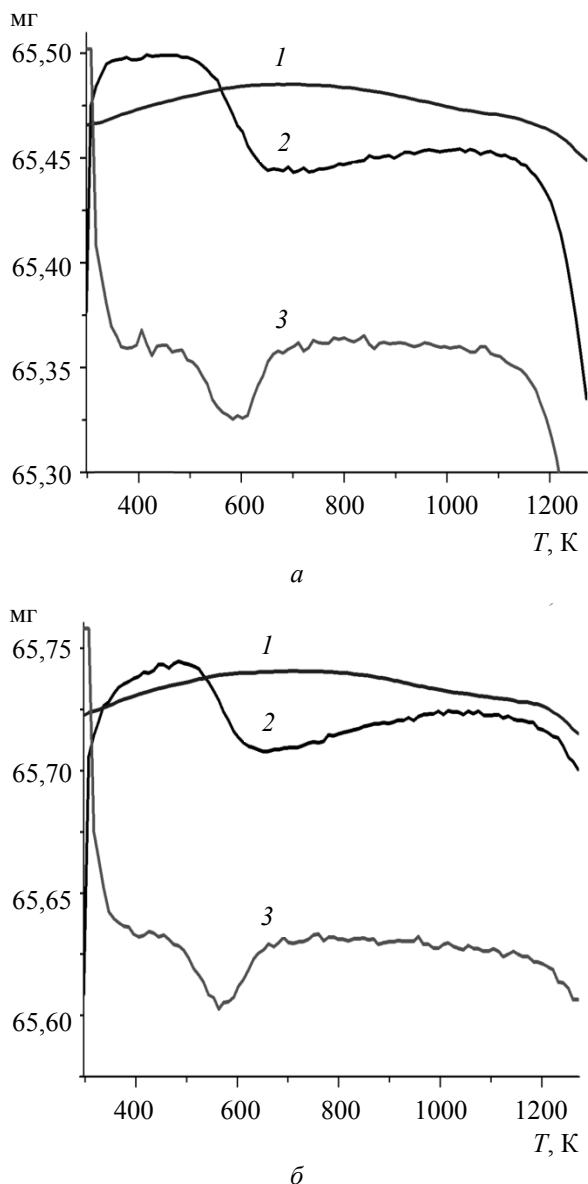


Рис. 4. Кривые ДСК (1), ТГ (2), ДТГ (3) для твердых растворов $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{InO}_3$ (а), $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{In}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_3$ (б)

Общая потеря массы в интервале температур 300–1265 К для всех исследованных образцов составляет не более 0,14 мас. %. При этом

для всех твердых растворов в интервалах температур 300–490 и 60–1060 К наблюдается небольшое увеличение массы (не более 0,1%). Вероятно, природа этих незначительных колебаний массы для твердых растворов $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{InO}_3$ и $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{In}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_3$ одинакова, но в настоящей работе не установлена.

Заключение. В работе твердофазным методом из соответствующих оксидов получены твердые растворы на основе индата лантана LaInO_3 , легированного ионами Nd^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , с содержанием легирующих ионов менее 5 мол. %. Для полученных образцов твердых растворов изучены кристаллическая структура, ИК-спектры, термическое расширение; установлено влияние природы и количества легирующих компонентов на параметры кристаллической решетки, частоты полос поглощения, средний линейный коэффициент термического расширения; проведен комплексный дифференциальный термический анализ.

Установлено, что образцы индатов являются однофазными и имеют кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита типа GdFeO_3 ($a < c / \sqrt{2} < b$). Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ при увеличении содержания ионов Nd^{3+} от $x = 0,007$ до 0,050 изменяются незначительно. Добавление в твердый раствор $\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{InO}_3$ дополнительно 0,5 мол. % ионов Cr^{3+} или Mn^{3+} не оказывает значительного влияния на параметры a , b и c . На ИК-спектрах валентные колебания связей $\text{In}(\text{Cr}, \text{Mn})\text{—O}$ и $\text{La}(\text{Nd})\text{—O}$ для разных составов изменяются незначительно. Установленная термическая стабильность твердых растворов на основе индата лантана LaInO_3 и отсутствие в них в интервале температур 350–850 К фазовых переходов первого рода свидетельствует о перспективности их практического применения в широком интервале рабочих температур.

Литература

1. Liu X., Lin J. Synthesis and luminescent properties of LaInO_3 : RE^{3+} (RE = Sm, Pr and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays // *Solid State Sci.* 2009. Vol. 11. Pp. 2030–2036.
2. Bünzli J.-C. G. [et. al]. New opportunities for lanthanide luminescence // *J. Rare Earth.* 2007. Vol. 25, iss. 5. Pp. 257–274.
3. Петров Г. С., Башкиров Л. А., Лубинский Н. Н. [и др.]. Физико-химические свойства индатов неодима, лантана // *Труды БГТУ, Сер. III, Химия и технология неорган. в-в.* Вып. XVIII. 2010. С. 103–107.
4. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standart: Card no. 00-025-1104.
5. Гуденаф Д. Б. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1966. 328 с.
6. Поротников Н. В. [и др.]. Колебательные спектры двойных окислов индия и РЗЭ // *Журнал неорганической химии*, 1980. Т. 25, № 12. С. 3224–3228.

References

1. Liu X., Lin J. Synthesis and luminescent properties of $\text{LaInO}_3: \text{RE}^{3+}$ (RE = Sm, Pr and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays. *Solid State Sci*, 2009, vol. 11, pp. 2030–2036.
2. Bünzil J.-C. G. [et. al]. New opportunities for lanthanide luminescence. *J. Rare Earth*, 2007, vol. 25, iss. 5, pp. 257–274.
3. Petrov G. S., Bashkirov L. A., Lubinskiy N. N. [et al.]. Physical and chemical properties of neodymium, lanthanum indates. *Trudy BGTU. Ser. III. Khimiya i tekhnologiya neorgan. v-v* [Proceedings of BSTU, Series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances], 2010, no. 18, pp. 103–107 (in Russian).
4. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standart: Card no 00-025-1104.
5. Gudenaf D. B. *Magnetizm i khimicheskaya svyaz'* [Magnetism and the chemical bond]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1966. 328 p.
6. Porotnikov N. V. [et al.]. Vibrational spectra of binary indium and rare earth oxides. *Zhournal neorganicheskoy himii* [Inorganic chemistry journal], 1980, no. 25, pp. 3224–3228 (in Russian).

Информация об авторах

Юшно Елена Казимировна – аспирант кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Palma-2010@yandex.by

Башкиров Леонид Андреевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Bashkirov@belstu.by

Information about the authors

Yukhno Yelena Kazimirovna – graduate student, Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Palma-2010@yandex.by

Bashkirov Leonid Andreevich – D. Sc. Chemistry, professor, professor, Department of Physical and Colloidal Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Bashkirov@belstu.by

Поступила 23.02.2015

УДК 628.162

В. И. Романовский¹, В. В. Лихавицкий¹, М. В. Рымовская¹, А. Д. Гуринович²¹Белорусский государственный технологический университет²Белорусский национальный технический университет**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ
ДЕЗИНФЕКЦИИ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ
ОЗОНОМ СООРУЖЕНИЙ ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ**

В работе проанализированы существующие методы дезинфекции водозаборных скважин и сооружений питьевого водоснабжения с использованием хлорсодержащих дезинфицирующих веществ. Описаны достоинства и недостатки перспективных методов дезинфекции с использованием озона. Определены рекомендуемые значения следующих параметров: время обработки, концентрация озона в газовой смеси, расход озона, расход газовой смеси. Значения исследуемых параметров при обработке воды: время обработки – 15, 30, 45, 60 мин, концентрация озона в газовой смеси – 35, 45, 55 г/м³.

При выборе рекомендуемых параметров обработки учтены такие факторы, как скорость насыщения воды озоном, содержание остаточного озона в воде от поступившего в систему, динамика разложения озона в воде, время, необходимое для достижения 100%-ной инактивации исследуемых штаммов бактерий, зависимость остаточной концентрации озона от концентрации озона в газовой смеси, расхода газовой смеси. Проведен сравнительный анализ эффективности дезинфекции хлорсодержащих дезинфицирующих растворов и раствора озона в воде на различные штаммы микроорганизмов в условиях эксплуатации.

На основании представленных результатов предложены рекомендуемые параметры для выбора генератора озона для предложенной схемы дезинфекции.

Ключевые слова: дезинфекция, обеззараживание, озон, водоснабжение, сооружения, параметры, обработка.

V. I. Ramanouski¹, V. V. Likhavitski¹, M. V. Rymovskaia¹, A. D. Hurynovich²¹Belarusian State Technological University²Belarusian National Technical University**DETERMINATION OF THE MAIN PARAMETERS OF DISINFECTION
OF DRINKING WATER SUPPLY FACILITIES BY OZONE**

This paper analyzes the existing techniques of disinfection of water wells and drinking water facilities using chlorine-containing disinfectants. The advantages and disadvantages of the promising methods of disinfection by ozone using have been described in the paper.

To achieve this goal the recommended values of such parameters as the processing time, the concentration of ozone in the gas mixture, flow rate of ozone, gas mixture flow have been determined. Such values of the investigated parameters in the water treatment as the concentration of ozone in the gas mixture (35, 45, 55 g/m³) and the processing time (15, 30, 45, 60 min) have also been determined.

The selection of recommended processing parameters, such factors as the results of studies of the kinetics of ozone water saturation, determination of residual ozone in the water from the incoming in system, the dynamics of ozone decomposition in water, as well as the time required to achieve 100% inactivation of the studied strains of bacteria, the dependence residual ozone concentration of ozone in the gas mixture, the gas mixture flow have been taken into account. To determine the optimal parameters of disinfection depending on the treatment parameters, the regularities presented in the form of equations have been established.

The recommended settings to select an ozone generator have been suggested on the basis of these results for proposed scheme of disinfection.

Key words: disinfection, ozone, water treatment, construction, parameter, processing.

Введение. Обеззараживание воды применяется для устранения в ней болезнетворных и иных микроорганизмов и вирусов, из-за наличия которых вода становится непригодной для питья, хозяйственных нужд или промышленных целей. При этом дезинфекция инженерных сетей и сооружений является одним из видов

обеззараживания и представляет собой комплекс мероприятий, направленных на уничтожение возбудителей инфекционных заболеваний и разрушение токсинов на поверхности объектов используемых систем.

Согласно действующим нормативным документам, в Республике Беларусь дезинфекция

стволов скважин, резервуаров чистой воды и трубопроводов питьевого водоснабжения проводится хлорсодержащими веществами. При этом на практике отдают предпочтение хлорной извести и гипохлориту натрия, в редких случаях используют жидкий хлор и новые хлорсодержащие препараты.

В среднем за год в Республике Беларусь используется около 20 т хлорной извести, 30 м³ гипохлорита натрия и 0,5 т хлорсодержащего препарата «Акватабс».

Наряду с хлорсодержащими дезинфицирующими средствами широкое распространение в процессах водоподготовки в последние годы получил озон [1–4]. В табл. 1 представлены результаты анализа различных способов обеззараживания и дезинфекции, применяемых в различных странах [5].

Авторами [6, 7] предложены технологии использования озона для дезинфекции водозаборных скважин и сооружений питьевого водоснабжения взамен используемых в настоящее время хлорсодержащих реагентов. Промышленно выпускаемые генераторы озона отличаются сырьевым газом, в качестве которого может выступать чистый кислород в баллонах или воздух, а также концентрацией озона в газовой смеси, расходом газовой смеси.

Цель работы – определение основных параметров обработки водозаборных скважин и сооружений питьевого водоснабжения озоном с целью дезинфекции и обеззараживания.

Для достижения поставленной цели определены рекомендуемые значения следующих параметров: время обработки, концентрация озона в газовой смеси, расход озона, расход газовой смеси.

Основная часть. Для определения растворимости озона в воде по высоте столба жидкости была собрана экспериментальная установка, которая представляет собой пластиковую трубу диаметром 0,3 м и высотой 5 м. В трубе предусмотрены штуцера для отбора проб с шагом 1 м. Штуцер для подвода озоногазовой смеси расположен в нижней части колонны.

Вода для эксперимента подавалась в колонну из водозаборных скважин (водозабор Юровцы, г. Белосток, Польша). Температура воды в ходе эксперимента составляла 10–12°C.

Для генерации озона при проведении исследований использовался озонатор фирмы Finnegan-Reztek (США).

Определение концентрации озона в воде проводили по ГОСТ 18301–72 «Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного озона». Чувствительность метода 0,05 мг О₃/л.

Таблица 1

Сравнительный анализ применения различных дезинфектантов в разных странах мира

Страна	Cl ₂	ClO ₂	NH ₂ Cl	O ₃	UV
Австралия	+++	+	++	–	+
Австрия	+++	+		+	+
Бельгия	+++	+	–	+	
Болгария	+++	–	–	–	+
Китай	+++	–	–	+	–
Чехия	+++	–	–	+	–
Финляндия	+++	+	+	+	–
Франция	++	++	–	++	–
Испания	+++	+	–	++	–
Ирландия	+++	–	–	+	–
Япония	+++	–	–		–
Германия	+++	+++	–	++	+
Норвегия	++	–	+	–	++
Польша	+++	+	+	+	–
Южная Африка	+++	–	+	+	–
Швейцария	+	++	–	++	++
Швеция	+++	+	++	–	–
США	+++	+	+	+	+
Венгрия	+++	–	+	+	–
Великобритания	+++	+	+	–	+
Италия	+++	+++	–	–	–

Примечание. +++ – преимущественно используется; ++ – встречается; + – редко используется; – – не используется.

В ходе эксперимента задавались следующие параметры обработки воды: концентрация озона в газовой смеси – 35, 45, 55 г/м³; время обработки – 15, 30, 45, 60 мин; расход газовой смеси – 700 л/ч.

В качестве тест-организмов для определения эффективности дезинфекции использовались бактерии из коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии БГТУ: *Clostridium sp.* (сульфит-редуцирующие бактерии, грамположительные, облигатные анаэробы, палочки, спорообразующие; присутствие их в водопроводной воде указывает на недостаточный уровень дезинфекции); *Pseudomonas fluorescens* (грамотрицательные, аэробные, неспорообразующие бактерии, способны к деградации галогенсодержащих органических веществ, синтезируют зеленоватый пигмент, способствующий хорошей визуализации колоний); *Escherichia coli* (грамотрицательная палочковидная бактерия, широко встречается в нижней части кишечника теплокровных организмов, факультативный анаэроб, не образует эндоспор; является показателем вторичного загрязнения водопроводной воды бытовыми сточными водами).

Для проведения микробиологических исследований использовался экспериментальный озонатор фирмы ООО «РовалантСпецСервис» [8] с выходной концентрацией озона в газовой смеси 2,6 г/м³.

Математическая обработка результатов экспериментов производилась с помощью программного пакета MathLab.

Результаты и обсуждение. Время насыщения определяли на основании результатов исследований кинетики насыщения воды озонем, определения содержания остаточного озона в воде от поступившего в систему, динамики разложения озона в воде, а также времени, необходимого для достижения 100%-ной инактивации исследуемых штаммов бактерий.

На основании данных, приведенных в источнике [7], а также результатов расчета доли остаточного озона в воде от поступившего в систему (рис. 1), можно сделать вывод, что рекомендуемое время обработки составляет 25 мин.

Как показали исследования по определению кинетики разложения озона по высоте столба жидкости, около 96% его разлагается по прошествии 20 мин (рис. 2).

Результаты изучения эффективности обеззараживания водопроводной воды хлорсодержащими реагентами показали, что при рекомендуемых СанПиН условиях обработки (6 ч при концентрациях активного хлора 50–100 мг/л) обеспечивалось 100%-ное обеззараживание воды для всех исследованных тест-организмов из коллекции кафедры биотехнологии и биоэколо-

гии БГТУ. Уменьшение времени воздействия до 0,5–1,5 ч привело к снижению эффективности обеззараживания гипохлоритом натрия воды, загрязненной бактериями *E. coli*, на 0,5–1,0%, тогда как эффективность воздействия хлорной извести сохранялась. Такие же закономерности наблюдались и при использовании хлорсодержащих дезинфицирующих веществ на бактериях *Clostridium sp.* и *Pseudomonas fluorescens*.

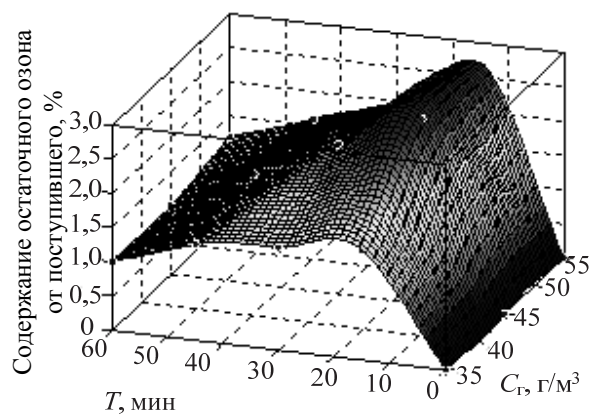


Рис. 1. Содержание остаточного озона от поступившего в воде по высоте столба жидкости при различной исходной концентрации его в газовой смеси

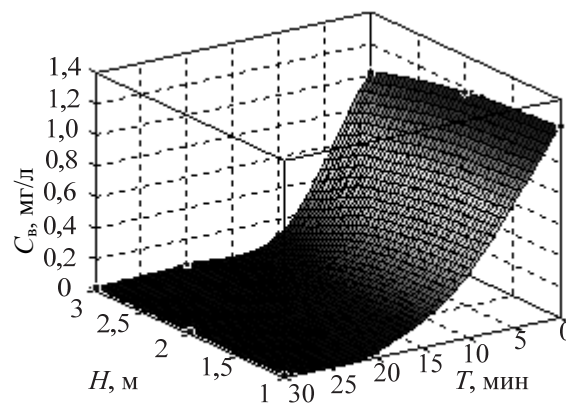


Рис. 2. Деструкция растворенного озона в воде по высоте столба жидкости

Результаты изучения эффективности дезинфекции озонем по исследуемым бактериям представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что оптимальное время обработки, необходимое для достижения 100%-ной инактивации исследуемых микроорганизмов, составляет менее 5 мин.

Время дезинфекции будет лимитироваться скоростью растворения озона в воде до достижения требуемой минимальной концентрации. На время насыщения также будет оказывать влияние расход газовой смеси и концентрация озона в ней.

Таблица 2
Эффективность дезинфекции озонном, %

Расход газа, л/мин	Время обработки, мин			
	0,33	0,66	1	5
<i>Escherichia coli</i>				
13,2	30,8	68,1	100,0	100,0
8,8	30,8	57,7	100,0	100,0
4,4	3,8	26,9	98,7	100,0
<i>Clostridium sp.</i>				
13,2	99,8	99,9	100,0	100,0
8,8	70,8	87,0	99,8	100,0
4,4	48,9	67,6	98,4	100,0
<i>Pseudomonas fluorescens</i>				
13,2	76,4	92,0	98,9	100,0
8,8	48,3	78,7	93,0	100,0
4,4	28,0	61,2	76,5	100,0

Что касается расхода газовой смеси, то (при соблюдении равных условий диспергирования) чем он больший, тем будет большая эффективность растворения озона в воде за счет увеличения поверхности массообмена в виде поверхности пузырьков газа и, соответственно, тем меньшее время обработки потребуется.

Согласно [9], размеры пузырьков газа, образующиеся при использовании керамических аэракторов, составляют до 5 мм.

Для определения оптимальной концентрации озона в газовой смеси использовались резуль-

таты эксперимента при времени насыщения 15 мин. Они представлены на рис. 3.

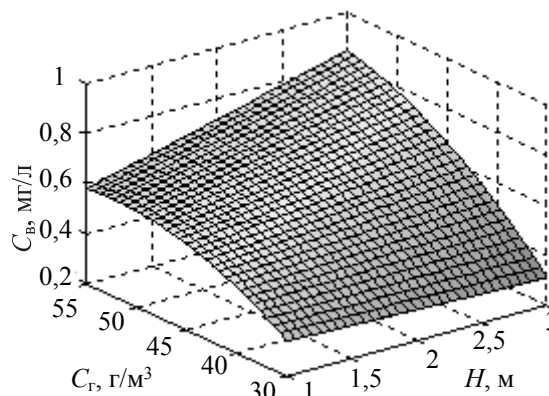


Рис. 3. Зависимость концентрации озона в воде от концентрации озона в газовой смеси и высоты слоя жидкости

На основании полученных в данной работе результатов можно сделать вывод, что рекомендуемым является использование озонаторов работающих на воздухе, как сырьевом газе, с концентрацией озона в газе более 45 г/м³.

Заключение. В условиях эксплуатации преимущественным является использование озонаторов, работающих на воздухе как сырьевом газе, с концентрацией озона в газе более 45 г/м³, а рекомендуемое время обработки сооружений водоснабжения составляет 20–25 мин.

Литература

1. Italian Regulation. ACCORDO tra Ministro della Salute, le Regioni e le Province Autonome di Trento e Bolzano, sugli aspetti igienico sanitari concernenti la costruzione, la manutenzione e la vigilanza delle piscine ad uso natatorio. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, del. 3.3.2003, n. 51.
2. Rossi G., Comuzzi C., Barbone F., Goi D. Experimental tests for ozone disinfection treatment in a small backyard swimming-pool. J. Waste water treatment analysis 1:105, vol. 1, issue 2, p. 126.
3. Tripathi S., Tripathi D. M., Tripathi B. D. Removal of organic content and color from secondary treated wastewater in reference with toxic potential of ozone during ozonation. Hydrol current, res. 2, p. 111.
4. Christopher R. Schulz, Stephen R. Lohman. Method and apparatus for ozone disinfection of water supply pipelines. Patent US, no. 20050249631, 2005.
5. Leszczyński A. Ocena efektywnosci dezynfekcji studni glebinowych i ruociagow metoda ozonowania: praca dyplomowa magisterska. Bialystok, 2013. 121 s.
6. Ramanouski V. I., Hurynovich A. D., Chaika Y. N., Wawzhenyuk P. Ozone disinfection of water intake wells and pipelines of drinking water supply systems // Proceedings of BSTU. Chemistry and technology of inorganic substances. 2013. No. 3. Pp. 51–56.
7. Романовский В. И., Гуринович А. Д., Вавженок П. Эффективность использования озона в технологии водоподготовки // Водоочистка. 2014. № 2. С. 66–70.
8. Дмитриев С. М., Кондратьев М. П. Генератор озона: пат. Респ. Беларусь. № 2003040115; заявл. 04.01.03; опубл. 30.06.05. Бюл. № 2. С. 54.
9. Сандер М. Техническое оснащение аквариума. М.: Издательство Астрель, 2004. 256 с.

References

1. Italian Regulation. ACCORDO tra Ministro della Salute, le Regioni e le Province Autonome di Trento e Bolzano, sugli aspetti igienico sanitari concernenti la costruzione, la manutenzione e la vigilanza delle piscine ad uso natatorio. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, del. 3.3.2003, n. 51.

2. Rossi G., Comuzzi C., Barbone F., Goi D. Experimental tests for ozone disinfection treatment in a small backyard swimming-pool. *J. Waste Water Treatment Analysis* 1:105, vol. 1, issue 2, p. 126.

3. Tripathi S., Tripathi D. M., Tripathi B. D. Removal of organic content and color from secondary treated wastewater in reference with toxic potential of ozone during ozonation. *Hydrol current*, res. 2, p. 111.

4. Christopher R. Schulz, Stephen R. Lohman. Method and apparatus for ozone disinfection of water supply pipelines. Patent US, no. 20050249631, 2005.

5. Leszczyński A. Ocena efektywności dezynfekcji studni glebinowych i rurowodów metoda ozonowania: praca dyplomowa magisterska. Białystok, 2013. 121 s.

6. Ramanouski V. I., Hurynovich A. D., Chaika Y. N., Wawzhenyuk P. Ozone disinfection of water intake wells and pipelines of drinking water supply systems. *Proceedings of BSTU. Chemistry and technology of inorganic substances*, 2013, no. 3, pp. 51–56.

7. Ramanouski V. I., Hurynovich A. D., Wawzhenyuk P. The effectiveness of the ozone use in water treatment technology. *Vodoochistka* [Water treatment], 2014, no. 2, pp. 66–70 (in Russian).

8. Dmitriev C. M., Kondrat'ev M. P. *Generator ozona* [Ozone generator]. Patent BY, no. 2003040115, 2005.

9. Sander M. *Tekhnicheskoe osnashchenie akvariuma* [Technical equipment of aquarium]. Moscow, Publisher Astrel, 2004. 256 p.

Информация об авторах

Романовский Валентин Иванович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: V.Romanovski@yandex.ru

Лихавицкий Виталий Викторович – ассистент кафедры автоматизации производственных процессов и электротехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: likh@tut.by

Рымовская Мария Васильевна – кандидат технических наук, ассистент кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rymovskaya_mv@mail.ru

Гуринович Анатолий Дмитриевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры экономики строительства. Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, пр. Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: Gurik@bk.ru

Information about the authors

Ramanouski Valiantsin Ivanavich – Ph. D. Engineering, senior lecturer, Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: V.Romanovski@yandex.ru

Likhavitski Vitaliy Viktorovich – assistant, Department of Automation of Production Process and Electrical Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: likh@tut.by

Rymovskaya Marya Vasil'evna – Ph. D. Engineering, assistant, Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rymovskaya_mv@mail.ru

Hurynovich Anatoliy Dmitrievich – D. Sc. Engineering, professor, professor, Department of Construction Economics. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosty Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Gurik@bk.ru

Поступила 20.02.2015

μ УДК 628.162

В. И. Романовский¹, В. В. Лихавицкий¹, А. Д. Гуринович²¹Белорусский государственный технологический университет²Белорусский национальный технический университет**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОЗОНА В ВОДЕ
ПО ВЫСОТЕ СТОЛБА ЖИДКОСТИ**

В статье представлены закономерности растворения озона в воде по высоте столба жидкости от параметров обработки. Данные исследования являются необходимыми для разработки новых технологий дезинфекции водозаборных скважин и сооружений водоснабжения с использованием озона. Представленные в литературе сведения по растворимости озона в воде не позволяют использовать их для этих целей.

Исследования проводили на двух экспериментальных установках для получения следующих параметров: время обработки, расход газовой смеси, концентрация озона в газовой смеси, высота слоя жидкости.

Результаты исследований для каждой из установок представлены в виде зависимостей концентрации остаточного озона в воде от выбранных параметров обработки и отображены графически. Описано влияние каждого из изменяемого параметра на остаточную концентрацию озона в воде, а также приведены факторы, влияющие на увеличение концентрации растворенного озона в воде по высоте на первых 3 м.

Получены математические модели, позволяющие описать зависимость концентрации озона в воде от заданных параметров: высоты от точки ввода газовой смеси, концентрации озона в газовой смеси, времени обработки, расхода газовой смеси. Проведена проверка значимости полученных уравнений регрессии.

Ключевые слова: дезинфекция, обеззараживание, водоснабжение, сооружения, озон, растворимость.

V. I. Ramanouski¹, V. V. Likhavitski¹, A. D. Hurynovich²¹Belarusian State Technological University²Belarusian National Technical University**INVESTIGATION OF OZONE SOLUBILITY IN WATER
IN HEIGHT OF THE LIQUID**

The paper presents the dissolution patterns of ozone in the water column height from processing parameters. These studies are necessary to develop new technologies of disinfection of water wells and water supply using ozone. Generally known data of the solubility of ozone in water does not allow to use them for this purpose.

The investigations have been carried out on two experimental apparatuses. The following parameters as time processing, flow of the gas mixture, the concentration of ozone in the gas mixture, the height of the liquid layer have been studied.

Research results for each apparatus are presented in the graphical form of dependences of the concentrations of residual ozone in water from the selected processing parameters. The influence of each variable parameter on residual ozone concentration in the water has been described, and the factors that affect the increase of the concentration of ozone dissolved in water at the height of the first 3 m have also been shown.

Such mathematical models describing the dependence of the concentration of ozone in the water from the set parameters as the height of the insertion point of the gas mixture, the concentration of ozone in the gas mixture, processing time, flow of the gas mixture are presented. The significance of the regression equations has been checked out.

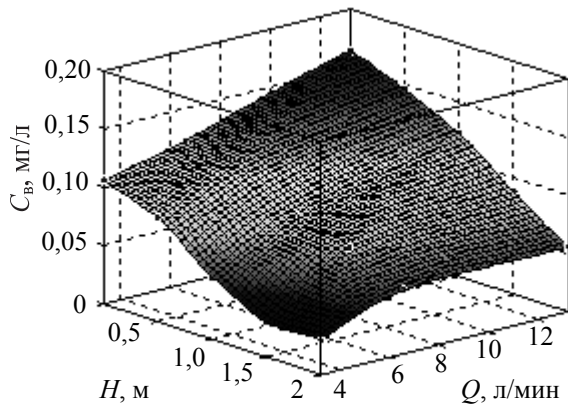
Key words: disinfection, water supply, facility, ozone solubility.

Введение. В последние годы озон все чаще используется в процессах водоподготовки [1–3]. В первую очередь, это связано со значительным усовершенствованием самих генераторов озона.

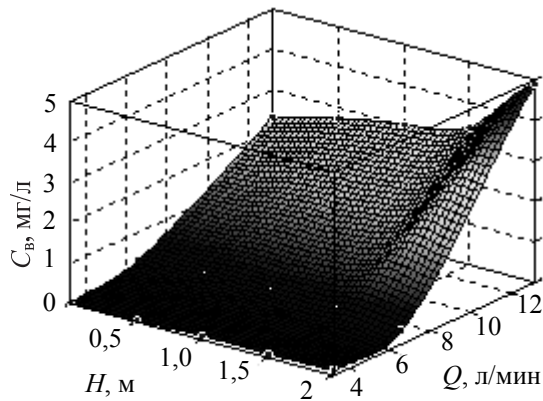
В соответствии с рядом нормативных документов [4–6], обеззараживание питьевой воды допускается проводить озоном наряду с хлорированием, ультрафиолетовым облучением, а также другими методами, согласованными

были получены результаты, предложенные на рис. 2 и 3.

Из данных, представленных на рис. 2, следует, что при времени обработки воды в течение 10 мин увеличение расхода подаваемой газовой смеси более 6,6 л/мин не приводит к значительному увеличению концентрации растворенного озона в воде, однако при времени обработки 60 мин увеличение расхода более 6,6 л/мин приводит к увеличению остаточной концентрации озона в воде. Следует также учесть период полураспада озона, который зависит от ряда параметров [15, 16] и составляет 10–20 мин.



а



б

Рис. 2. Концентрация растворенного озона в воде по высоте столба жидкости от расхода газовой смеси:
а – время обработки 10 мин;
б – время обработки 60 мин

На рис. 3 представлена концентрация растворенного озона в воде по высоте столба жидкости от времени обработки.

Из приведенных выше закономерностей видно, что увеличение расхода газа приводит к увеличению поглощению озона вследствие значительного возрастания поверхности массообмена.

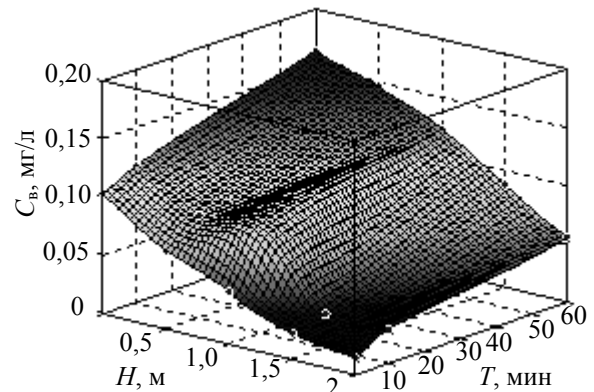
По результатам проведенных экспериментальных исследований было составлено уравнение регрессии. При условии эксперимента модель имеет вид

$$C_{\text{в}} = -1,26425 + 0,07103 \cdot C_{\text{г}} - 0,29158 \cdot H - 0,01035 \cdot T + 0,00745 \times \\ \times C_{\text{г}} \cdot H + 0,00059 \cdot C_{\text{г}} \cdot T + 0,00107 \times \\ \times H \cdot T - 0,00084 \cdot C_{\text{г}}^2 + 0,00033 \cdot H^2, \quad (1)$$

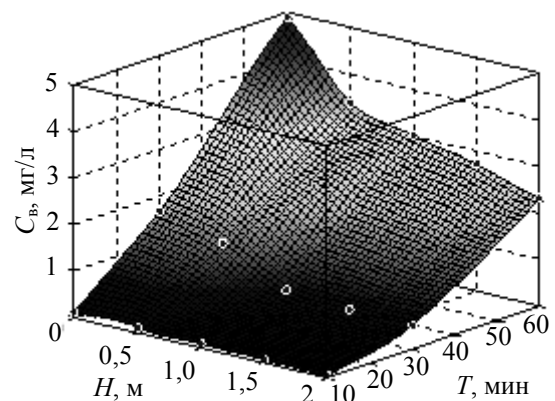
где $C_{\text{в}}$ – концентрация остаточного озона в воде, мг/л; $C_{\text{г}}$ – концентрация озона в газовой смеси, г/м³; H – высота, м; T – время, мин.

Корень квадратный из средней квадратической ошибки равен 0,2753, а значение уточненного R -квадрат равно 0,7418. Эти показатели свидетельствуют о хорошем приближении исходных данных с параметрической моделью. Коэффициент корреляции модели высокий и составляет 0,8.

Близкие к нулю значения RSME означают хорошее приближение исходных данных с параметрической моделью.



а



б

Рис. 3. Концентрация растворенного озона в воде по высоте столба жидкости от времени обработки:
а – расход газовой смеси 3,3 л/мин;
б – расход газовой смеси 13,2 л/мин

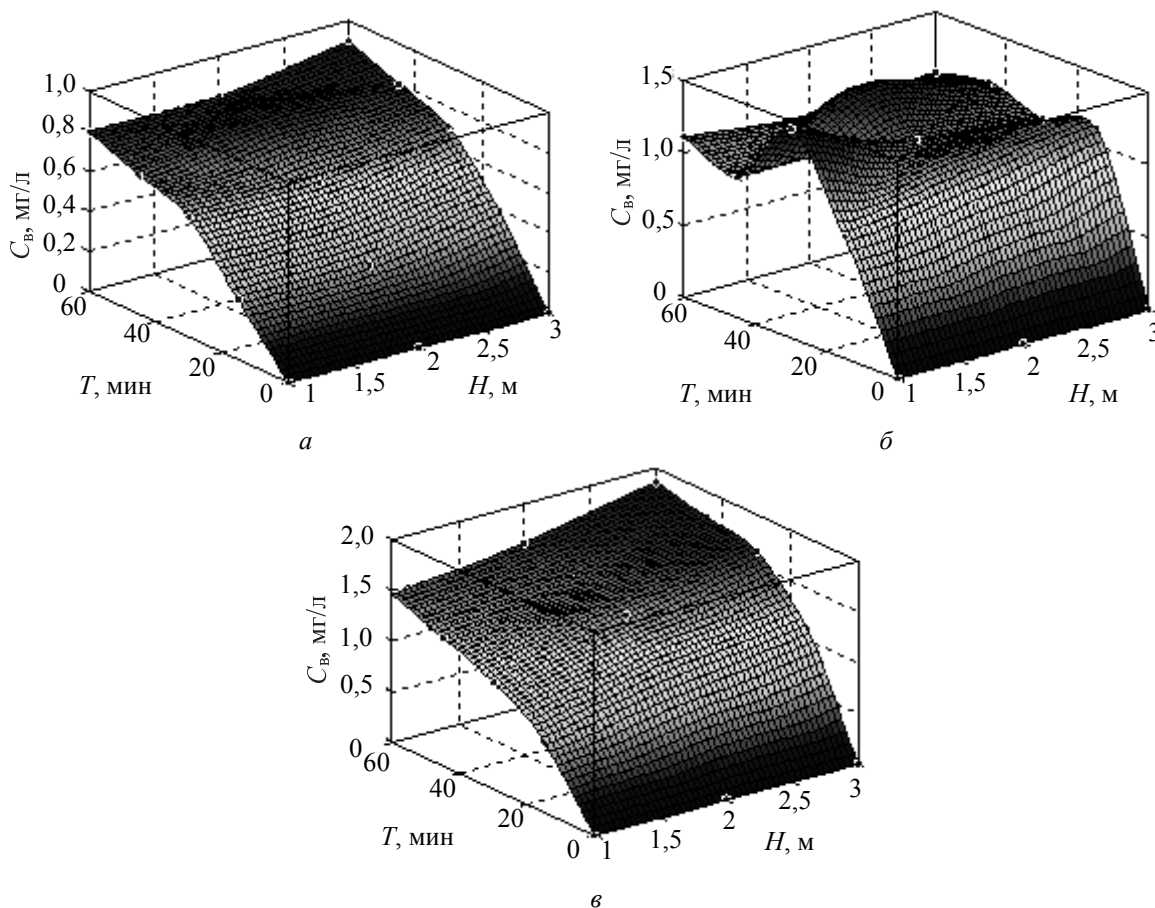


Рис. 4. Концентрация растворенного озона в воде по высоте столба жидкости при различной исходной концентрации его в газовой смеси:
 а – концентрация озона в газовой смеси 35 г/м³; б – концентрация озона в газовой смеси 45 г/м³;
 в – концентрация озона в газовой смеси 55 г/м³

При проведении испытаний на экспериментальном стенде по второму варианту были получены результаты, представленные на рис. 4.

По результатам проведенных экспериментальных исследований было составлено уравнение регрессии. При условии эксперимента модель имеет вид

$$C_{\text{в}} = -0,7823 + 0,1474 \cdot Q + 0,2129 \cdot H + 0,0197 \cdot T - 0,0466 \cdot Q \cdot H - 0,0042 \cdot H \cdot T, \quad (2)$$

где Q – расход газовой смеси, л/мин.

Данная модель является наилучшей, несмотря на высокое значение квадратного корня из средней квадратичной ошибки = 0,7972 и низкое значение уточненного R -квадрат = 0,4412, которые свидетельствуют о среднем приближении исходных данных с параметрической моделью. Коэффициент корреляции модели также средний и составляет 0,6.

Из полученных данных видно, что при высоте слоя воды до 3 м в большинстве случаев

наблюдается увеличение концентрации растворенного озона в воде по высоте, что не согласуется с теоретическими представлениями о растворимости. Так, в нижнем слое концентрация озона в газовом пузырьке большая, благодаря чему, согласно закону Генри [10], его массоперенос в воду должен быть наибольшим.

При поднятии пузырьков вверх (в связи с массопереносом его в воду) должно происходить снижение концентрации озона в пузырьках, следовательно, должно наблюдаться и снижение растворимости его в воде. Однако, как следует из экспериментальных данных, в большинстве случаев наблюдается увеличение концентрации растворенного озона в воде.

Закключение. Результаты работы позволяют сделать ряд выводов.

Показано, что на высоте до 3 м от источника подачи озона в воду происходит увеличение его концентрации. На описанный эффект влияют следующие факторы:

- скорость массопереноса озона из газовой фазы пузырька в жидкую;

– различное распределение пузырьков газа по размеру, следствием чего является неравномерное их всплытие и распределение по высоте;
– турбулентное перемешивание слоя воды из-за большого количества пузырьков или в случае их большого размера.

Получены математические модели, позволяющие описать зависимость концентрации озона в воде от заданных параметров: высоты от точки ввода газовой смеси, концентрации озона в газовой смеси, времени обработки, расхода газовой смеси.

Литература

1. Italian Regulation. ACCORDO tra Ministro della Salute, le Regioni e le Province Autonome di Trento e Bolzano, sugli aspetti igienico sanitari concernenti la costruzione, la manutenzione e la vigilanza delle piscine ad uso natatorio. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, del. 3.3.2003, n. 51.
2. Rossi G., Comuzzi C., Barbone F., Goi D. Experimental tests for ozone disinfection treatment in a small backyard swimming-pool. J. waste water treatment analysis 1:105, vol. 1, issue 2, p. 126.
3. Tripathi S., Tripathi D. M., Tripathi B. D. Removal of organic content and color from secondary treated wastewater in reference with toxic potential of ozone during ozonation. Hydrol current, res. 2, p. 111.
4. Санитарно-эпидемиологические требования к системам централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения: СанПиН № 69. Введ. 16.09.2014. Минск: Министерство здравоохранения Республики Беларусь, 2014. 20 с.
5. Водоснабжение питьевое. Общие положения и требования: СНБ 4.01.01-03. Введ. 30.12.2003. Минск: Министерство архитектуры и строительства, 2004. 29 с.
6. Сооружения водоподготовки. Обеззараживание воды. Правила проектирования: ТКП 45-4.01-181-2009. Введ. 29.12.2010. Минск: Госстандарт, 2010. 32 с.
7. Christopher R. Schulz, Stephen R. Lohman. Method and apparatus for ozone disinfection of water supply pipelines. Patent US, no. 20050249631, 2005.
8. Ramanouski V. I., Hurynovich A. D., Chaika Y. N., Wawzhenyuk P. Ozone disinfection of water intake wells and pipelines of drinking water supply systems // Proceedings of BSTU. Chemistry and technology of inorganic substances. 2013. No. 3. Pp. 51–56.
9. Романовский В. И., Чайка Ю. Н. Коррозионная устойчивость углеродистых сталей к дезинфицирующим растворам // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 47–50.
10. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1973. 754 с.
11. Punmia B. C., Kr. Jain Arun, Jain Ashok. Water Supply Engineering. New Delhi: Laxmi Publication (P) Ltd., 1995. 584 p.
12. Коган В. Б., Фридман В. Н., Кофаров В. В. Справочник по растворимости. М.: Химия, 1961. 961 с.
13. Дмитриев С. М., Кондратьев М. П. Генератор озона: пат. Респ. Беларусь. № 2003040115; заявл. 04.01.03; опубл. 30.06.05. Бюл. № 2. С. 54.
14. Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного озона: ГОСТ 18301–72. Введ. 01.01.74. Москва: Госстандарт, 1974. 4 с.
15. Лунин В. В., Попович М. П., Ткаченко С. Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.
16. Драгинский, В. Л., Алексеева, Л. П., Самойлович В. Г. Озонирование в процессах очистки воды. М.: ДеЛи принт, 2007. 400 с.

References

1. Italian Regulation. ACCORDO tra Ministro della Salute, le Regioni e le Province Autonome di Trento e Bolzano, sugli aspetti igienico sanitari concernenti la costruzione, la manutenzione e la vigilanza delle piscine ad uso natatorio. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, del. 3.3.2003, n. 51.
2. Rossi G., Comuzzi C., Barbone F., Goi D. Experimental tests for ozone disinfection treatment in a small backyard swimming-pool. J. waste water treatment analysis 1:105, vol. 1, issue 2, p. 126.
3. Tripathi S., Tripathi D. M., Tripathi B. D. removal of organic content and color from secondary treated wastewater in reference with toxic potential of ozone during ozonation. Hydrol current, res. 2, p. 111.
4. SanPiN no. 69. Sanitary requirements for centralized drinking water supply. Minsk, Ministry of Health of the Republic of Belarus Publ., 2014. 20 p. (In Russian).
5. SNB 4.01.01-03. Drinking water supply. General provisions and requirements. Minsk, Ministry of Architecture and Construction Publ., 2004. 29 p. (In Russian).

6. ТКР 45-4.01-181-2009. Water treatment facilities. Disinfection of water. Design rules. Minsk, Gosstandart Publ., 2010. 32 p. (In Russian).
7. Christopher R. Schulz, Stephen R. Lohman. Method and apparatus for ozone disinfection of water supply pipelines. Patent US, no. 20050249631, 2005.
8. Ramanouski V. I., Hurynovich A. D., Chaika Y. N., Wawzhenyuk P. Ozone disinfection of water intake wells and pipelines of drinking water supply systems. Proceedings of BSTU. Chemistry and technology of inorganic substances, 2013, no. 3, pp. 51–56.
9. Ramanouski V. I., Chaika Y. N. Corrosion resistance of carbon steel to disinfectant solutions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 3, pp. 47–50 (in Russian).
10. Kasatkin A. G. *Osnovnie protsessy i apparaty khimicheskoi tekhnologii* [Basic processes and devices of chemical technology]. Moscow, Chemistry Publ., 1973. 754 p.
11. Punmia B. C., Kr. Jain Arun, Jain Ashok. Water Supply Engineering. New Delhi, Laxmi Publication (P) Ltd., 1995. 584 p.
12. Kogan V. B., Fridman V. N., Kofarov V. V. *Spravochnik po rastvorimosti* [Handbook of solubility]. Moscow, Chemistry Publ., 1961. 961 p.
13. Dmitriev C. M., Kondrat'ev M. P. *Generator ozona* [Ozone generator]. Patent BY, no. 2003040115, 2005.
14. GOST 18301–72. Drinking water. Methods of determination of ozone residual content. Moscow, Gosstandart, 1974. 4 p. (In Russian).
15. Lunin V. V., Popovich M. P., Tkachenko S. N. *Fizicheskaja khimia ozona* [Physical chemistry of ozone]. Moscow, MSU Publ., 1998. 480 p.
16. Draginski V. L., Alekseeva L. P., Samoilovich V. G. *Ozonirovanie v protsessah ochistki vody* [Ozonation in processes of water purification]. Moscow: DeLi print Publ., 2007. 400 p.

Информация об авторах

Романовский Валентин Иванович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: V.Romanovski@yandex.ru

Лихавицкий Виталий Викторович – ассистент кафедры автоматизации производственных процессов и электротехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: likh@tut.by

Гуринович Анатолий Дмитриевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры экономики строительства. Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, пр. Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: Gurik@bk.ru

Information about the authors

Ramanouski Valiantsin Ivanavich – Ph. D. Engineering, senior lecturer, Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: V.Romanovski@yandex.ru

Likhavitski Vitaliy Viktorovich – assistant, Department of Automation of Production Process and Electrical Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: likh@tut.by

Hurynovich Anatoliy Dmitrievich – D. Sc. Engineering, professor, professor, Department of Construction Economics. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosty Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Gurik@bk.ru

Поступила 20.02.2015

УДК 621.357.7

И. М. Жарский, И. И. Курило, Е. В. Крышилович, Д. С. Харитонов
Белорусский государственный технологический университет

СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Представлены результаты исследований элементного состава ванадийсодержащих промышленных отходов ряда предприятий Республики Беларусь. Показана целесообразность их переработки, обусловленная рентабельностью производства, необходимостью расширения сырьевой базы на остродефицитный ванадий и снижения экологической нагрузки на природную среду. Изучены составы ванадийсодержащих продуктов, выделенных из промышленных отходов гидротермическим методом. Установлено, что содержание ванадия в них в пересчете на V_2O_5 может достигать более 85 мас. %, что отвечает требованиям ТУ на технический оксид ванадия (V). Предложена методика сольвохимического и сонохимического синтеза ванадата висмута на основе оксида ванадия (V), полученного в результате переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства. Изучен фазовый и элементный состав синтезированных порошков ортованадата висмута, их размерно-морфологические и колористические характеристики, физико-химические свойства: маслосмачиваемость, pH водной вытяжки, размер частиц. Показано, что ультразвуковая обработка суспензий позволяет интенсифицировать процесс синтеза в 4–5 раз, способствует получению частиц более ровной сферической формы, но приводит к увеличению размеров частиц порошка и несколько ухудшает колористические свойства пигмента. Установлена целесообразность использования продуктов переработки ванадийсодержащих промышленных отходов для синтеза лакокрасочных пигментов на основе $BiVO_4$.

Ключевые слова: ванадийсодержащие отходы, переработка, сольвохимический синтез, пигменты, состав, свойства.

I. M. Zharskiy, I. I. Kurilo, Ye. V. Kryshilovich, D. S. Kharitonov
Belarusian State Technological University

SYNTHESIS OF PIGMENTS USING PRODUCTS OF VANADIUM CONTAINING INDUSTRIAL WASTE UTILIZATION

The results of studies of the elemental composition of vanadium-containing industrial waste have been presented. The expediency of its processing due to the profitability of production, the necessity of expanding the raw material base for short supply of vanadium and reducing of negative effects on the environment has been shown. Composition of products extracted from industrial vanadium-containing waste by hydrometallurgical method has been studied. The content of vanadium are based on V_2O_5 can reach more than 85 wt. %, that meets specifications for this reagent. Solvothermal and sonochemical methods of bismuth vanadate synthesis from obtained vanadium (V) oxide have been developed. The phase and elemental composition of synthesized bismuth orthovanadate powders, their size, morphological and coloristic characteristics, physical and chemical properties: oil absorption, pH of the aqueous extract, particle size has been studied. It was shown that ultrasonic treatment of a suspension in the synthesis allows to intensify the process in 4–5 times, contributes to obtaining a smooth spherical particle shape, but also leads to an increase in particle size deteriorates powder and several coloristic properties of the pigment. The expediency of using products of vanadium-containing industrial waste treatment for the synthesis of paint pigments $BiVO_4$ has been shown.

Key words: vanadium-containing waste, recycling, solvothermal synthesis, pigments, composition, properties.

Введение. Дефицит ванадиевой продукции в Республике Беларусь как одного из основных элементов легирования стали, сырья для изготовления катализаторов, пигментов, цветных эмалей, глазурей и стекол оценивается десятками тонн. Потенциальным источником вторичного ванадийсодержащего сырья являются отработанные ванадиевые катализаторы сернокислотного производства (ОВК), твердые про-

дукты сгорания углеводородного сырья на тепловых электростанциях и продукты глубокой переработки нефти: кокс термомоноконтрактного крекинга, гудрон. Суммарный объем ванадийсодержащих отходов на предприятиях Республики Беларусь в настоящее время составляет около 11 тыс. т. Концентрация ванадия в промышленных отходах в 10–100 раз превышает его содержание в традиционном рудном сырье (табл. 1).

Кроме повышенного содержания соединений ванадия в ванадийсодержащих промышленных отходах, ценность их как источника вторичного сырья заключается в том, что они не требуют дополнительных этапов добычи, обогащения, агломерации, доменной плавки и удаления ванадия из чугуна в конверторах.

Актуальность переработки ванадийсодержащих промышленных отходов обусловлена не только рентабельностью производства, но и обостряющейся экологической ситуацией в Республике Беларусь. Если ранее предприятия могли вывозить ванадийсодержащие отходы в Российскую Федерацию на переработку, то после вступления в силу Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением отечественные предприятия вынуждены организовывать долгосрочное хранение данных видов отходов, относящихся ко второму классу опасности, на своих территориях. Складирование ванадийсодержащих отходов сопряжено с изъятием земель под шламо- и хвостохранилища, загрязнением поверхностных стоков и подземных вод, а также приземной атмосферы и почв токсичными компонентами, распространяющимися на значительные расстояния.

Поэтому разработка эффективных способов переработки ванадийсодержащих про-

мышленных отходов и рационального использования выделенных продуктов обеспечивает решение двух основных задач: расширение сырьевой базы на остродефицитный металл и снижение экологической нагрузки на природную среду.

Основная часть. В Белорусском государственном технологическом университете разработаны гидрометаллургические способы выделения ванадийсодержащих компонентов из промышленных отходов, образующихся на предприятиях Республики Беларусь: ОВК типа сульфованадата на силикагеле [1, 2] и зольных остатков ванадийсодержащих шламов ТЭС [3, 4]. Предложенные способы позволяют выделять 95–98% ванадия, содержащегося в промышленных отходах. Содержание ванадия в продукте, выделенном из растворов выщелачивания в процессе термогидролиза, зависит от состава исходного отхода и способа переработки (табл. 2) [1–4].

Как видно из представленных данных, содержание ванадия в выделенном продукте в пересчете на V_2O_5 может достигать более 85 мас. %, что отвечает требованиям ТУ на технический оксид ванадия (V). Поэтому представлялось целесообразным изучить возможные способы использования полученных вторичных ванадийсодержащих соединений.

Таблица 1

**Усредненные составы
промышленных ванадийсодержащих отходов**

Вид отхода	Содержание элементов, мас. %														
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	V	Fe	Cu	Zn	Ni
Отработанные ванадиевые катализаторы ОАО «Гродно «Азот» (г. Гродно)	10,30	43,39	2,01	–	<1	18,9	10,2	–	9,09	<1	4,20	<1	<1	<1	–
Ванадийсодержащие шламы ТЭЦ-3 (г. Минск)	19,83	23,68	–	1,03	0,54	1,46	–	–	–	48,6	0,17	4,60	–	–	–
Ванадийсодержащие шламы РУП «БрестЭнерго» филиал «Березовская ГРЭС» (г. Белоозерск)	10,08	37,74	–	4,11	0,49	9,69	0,40	–	–	14,1	1,21	22,1	–	–	–
Зола от сжигания мазута РУП «БрестЭнерго» филиал «Березовская ГРЭС» (г. Белоозерск)	20,92	34,05	–	0,57	0,99	1,97	12,9	19,0	–	19,0	1,77	7,79	–	–	–
Зола от сжигания мазута КУП «Витебский кондитерский комбинат «Витьба» (г. Полоцк)	6,46	33,84	0,17	0,54	0,9	2,25	17,2	–	0,63	24,7	2,94	6,96	0,52	1,74	1,08

Таблица 2

Составы ванадийсодержащих продуктов, выделенных при переработке промышленных отходов

Вид ванадийсодержащего отхода	Способ переработки	Способ выделения соединений ванадия из растворов	Содержание элементов, мас. %													
			O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	V	Fe	Cu	P	Zn
Зольные остатки ванадийсодержащих шламов ТЭС	Выщелачивание HCl в присутствии окислителя	Термогидролиз	24,8	0,8	0,4	0,5	0,2	0,6	0,3	0,1	4,2	26,2	36,3	-	5,6	-
	Двухстадийное выщелачивание HCl в присутствии окислителя	Термогидролиз	42,6	-	-	-	2,0	0,8	-	4,9	-	48,0	1,7	-	-	-
	Окислительный обжиг и выщелачивание H ₂ SO ₄	Осаждение водным раствором NH ₃	38,5	17,7	1,5	2,3	5,3	0,8	-	-	15,4	14,5	1,6	0,6	-	1,8
	Окислительный обжиг и двухстадийное выщелачивание H ₂ SO ₄	Осаждение водным раствором NH ₃	40,4	4,8	10,1	-	2,6	1,0	-	2,8	6,0	32,2	-	-	-	-
Отработанные катализаторы сернокислотного производства типа сульфованадата на силикагеле	Гидрометаллургический способ переработки [1, 2]	Окисление H ₂ O ₂ , термогидролиз	42,6	-	-	-	2,0	0,8	-	4,9	-	48,0	1,7	-	-	-
		Окисление (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , термогидролиз	42,1	-	-	-	1,0	0,6	-	5,2	-	48,5	2,6	-	-	-
	Электрохимический способ переработки [1]	Анодное окисление	40,5	-	-	-	-	-	-	3,0	-	47,7	9,1	-	-	-
		Катодное восстановление	43,1	1,0	-	4,7	-	4,2	-	7,0	-	39,0	1,0	0,1	-	-

Одним из перспективных направлений применения ванадийсодержащих продуктов переработки промышленных отходов является синтез на их основе соединений, пригодных для использования в качестве пигментов для лакокрасочной промышленности. В ряде стран из-за ужесточения экологических требований ограничено использование желтых пигментов, содержащих соединения свинца и хрома, и ведется активный поиск альтернативных менее токсичных соединений, таких как ортованадат висмута, который имеет более высокую красящую способность и более чистый желтый оттенок [5, 2].

В настоящее время для синтеза ванадатов используют высокотемпературные и гидрохимические методы [6, 7]. Как правило, спекание оксидов, карбонатов или нитратов металлов с V_2O_5 или NH_4VO_3 требует высоких энергетических затрат, приводит к образованию примесей соединений ванадия в более низких степенях окисления, а также побочных токсичных газообразных продуктов. Более перспективным для синтеза ортованадатов является применение сольвотермического метода с использованием в качестве прекурсоров водных растворов электролитов [6].

Для синтеза использовали оксид ванадия (V), выделенный из ОБК гидрометаллургическим способом и содержащий 48,0 мас. % ванадия, что в пересчете на V_2O_5 составляет 85,7 мас. %, а также $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ марки «х. ч.».

Морфологию и элементный состав синтезированных продуктов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оснащенный системой EDX JED-2201, с точностью до 0,5 мас. %.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов синтеза выполняли на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия) с использованием CuK_α -излучения. Расшифровку полученных дифрактограмм проводили с применением специализированного программного обеспечения Crystal Impact Match 2, предназначенного для качественного и количественного определения фазового состава и параметров кристаллической решетки, и по справочной базе Crystallography Open Database (COD).

Маслоемкость пигментов и pH 10%-ной водной суспензии образцов ортованадата висмута определяли по стандартным методикам (ГОСТ 21119.8 и ГОСТ 21119.3).

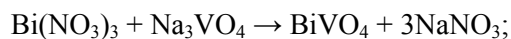
Исследование дисперсности полученных пигментов проводили на лазерном микроанализаторе размеров частиц Analysette 22. Диапазон измерения прибора составляет 0,1–602,5 мкм.

Колористические характеристики полученных пигментов определяли с помощью спектрофотометра ColorDialog II в отраженном свете. Измерения включали в себя установление оптической плотности пигмента и измерение цветовых координат в системе Lab (CIELAB). Методика измерения включает: 1) перетирание пигмента в агатовой ступке до получения однородной смеси с минимально возможным размером зерна исследуемого порошка; 2) нанесение на подложку порошка пигмента и уплотнение слоя до получения ровной гладкой поверхности толщиной не менее 5 мм; 3) определение цветовых характеристик пигмента в трех точках.

Синтез ортованадата висмута включал следующие стадии:

1) растворение ванадийсодержащего продукта в растворе гидроксида натрия (pH \approx 13) и отделение фильтра, содержащего ортованадат натрия [8], от осадка нерастворимых в щелочи примесей;

2) смешивание щелочного раствора ванадата натрия с кислым раствором соли висмута в мольном соотношении $n(Bi):n(V) = 1:1$ с образованием ортованадата висмута:



2) корректировка величины pH полученной смеси до 3,5 введением 30%-ного раствора гидроксида натрия;

3) перемешивание в течение часа при комнатной температуре;

4) постепенное введение 1 н. раствора гидроксида натрия и установление в течение часа величины pH смеси до 6;

5) нагрев смеси и выдерживание ее при температуре кипения в течение 3 ч;

6) охлаждение смеси до комнатной температуры, фильтрование, промывка осадка дистиллированной водой и его сушка при 90°C.

Общая продолжительность синтеза без учета времени сушки составляла около 9 ч. В результате был получен порошок ортованадата висмута ярко-желтого цвета (рис. 1, а).

С целью интенсификации процесса синтеза после сливания водных растворов прекурсоров (стадия 2) проводили корректировку величины pH смеси до 6, а затем сонохимическую обработку в течение 7 мин на ультразвуковой (УЗ) установке с пьезоэлектрическим излучателем при мощности ультразвукового поля, равной 630 Вт, рабочей частоте – $22 \pm 10\%$ кГц, амплитуде колебаний – не менее 40 мкм. Полученный ортованадат висмута (рис. 1, б) выделяли в соответствии со стадиями синтеза 6 и 7. Продолжительность сонохимического синтеза без учета времени сушки составляла около 2 ч.

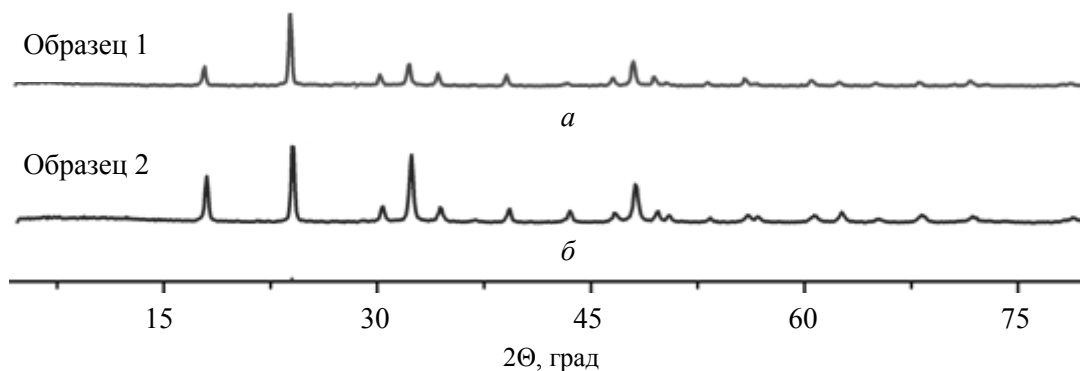


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов ортованадата висмута:
a – полученные без использования УЗ;
б – полученные с использованием УЗ обработки суспензий

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 2), частицы, сформированные под воздействием УЗ, имеют более правильную сферическую форму, в отличие от частиц, полученных без сонохимической обработки.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), полученные образцы являются однофазными, имеют структуру ортованадата висмута и характеризуются тетрагональной сингонией. Рассчитанные параметры объемно-центрированной решетки, представленные в табл. 3, совпадают с литературными данными [6]. Как видно из представленных данных, УЗ обработка практически не влияет на значение параметра c кристаллической решетки, но способствует некоторому уменьшению параметра a и объему V элементарной ячейки.

Элементный анализ полученных соединений показал, что мольное соотношение $n(V):n(Bi)$ составляет 1,06:1,00 и 1,02:1,00

для образцов 1 и 2 соответственно, что может свидетельствовать о наличии в их составе небольшого количества примесей поливанадатов [8].

Для установления возможности использования синтезированных образцов $BiVO_4$ в качестве пигментов для лакокрасочной промышленности были изучены их физико-химические свойства (табл. 4).

Таблица 3
Значения параметров (a , c), межосевого расстояния (c/a) и объема (V) элементарной ячейки синтезированных соединений ортованадата висмута

Образец	a , Å	c , Å	c/a	V , Å ³
1	7,306(2)	6,458(7)	8,839	344,7
2	7,296(1)	6,454(1)	0,8846	343,5

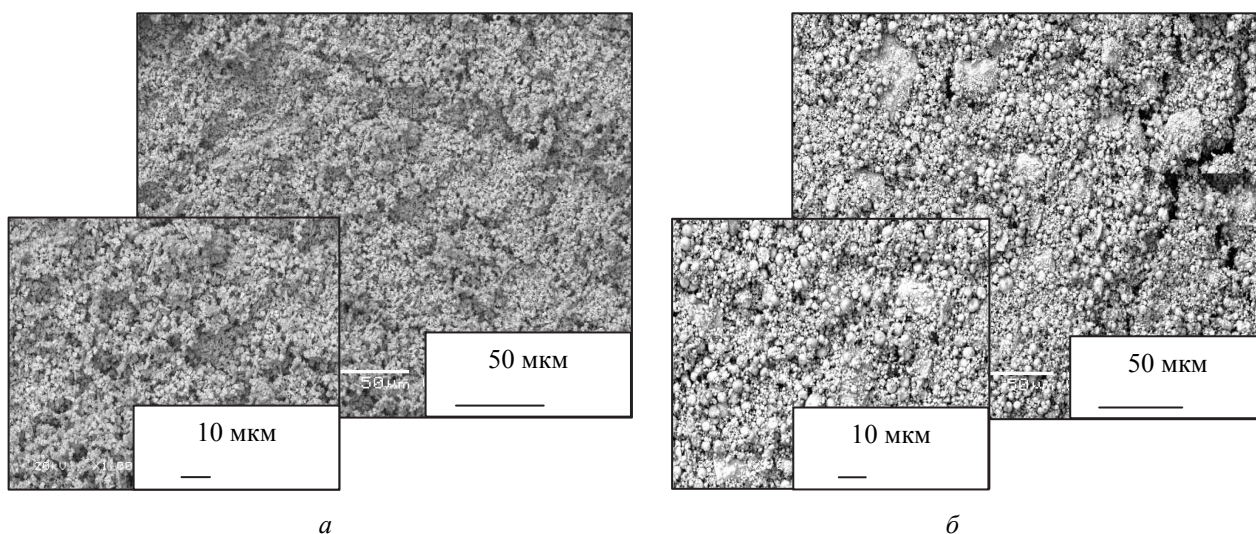


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение образцов ортованадата висмута:
a – полученные без использования УЗ; *б* – полученные с использованием УЗ обработки суспензий

Таблица 4
Физические свойства синтезированных пигментов

Показатель	№ образца	
	1	2
Преобладающий размер частиц, мкм	0,1–2,0 (57%)	20–50 (51%)
pH водной суспензии	6	6
Маслоемкость I рода, г/100 г	31	20
Маслоемкость II рода, г/100 г	57	36

Как видно из полученных данных (табл. 4), частицы ортованадата висмута, синтезированного в отсутствие УЗ обработки, имеют достаточно однородный гранулометрический состав: доля основной фракции (57%) составляет от 0,1 до 2,0 мкм. Применение сонохимической обработки приводит к увеличению размеров частиц основной фракции (51%) до 20–50 мкм.

Маслоемкость первого и второго рода для пигмента, полученного без использования УЗ, составляет соответственно 31 и 57 г на 100 г льняного масла, что сравнимо с маслоемкостью хромсодержащих пигментов [9].

Сонохимическая обработка в процессе синтеза ортованадата висмута приводит к снижению его маслоемкости на 63–65%. Снижение маслоемкости можно объяснить увеличением размеров частиц и степени гетеродисперсности порошков BiVO_4 , синтезированных с использованием УЗ. При смачивании полученного пигмента маслом более мелкие частицы могут размещаться между крупными, что приводит к уменьшению объема пустот между частицами и, следовательно, к уменьшению маслоемкости.

Установлено, что pH водной вытяжки суспензий синтезированных образцов равен 6. Это

обеспечивает одно из условий коррозионной устойчивости стальных изделий, находящихся в контакте с лакокрасочным материалом, изготовленным на основе полученных ванадийсодержащих пигментов.

Без сонохимической обработки были получены образцы ярко-желтого цвета, при использовании УЗ – светло-коричневого. При изучении колористических характеристик полученных пигментов сравнение и выбор наиболее подходящего цвета осуществляли путем сравнения координат цвета, полученных в ходе измерений, с координатами, приведенными в каталогах (табл. 5).

Как видно из представленных данных, координаты цвета полученных пигментов соответствуют краскам полиграфического каталога Pantone и технического каталога RAL. По цвету порошки BiVO_4 , полученные сольвотермическим способом, близки к образцам сравнения. При использовании УЗ обработки цвет пигмента изменялся в сторону коричневых оттенков, а также наблюдалось снижение значения координаты L , определяющей яркость цвета.

Заключение. Проведенные исследования показали, что содержание ванадия в отработанных ванадиевых катализаторах типа сульфованадата на силикагеле и зольных остатках ванадийсодержащих шламов ТЭС, образующихся на предприятиях Республики Беларусь, составляет 0,17–4,20 мас. %, что в 10–100 раз превышает его содержание в рудном сырье и, следовательно, обуславливает целесообразность переработки данного вида отходов.

Использование гидromеталлургических способов для переработки ванадийсодержащих промышленных отходов позволяет получать товарный продукт, содержание ванадия в котором в пересчете на V_2O_5 может достигать более 85 мас. %.

Таблица 5

Колористические характеристики полученных пигментов

Пигмент	Номер измерения	Координаты цвета						Номер цвета по каталогу	
		L	a	b	\bar{L}	\bar{a}	\bar{b}	RAL	Pantone
BiVO_4 (х. ч., образец сравнения)	1	62,23	25,12	72,48	62,87	23,79	71,20	1028	137C
	2	63,23	23,12	70,58					
	3	63,15	23,14	70,54					
1	1	73,25	21,21	75,36	73,58	20,86	77,39	1003	130C
	2	74,25	20,12	77,58					
	3	73,25	21,25	79,24					
2	1	36,69	18,56	31,63	36,24	18,05	31,59	8003	463C
	2	36,78	17,58	31,56					
	3	37,69	21,08	17,56					

Синтезированные сольвотермическим и сонохимическим способами с использованием ванадийсодержащих продуктов переработки ОВК образцы ортованадата висмута являются однофазными и характеризуются тетрагональной сингонией. Рассчитанные параметры объемно-центрированной решетки совпадают с литературными данными. УЗ обработка практически не влияет на значение параметра c кристаллической решетки, но способствует некоторому уменьшению параметра a и объема (V) элементарной ячейки.

Частицы ортованадата висмута, синтезированного сольвотермическим способом, имеют достаточно однородный гранулометрический состав, преобладающий размер основной фракции (57%) составляет от 0,1 до 2,0 мкм. Применение сонохимической обработки позволяет интенсифицировать процесс синтеза в 4–5 раз и приводит к формированию частиц более правильной сферической формы, увеличению их размеров до 20–50 мкм (51%), а также степени полидисперсности. Это, в свою очередь, способствует снижению

маслоемкости порошков BiVO_4 , полученных с использованием УЗ, на 63–65%; рН водной вытяжки синтезированных образцов равен 6.

Порошки ортованадата висмута, полученные в отсутствие УЗ обработки, имеют ярко-желтый цвет, сонохимическим способом – светло-коричневый. Изучение колористических характеристик синтезированных образцов показало, что их координаты цвета соответствуют цветам, применяемым в настоящее время в лакокрасочной (каталог RAL) и полиграфической (каталог Pantone) промышленности.

Таким образом, синтезированные на основе продуктов переработки ванадийсодержащих промышленных отходов порошки ортованадата висмута по своим размерно-морфологическим и колористическим характеристикам, физико-химическим свойствам не уступают образцам, полученным из реагентов марки «х. ч.», и могут быть рекомендованы для использования в качестве желтых пигментов в рецептурах лакокрасочных материалов.

Литература

1. Крышилович Е. В. Выделение соединений ванадия из растворов выщелачивания термогидролитическим методом // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2013. № 1. С. 30–35.
2. Орехова С. Е., Крышилович Е. В., Курило И. И. Способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства: пат. Респ. Беларусь. № 17007; заявл. 02.06.2011; опубл. 30.04.2013.
3. Жарский И. М., Курило И. И., Бычек И. В., Крышилович Е. В. Выделение ванадийсодержащих продуктов из шламов теплоэлектростанций // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 3–8.
4. Zharski I. M., Orekhova S. E., Kurilo I. I., Bychek I. V., Kryshilovich E. V. Vanadium-containing wastes recycling for enterprises using fuel oil: high expectations // Proceedings of BSTU. Chemistry and technology of inorganic substances. 2012. No. 3. Pp. 3–6.
5. Беленький Е. Ф., Riskin I. V. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. С. 266, 287.
6. Фотиев А. А. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. С. 182.
7. Дикерхофф А. Ванадаты висмута. Высокоэффективные желтые пигменты и их применение // Лакокрасочные материалы и их применение. 2009. № 7. С. 16–17.
8. Жарский И. М., Курило И. И., Оскирко О. В. Сольвотермический синтез ортованадата висмута и исследование его свойств как пигмента для лакокрасочной промышленности // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 16–18.
9. Индейкин Е. А. Влияние дисперсности на оптическую эффективность хроматических пигментов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2000. № 10/11. С. 48–54.

References

1. Kryshilovich E. V. Vanadium compounds extraction from leaching solutions by thermohydrolytic method. *Vestsi Natsyyanal'nyay akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of Belarusian national academy of sciences: chemical sciences]. 2013, no. 1, pp. 30–35 (in Russian).
2. Orekhova S. E., Kryshilovich E. V., Kurilo I. I. *Sposob pererabotki otrabotannykh vanadievnykh katalizatorov srnokislotnogo proizvodstva* [Method of sulfuric acid production spent vanadium catalysts treatment]. Patent BY, no. 17007, 2013.
3. Zharski I. M., Kurilo I. I., Bychek I. V., Kryshilovich E. V. Vanadium-containing products extraction from TPS sludge. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3, pp. 3–8 (in Russian).
4. Zharski I. M., Orekhova S. E., Kurilo I. I., Bychek I. V., Kryshilovich E. V. Vanadium-containing wastes recycling for enterprises using fuel oil: high expectations. *Proceedings of BSTU*, 2012, no. 3, pp. 3–6.
5. Belen'ky E. F., Riskin I. V. *Khimiya i tekhnologiya pigmentov* [Chemistry and technology of pigments]. Leningrad, Khimiya Publ., 1974, pp. 266, 287.

6. Fotiev A. A. *Vanadaty. Sostav, sintez, struktura, svoistva* [Composition, synthesis, structure and properties of vanadates]. Mocsow, Nauka Publ., 1988. 182 p.

7. Dikerkhoff A. Bismuth vanadates. Highly effective yellow pigments and its using. *Lakokrasochnie materialy i ih primenenie* [Paint-and-varnish materials and its application], 2009, no. 7, pp. 16–17 (in Russian).

8. Zharskiy I. M., Kurilo I. I., Oskirko O. V. Solvothermal synthesis of bismuth orthovanadate and its study as pigment for paint-and-varnish industry. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3, pp. 16–18 (in Russian).

9. Indeykin E. A. Effect of particle size on the optical efficiency of chromatic pigments. *Lakokrasochnie materialy i ih primenenie* [Paint-and-varnish materials and its application], 2000, no. 10/11, pp. 48–54 (in Russian).

Информация об авторах

Жарский Иван Михайлович – кандидат химических наук, профессор, ректор Белорусского государственного технологического университета. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: root@belstu.by

Курило Ирина Иосифовна – кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой общей и неорганической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kurilo@belstu.by.

Крышилович Елена Владимировна – ассистент кафедры общей и неорганической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kryshilovich@belstu.by

Харитонов Дмитрий Сергеевич – магистрант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kharitonov@belstu.by

Information about the authors

Zharskiy Ivan Mikhailovich – Ph. D. Chemistry, professor, Rector of Belarusian State Technological University. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: root@belstu.by

Kurilo Irina Iosifovna – Ph. D. Chemistry, associate professor, Head of the Department of General and Inorganic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kurilo@belstu.by

Kryshilovich Yelena Vladimirovna – associate, Department of General and Inorganic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kryshilovich@belstu.by

Kharitonov Dmitriy Sergeevich – undergraduate student, Department of Chemistry, Electrochemical Production Technology and Materials for Electronic Equipment. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kharitonov@belstu.by

Поступила 20.02.2015

УДК 667.26+502.174.1+628.54

В. А. Ашуйко, И. Н. Кандидатова, Л. Н. Новикова
Белорусский государственный технологический университет

ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ

В настоящей работе предложен способ получения соединений никеля (II) из отработанных сернокислотных электролитов никелирования. Содержание ионов Ni^{2+} в изучаемых растворах определяли методом химического анализа, а состав конденсированной фазы – методом элементного анализа.

Малорастворимые соединения никеля (II) осаждали раствором гидроксида натрия или насыщенным раствором ортофосфата натрия, а также отработанным обезжиривающим раствором, содержащим смесь гидроксида, карбоната и фосфата натрия. Степень извлечения ионов никеля (II) при использовании в качестве осадителя раствора обезжиривания составила 97%, а при использовании раствора гидроксида натрия или фосфата натрия – 99,9%. Проведены рентгенофазовый, а также элементный и комплексный термический анализы образцов осадков, получены их микрофотографии, а также сняты ИК-спектры поглощения. Выделенные из отработанных электролитов никелирования окрашенные соединения обладали зеленой цветовой гаммой и высоким содержанием хромофорных ионов, что указывает на возможность использования этих соединений для получения пигментов. Полученные осадки высушивали, прокаливали, мололи, просеивали и использовали в качестве пигментных композиций, для которых определяли маслоемкость первого и второго рода, кислотность, водорастворимость, укрывистость.

Ключевые слова: отработанные растворы никелирования, пигмент, оксид никеля, фосфат никеля, переработка.

V. A. Ashuiko, I. N. Kandidatova, L. N. Novikova
Belorussian State Technological University

NICKEL PIGMENTS PREPARATION BY SPENT NICKEL-PLATING ELECTROLYTE PRECIPITATION

A way to recycle spent waste sulfuric acid nickel electrolytes by nickel compounds extracting is offered and in this paper. The nickel (II) ions concentration was defined by chemical analysis and solid phase composition were determined by elemental analysis.

Slightly soluble nickel (II) compounds were precipitated with sodium hydroxide solution and saturated sodium orthophosphate solution during boiling. Also waste degreasing solution containing sodium hydroxide, sodium carbonate and sodium phosphate was used. Nickel (II) ions extraction degree for degreasing solution precipitation was 97%, and for sodium hydroxide solution or sodium orthophosphate solution precipitation – 99,9%. For nickel (II) compounds obtained X-ray analysis, elemental analysis and thermal analysis were carried out, their IR-absorption spectra micrographs were obtained. Colored compounds obtained from waste electrolytes had various shades of green colour scheme and high concentration of chromofore ions. That made them possible for pigments producing. The precipitates obtained were dried, calcinated, milled, sifted and then used as pigment compositions.

Key words: spent nickel electrolytes, pigment, nickel oxide, nickel phosphate, recycling.

Введение. В настоящее время в Беларуси существует более 140 промышленных предприятий, на базе которых функционирует гальваническое производство [1]. Нанесение гальванических покрытий является способом защиты металлов от коррозии, а также позволяет повысить электропроводность, износостойкость и другие свойства готового изделия. В Беларуси наиболее распространены цинковые, хромовые и никелевые покрытия.

Основная роль никелевого покрытия – защитно-декоративная. Кроме защитно-декоративного назначения никелирование широко ис-

пользуется в химической промышленности для защиты рабочих поверхностей оборудования от воздействия различных агрессивных сред. Никелевые покрытия используются как промежуточный подслои для нанесения других покрытий на сталь с целью обеспечения прочного сцепления покрытий с основой, а также для повышения износостойкости трущихся деталей.

В современные электролиты никелирования вводят специальные добавки неорганического и органического происхождения, которые повышают растворимость анодов, предупреждают образование шлама, позволяют

получить непосредственно из ванн блестящие осадки с выравниванием поверхности основного металла, а также повышают твердость покрытия и уменьшают пористость слоев [2, 3].

Гальваническое производство значительно увеличивает нагрузку на окружающую среду вследствие образования большого объема сточных вод. Хотя существующие электролиты устойчивы и в процессе эксплуатации подвергаются периодической очистке и корректировке состава, тем не менее со временем электролиты требуют замены вследствие их загрязнения. Слив отработанных электролитов осуществляется на различных предприятиях с различной периодичностью (от нескольких раз в год до одного раза в пять лет) после накопления в рабочем растворе продуктов, необратимо ухудшающих технологические параметры работы гальванической ванны.

Объем отработанных растворов электролитов обычно невелик и определяется размером гальванических ванн, который обычно варьируется от 0,5 до 1,5 м³, и их количеством на предприятии. При этом отработанные растворы электролитов являются высококонцентрированными (содержание основных компонентов до 200–250 г/л) и значительно загрязняют окружающую среду.

Отработанные растворы гальванических производств характеризуются высокой концентрацией хромофорных ионов, поэтому целесообразным является исследование возможности получения из растворов электролитов окрашенных соединений, которые затем могут быть использованы при получении пигментов, что позволит частично решить проблему импортозамещения неорганических пигментов для нужд промышленности.

В настоящей работе изучалось получение малорастворимых соединений никеля (II) из отработанных растворов никелирования. Полученные в результате работы никельсодержащие соединения использовались при получении пигментных композиций.

Методика эксперимента. Соединения никеля получали методом осаждения из растворов. Для получения соединений никеля (II) использовались отработанные электролиты никелирования, растворы гидроксида натрия, фосфата натрия и отработанный раствор обезжиривания следующего состава: NaOH – 6 г/л; Na₂CO₃ – 30 г/л; Na₃PO₄ – 30 г/л.

Предварительно в изучаемых растворах определяли содержание ионов никеля (II) методом химического анализа и состав конденсированной фазы методом элементного анализа.

Исследование однородности образцов и поэлементного распределения в них отдельных компонентов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 5610LV (Япония) с использованием системы электронного

зондового энергодисперсного рентгено-флуоресцентного анализатора марки JED 22-01.

Рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для изучения фазового состава полученных образцов и проводили на установке ДРОН-3 с ионизационной регистрацией рассеянных лучей (излучение CuK_α) и рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия).

Инфракрасные спектры поглощения образцов, использовавшиеся для идентификации соединений, а также качественной оценки содержания свободной и связанной воды в образцах, в интервале волновых чисел 350–4000 см⁻¹ записывали в таблетированных с KBr («ч. ч.») смесях на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET. Масса навески составляла ≈1 мг. Погрешность определения частот колебаний не превышала ±2 см⁻¹.

Основная часть. С целью определения качественного и количественного состава отработанного электролита никелирования раствор упарили, а затем конденсированную фазу подвергли элементному анализу, результаты которого приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты элементного анализа образца, полученного упариванием отработанного электролита никелирования

Химический элемент	Доля, мас. %
O	31,47
Si	0,42
S	11,96
Cl	8,11
Ni	48,04
<i>Итого</i>	100,00

Приведенные данные свидетельствуют о наличии в образце никеля, серы, хлора, кремния и кислорода. Согласно данным [2], основным компонентом кислых электролитов никелирования являются сульфат и хлорид никеля (II), что согласуется с полученными результатами элементного анализа.

Гидроксид никеля (II) получали из отработанного раствора никелирования, осаждавая его раствором гидроксида натрия (NaOH – 30 г/л).

Гидратированный фосфат никеля получали осаждением ионов никеля (II) насыщенным при 25°C раствором Na₃PO₄. Осаждение проводили при кипячении.

При использовании раствора обезжиривания для получения осадка никельсодержащих соединений предварительно были определены необходимые количества раствора осадителя [4]. Наибольшая степень извлечения ионов Ni²⁺, а следовательно, наибольший выход конечного

продукта наблюдался при двукратном избытке осаждающего раствора обезжиривания по отношению к исходному количеству ионов Ni^{2+} .

Исходную и остаточную концентрацию ионов Ni^{2+} определяли прямым титрованием ионов Ni^{2+} раствором ЭДТА в присутствии мурексида. Для каждого раствора проводили титрование пяти проб, полученные данные усреднялись. По результатам титрования рассчитывали массу ионов никеля (II) в анализируемой пробе.

Исходная концентрация ионов никеля (II) в отработанном электролите никелирования составила 68,10 г/л. Остаточная концентрация ионов никеля (II) в фильтрате для случая осаждения ионов Ni^{2+} обезжиривающим раствором составила 1,80 г/л, а для случая осаждения раствором гидроксида натрия – 0,06 г/л.

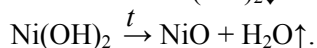
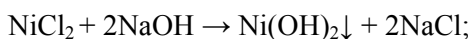
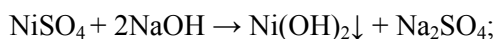
Степень извлечения ионов никеля (II) рассчитывали по формуле

$$\frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{нач}}} \cdot 100\%,$$

где $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{ост}}$ – начальная и остаточная концентрации ионов никеля (II) в пробе.

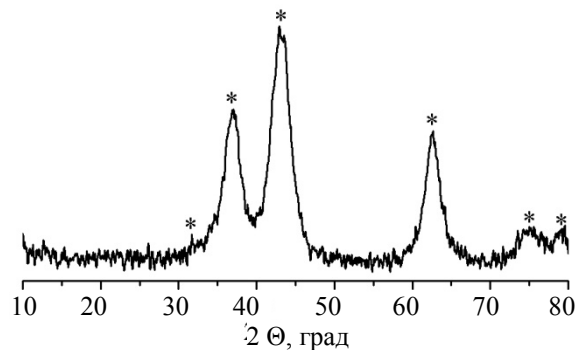
Рассчитанная степень извлечения никеля (II) при использовании обезжиривающего раствора и раствора NaOH составила 97 и 99,9% соответственно.

Оксид никеля (II) из отработанного электролита получали по следующим реакциям:



Гидроксид никеля (II) осаждали концентрированным раствором гидроксида натрия (NaOH – 30 г/л), взятым с 10%-ным избытком по отношению к содержанию ионов Ni^{2+} в растворе. Осаждение проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Осадок подвергали пятикратной декантации с последующей промывкой на фильтре. Высушенный осадок был плотным, мелкодисперсным, темно-зеленого цвета. Согласно данным [5], гидроксид никеля (II) разлагается на оксид никеля (II) и воду при температуре 230°C, поэтому отфильтрованный осадок высушивали, перетирали в фарфоровой ступке, а затем дегидратировали в сушильном шкафу при температуре 240°C в течение 2 ч. При обезвоживании цвет осадка изменялся, что не противоречит литературным данным, согласно которым цвет оксида никеля (II) в зависимости от способа получения и содержания воды в образце варьирует от светло- до темно-зеленого [5]. Дегидратированный образец измельчали в агатовой ступке и просеивали на сите с размером отверстий 0,2 мм.

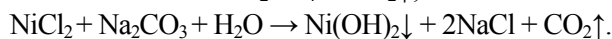
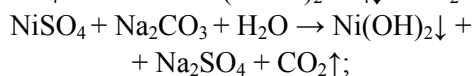
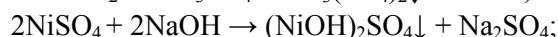
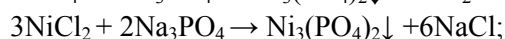
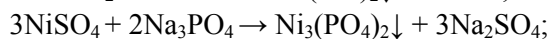
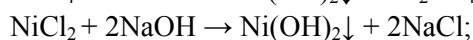
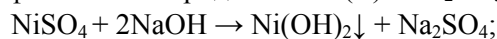
В результате был получен образец серо-зеленоватого цвета, который был однофазным по данным рентгенофазового анализа и представлял собой оксид NiO (рис. 1).



* фаза NiO (JCPDS ICDD No. 01-089-5881)

Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма полученного образца оксида никеля

Так как раствор обезжиривания содержит гидроксид, карбонат и фосфат натрия, то при осаждении ионов Ni^{2+} осадок может представлять собой смесь фосфата $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$, основных фосфатов, сульфатов и, возможно, некоторых других соединений никеля. Образование малорастворимых соединений никеля возможно по реакциям обмена при взаимодействии сульфата или хлорида никеля (II) с гидроксидом и фосфатом натрия и по реакции совместного гидролиза при взаимодействии сульфата либо хлорида никеля (II) с Na_2CO_3 :



Процессы осаждения проводили при комнатной температуре и перемешивании. Осадок отфильтровывали, промывали и высушивали.

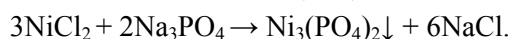
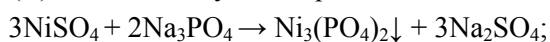
Результаты элементного анализа осадка, полученного из отработанного электролита никелирования осаждением ионов Ni^{2+} раствором обезжиривания, приведены в табл. 2, из которой видно, что исследованный образец содержит некоторое количество серы.

Наличие соединений серы в осадке может объясняться образованием малорастворимой основной соли $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$. Присутствие значительного количества натрия в соединениях осадка малопонятно и требует специальных исследований конденсированной фазы.

Таблица 2
Результаты элементного анализа образца осадка, полученного из электролита никелирования осаждением обезжиривающим раствором

Химический элемент	Доля, мас. %
O	27,05
Na	6,41
Si	0,10
P	2,25
S	3,51
Ni	60,68
<i>Итого</i>	100,00

При получении фосфата никеля (II) к отработанному электролиту приливали избыточное количество насыщенного при 25°C раствора фосфата Na_3PO_4 . Получение фосфата никеля (II) идет по следующим реакциям



Процесс осаждения вели при кипячении. После охлаждения из раствора выпадает осадок кристаллогидрата $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [5]. Осадок несколько раз промывали, отфильтровывали и сушили до твердого состояния, после чего измельчали. Фосфат никеля (II), используемый в антикоррозионных пигментах, должен отвечать определенным требованиям, в частности, массовая доля воды в нем должна быть минимальной [4, 6].

Осадок, содержащий гидратированный фосфат никеля (II), прокачивали в муфельной печи при температуре 860°C для удаления воды. Согласно полученным термогравиметрическим кривым, при нагревании навески образца от 25 до 990°C потеря массы составляет 42,9%, причем 42,5% массы теряется при температуре до 860°C. Следовательно, прокачивание при 860°C приводит к почти полному удалению воды из образца.

На рис. 2 приведены ИК-спектры образца 1, содержащего кристаллогидрат фосфата никеля (II) (кривая 1), и образца 2, прокаленного при 860°C в течение 1 ч (кривая 2). ИК-спектр образца 1 по положению и интенсивности полос соответствует соединению $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [7]. Полосы 3441, 3148, 3010 cm^{-1} отвечают валентным колебаниям молекул воды. Смещение полос в низкочастотную область свидетельствует о том, что молекулы воды участвуют в образовании достаточно прочных водородных связей. В спектре образца 2 наблюдается уменьшение интенсивности этих полос и полученный спектр отвечает спектру $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ [7]. Наличие в спектре образца 2 полосы 1595 cm^{-1} , обусловленной деформаци-

онными колебаниями молекул воды, может быть объяснено поглощением небольшого количества атмосферной влаги гигроскопичным образцом фосфата никеля (II) после прокачивания.

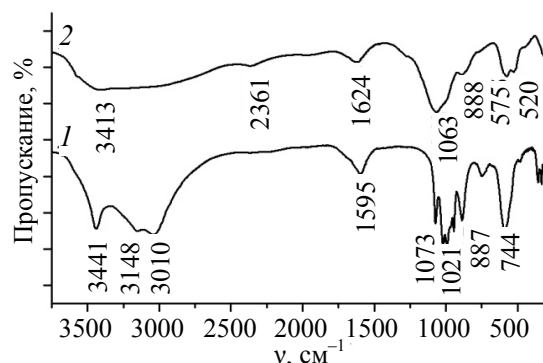


Рис. 2. ИК-спектры поглощения:
 1 – образец 1; 2 – образец 2

После прокачивания образец растирали в агатовой ступке и просеивали. Цвет полученного образца темно-зеленый.

Полученные соединения никеля обладают равномерной окраской различных оттенков зеленого цвета, что связано с содержанием в отработанных растворах никелирования специальных добавок и с различными условиями термообработки.

Полученные из отработанных растворов никелирования оксид никеля, фосфат никеля и смесь других соединений использовали при создании пигментных композиций. Хромофорные ионы Ni^{2+} определяют зеленую окраску пигментов. Для пигментных составов определялись маслосъемность первого и второго рода, кислотность, водорастворимость, укрывистость.

Заключение. В работе изучена возможность получения окрашенных соединений, которые могут быть впоследствии использованы в производстве неорганических пигментов, из отходов промышленных гальванических производств. Показано, что степень извлечения ионов Ni^{2+} из отработанных растворов электролитов никелирования при использовании как осадителя раствора обезжиривания составила 97%, а при использовании раствора гидроксида натрия или фосфата натрия – 99,9%. Полученные в работе соединения никеля (II) могут быть использованы для получения антикоррозионных пигментов. Высокая степень очистки отработанных растворов от ионов Ni^{2+} , которая достигается при использовании предложенных реагентов, позволяет применить их для снижения отрицательного воздействия соединений никеля на окружающую среду.

Литература

1. Марцуль В. Н., Залыгина О. С. Экологические вопросы организации гальванического производства // Экология на предприятии. 2014. № 8. С. 34–49.

2. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
3. Мамаев В. И., Кудрявцев В. Н. Никелирование: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. 198 с.
4. Ашуйко В. А. [и др.] Фосфатосодержащие пигменты для лакокрасочных покрытий металлов с улучшенными антикоррозионными свойствами // Энергоэффективность и ресурсосбережение: материалы белорусско-германского семинара (Минск, 3–5 июля 2013 г.). Минск: БНТУ, 2013. С. 55–58.
5. Руководство по препаративной неорганической химии / под ред. Г. Брауэра. М.: Изд-во иностран. лит-ры, 1956. 447 с.
6. Орехова С. Е., Ашуйко В. А., Салычиц О. И. Синтез и свойства пигментов, обеспечивающих антикоррозионные свойства лакокрасочных материалов // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы IX Междунар. науч.-техн. конф. Минск: Беларуская навука, 2012. С. 105–110.
7. Печковский В. В., Мельникова Р. Я., Дзюба Е. Д. [и др.]. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. 248 с.

References

1. Martsul V. N., Zalygina O. S. Environment issues on electroplating organization. *Ecologiya na predpriyatii* [Ecology at the enterprise], 2014, no. 8, pp. 34–49 (in Russian).
2. Kudryavtsev N. T. *Electroliticheskie pokrytiya metallami* [Electrolytic coating of metals]. Moscow, Chimiya Publ., 1979. 352 p.
3. Mamaev V. I., Kudryavtsev N. T. *Nikelirovanie* [Nickel-plating]. Moscow, RHTU im. D. I. Mendeleeva Publ., 2014. 198 p.
4. Ashuiko V. A. [et al.] Phosphate-containing pigments for metal coatings with improved corrosion protection. *Materialy belorussko-nemetskogo seminara "Energoeffektivnost' i resursosberezhenie"* [Materials of Belarusian-German Seminar "Energy efficiency and resource saving"]. Minsk, 2013, pp. 55–58 (in Russian).
5. *Handbuch der Praeparativen Anorganischen Chemie*. Herausgegeben von Georg Brauer. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 1978. 447 p. (Russ. ed.: ed. by G. Brauer. *Rukovodstvo po preparativnoi neorganicheskoi himii*. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoy literatury Publ., 1956. 447 p.).
6. Orekhova S. E., Ashuiko V. A., Salychits O. I. Synthesis and properties of pigments providing anti-corrosion properties of paints. *Materialy IX Mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii "Energo-i materialosberegayushchie ekologicheski chistye tekhnologii"* [Materials of IX International Scientific and Practical Conferention "Energy- and material-saving environmentally friendly technologies"]. Minsk, 2012, pp. 105–110 (in Russian).
7. Pechkovskiy V. V., Mel'nikova R. Ya., Dzyba Ye. D. [et al.] *Atlas infrakrasnykh spektrov fosfatov. Ortofosfaty* [Phosphates IR-spectra atlas. Orthophosphates]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 248 p.

Информация об авторах

Ашуйко Валерий Аркадьевич – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ashuiko@belstu.by

Кандидатова Ирина Николаевна – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kin1988@mail.ru

Новикова Лариса Николаевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: novikova@belstu.by

Information about the authors

Ashuiko Valeriy Arkad'evich – Ph. D. Chemistry, associate professor, associate professor, Department of General and Inorganic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ashuiko@belstu.by

Kandidatova Irina Nikolaevna – Ph. D. Chemistry, researcher, Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kin1988@mail.ru

Novikova Larisa Nikolaevna – Ph. D. Chemistry, associate professor, associate professor, Department of General and Inorganic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: novikova@belstu.by

Поступила 18.02.2015

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА, ТЕПЛОТЕХНИКА И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ

УДК 621.5:519.6

А. А. Андрижиевский¹, А. Г. Трифонов¹, Л. С. Кулик²

¹Белорусский государственный технологический университет

²ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны»
Национальной академии наук Беларуси

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАССИВНОЙ СИСТЕМЫ ОТВОДА ТЕПЛА ОТ ЗАЩИТНОЙ ОБОЛОЧКИ АЭС В РЕЖИМЕ ТЕРМОКОНВЕКЦИИ

В рамках формализованных шаблонов программного пакета COMSOL Multiphysics разработан модельный аналог системы пассивного отвода тепла от защитной оболочки АЭС. Для численной реализации модельного аналога системы пассивного отвода тепла от защитной оболочки использовался метод конечных элементов в интерпретации системы COMSOL Multiphysics. В связи с большим числом расчетных ячеек теплообменник-конденсатор системы пассивного отвода тепла от защитной оболочки в расчетах представлен в виде плоских поверхностей. Модель описания процессов переноса строится на решении универсальных уравнений сохранения количества движения, массы и тепловой энергии. В расчете решается нестационарная задача на установление. На границе теплопередающих поверхностей принято граничное условие второго рода. По результатам численного моделирования получено, что теплообменник-конденсатор системы пассивного отвода тепла от защитной оболочки работает в импульсном режиме. Скачки расхода теплоносителя составляют 150–200 с, что подтверждено в экспериментах Центрального котло-турбинного института. Получен удельный тепловой потокот 2 до 5 кВт/м² и суммарный тепловой поток от 60 до 150 кВт на одну секцию в зависимости от температурных условий под куполом и теплоотдачи на теплообменной поверхности.

Ключевые слова: аварийные выбросы АЭС, процессы переноса, моделирование, вычислительный шаблон.

A. A. Andrizhievskiy¹, A. G. Trifonov¹, L. S. Kulik²

¹Belarusian State Technological University

²Joint Institute for Power and Nuclear Research –
Sosny of National Academy of Sciences of Belarus

MODELING OF PASSIVE HEAT REMOVAL SYSTEM OF NUCLEAR POWER PLANT CONTAINMENT IN THERMAL CONVECTION MODE

The modeling analogue of system of passive heat removal from a protective cover is developed within the limits of the formalized templates of COMSOL Multiphysics software package. The method of final elements in COMSOL Multiphysics system interpretation was used for numerical realization of modeling analogue of system of passive heat removal from a protective cover. The heat exchanger of system of passive heat removal from a protective cover is presented in calculations in the form of flat surfaces because of a great number of settlement cells. The non-stationary problem in establishment is solved in calculation. By the results of numerical modeling it is received that the heat exchanger and condenser of system of passive heat removal from a protective cover works in a pulse mode. Recurrence of jumps of the expense of the heat-carrier in computing experiments made size of an order 150–200 sec. The specific thermal stream and total thermal stream per one section of the heat exchanger of system of passive heat removal depending on temperature conditions under a dome of a protective cover of NPP was received.

Key words: emergency emissions of NPP, transfer processes, modeling, computing template.

Введение. В обеспечении безопасности АЭС определяющей проблемой остается надежность отвода остаточных тепловыделений. Система аварийного охлаждения реактора является наиболее сложной и ответственной, в значительной

степени определяющей идеологию построения структуры станции в целом.

Приоритетность пассивных средств и способов защиты станций определяется их принципиальными преимуществами по сравнению

с активными системами: функционирование без потребления электроэнергии, отсутствие необходимости применения управляющих сигналов от контрольно-измерительной аппаратуры и вмешательства эксплуатационного персонала [1, 2].

В настоящее время в мире ведется широкий поиск новых подходов к проблеме создания пассивных систем расхолаживания реакторной установки, а также пассивных систем для преодоления последствий запроектных аварий с разгерметизацией первого контура, таких, например, как системы отвода тепла от защитной оболочки. Обычно задача решается путем использования запаса воды в емкостях. Системы работают на естественной циркуляции теплоносителя, причем энергия остаточного тепловыделения отводится путем нагрева и испарения определенного запаса воды. При этом считается, что условия возникновения и развития аварии позволяют через определенный промежуток времени (примерно 72 ч) восстановить управление, электроснабжение, подачу охлаждающей воды и т. д.

Для управления запроектными авариями предусмотрены пассивные системы отвода тепла от парогенераторов (СПОТ ПГ) и от защитной оболочки (СПОТ ЗО).

Система пассивного отвода тепла от защитной оболочки обеспечивает длительный (не менее 24 ч) отвод тепла из объема защитной оболочки при запроектных авариях, связанных с потерей теплоносителя первого контура, полным обесточиванием и отказом спринклерной системы. СПОТ ЗО (рис. 1) включает в себя теплообменники-конденсаторы, размещенные в верхней части объема контейнента и связанные трубопроводами с баками аварийного отвода тепла (БАОТ).

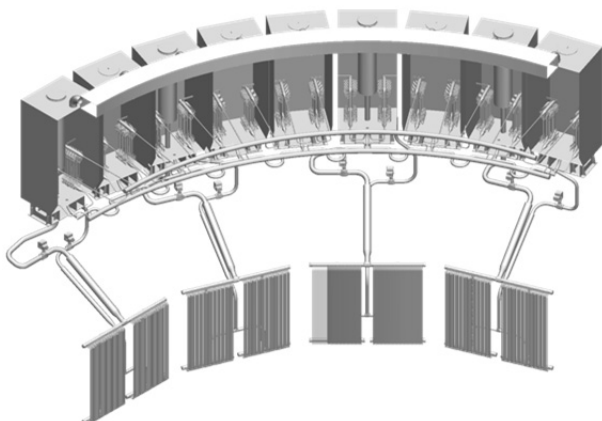


Рис. 1. Система пассивного отвода тепла от защитной оболочки АЭС

При авариях, сопровождающихся поступлением пара в контеймент и ростом температуры в нем, начинается отвод тепла к теплообменни-

кам-конденсаторам за счет процессов естественной конвекции и конденсации. При этом возникает естественная циркуляция в контуре СПОТ ЗО и отвод тела к воде в аварийных баках.

Основная часть. Цель работы:

- разработка методической основы имитационного моделирования теплогидравлических процессов в теплообменных аппаратах и контурах пассивных систем отвода остаточных тепловыделений от реакторной установки и защитной оболочки к конечному поглотителю проекта «АЭС-2006»;

- создание имитационного программного комплекса для расчета пассивных систем безопасности проекта «АЭС-2006»;

- проведение ряда вычислительных экспериментов для определения оптимальных условий работы пассивных систем безопасности проекта «АЭС-2006» и разработка управляющих алгоритмов;

- обоснование проектных характеристик пассивных систем безопасности проекта «АЭС-2006» применительно к условиям Республики Беларусь.

Теплогидравлические процессы, протекающие во время работы в теплообменных аппаратах и контурах СПОТ ПГ и СПОТ ЗО, происходят в условиях естественной циркуляции и фазовых переходах теплоносителя и являются достаточно сложными для их аналитического разрешения. Экспериментальные исследования являются дорогостоящими и требуют большого времени на создание стенда и проведение большого числа экспериментов для набора статистики. Оптимальным в данном случае является создание имитационной компьютерной модели и проведение численных экспериментов.

Исследование пассивных систем с естественным охлаждением требует совместного моделирования следующих нестационарных процессов:

- конденсации пара из парогазовой смеси под защитной оболочкой на внешней теплообменной поверхности трубных пучков теплообменников-конденсаторов СПОТ ЗО;

- тепломассообменных процессов в контейменте защитной оболочки;

- конденсации теплоносителя (с учетом накопления неконденсирующихся газов) в трубных пучках теплообменников аварийного расхолаживания СПОТ ПГ;

- режимов кипения на внешних поверхностях трубных пучков теплообменников аварийного расхолаживания СПОТ ПГ, возможности возникновения режима пленочного кипения;

- перемешивания охлаждающей воды в баке аварийного охлаждения при отводе тепла от теплообменников аварийного расхолажи-

вания СПОТ ПГ, связанное стермоконвекцией и кипением;

– устойчивости работы контуров охлаждения СПОТ ПГ и СПОТ ЗО.

В данной работе в рамках формализованных шаблонов программного пакета COMSOL Multiphysics был разработан модельный аналог СПОТ ЗО.

Модель описания процессов переноса строится на решении универсальных уравнений сохранения количества движения, массы и тепловой энергии [3]:

$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} - [\eta(\nabla U + \nabla U)^T] + \rho U \nabla U + \nabla P(T - \bar{T}) \cdot g \cdot \rho \cdot \beta_{\text{жид}} = 0;$$

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla T \right) = \nabla(\lambda \nabla T) + Q_V,$$

где ρ – плотность среды; U – скорость потока; η – коэффициент динамической вязкости; P – гидростатическое давление; T – температура; $\beta_{\text{жид}}$ – коэффициент сжимаемости жидкости; C_p – удельная теплоемкость; \vec{u} – вектор скорости; λ – коэффициент теплопроводности; Q_V – объемный тепловой источник. Верхний индекс T – турбулентная составляющая, определяемая согласно к- ϵ модели турбулентности в интерпретации COMSOL Multiphysics.

Дополнительно решалось следующее уравнение сохранения массы паровой фазы над зеркалом испарения (для расчета теплового потока вследствие испарения):

$$\frac{\partial c''}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla c'' = \nabla(D'' \nabla c''),$$

где c'' – концентрация пара; D'' – коэффициент диффузии пара в воздухе.

Суммарный тепловой поток через поверхность раздела фаз имеет следующий вид:

$$q_{\text{sum}} = q_{\text{ev}} + q_{\text{con}},$$

где q_{ev} – тепловой поток вследствие испарения; q_{con} – тепловой поток в результате конвекции.

Суммарный тепловой поток в приближении метода приведенной пленки вблизи поверхности определялся как [4, 5]

$$q_{\text{sum}} = \frac{Nu}{L} \left[\lambda_{\text{mix}} (T_{\text{sf}} - T_{\infty}) + D'' \rho_{\text{mix}} k \cdot \ln \left(\frac{(m_{\text{mix}} (1 - c''))_{\infty}}{(m_{\text{mix}} (1 - c''))_{\text{sf}}} \right) \right],$$

где Nu – число Нуссельта; L – характерный линейный масштаб процессов у поверхности; λ_{mix} – коэффициент теплопроводности паровоздушной

смеси; T_{sf} – температура насыщения (у поверхности); T_{∞} – температура на удалении от поверхности; D'' – коэффициент диффузии пара в воздухе; ρ_{mix} – плотность паровоздушной смеси; k – скрытая теплота парообразования; m_{mix} – масса паровоздушной смеси; c'' – концентрация пара.

Для численной реализации модельного аналога СПОТ ЗО использовался метод конечных элементов в интерпретации системы COMSOL Multiphysics (рис. 2).

В качестве объекта имитационного моделирования рассматривался представленный на рис. 2 базовый элемент СПОТ ЗО, состоящий из двух теплообменников-конденсаторов и бака аварийного отвода тепла.

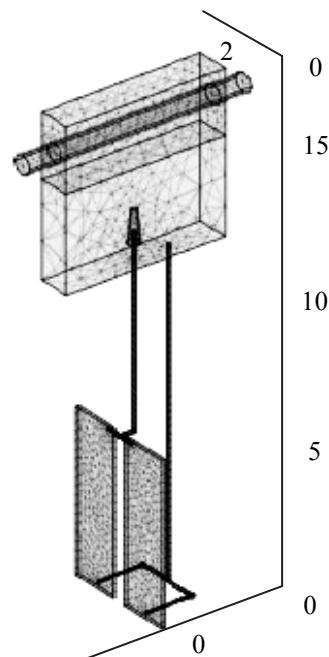


Рис. 2. Модельный аналог элемента СПОТ ЗО с разбиением конечных элементов в интерпретации системы COMSOL Multiphysics

Горячий воздух вместе с парами водяного теплоносителя конденсируется и отдает тепло теплообменнику-конденсатору СПОТ. Соответственно происходит нагрев внутреннего теплоносителя. Вследствие разности плотностей организуется конвекция внутри контура СПОТ. Нагретый теплоноситель поднимается вверх по трубам и поступает в БАОТ через отбойник, а холодная жидкость из БАОТ опускается вниз и через нижний коллектор поступает в теплообменник-конденсатор. В БАОТ жидкость нагревается и через внешнюю открытую поверхность уносится во внешнюю среду. Связь с внешней средой установлена через гидрозатвор (в данной работе не рассматривается). Теплоотвод из-под купольного пространства осуществляется до тех пор, пока не произойдет испарение всей воды в БАОТ.

В связи с большим числом расчетных ячеек теплообменник-конденсатор в расчетах представлен в виде плоских поверхностей.

В рамках выполненных вычислительных экспериментов решалась нестационарная задача на установление. Исходные данные для расчета приведены в таблице.

Исходные данные для расчета

Параметр	Значение
Температура под оболочкой, К	375
Начальная температура в баке охлаждения, К	293
Коэффициент сжимаемости для воды (1/К)	0,005
Давление окружающей среды, Па	102 350
Коэффициент теплоотдачи, Вт/(м ² · К)	22
Геометрический размер секции, м	5×1,5×0,1
Геометрический размер трубопроводов, м	0,1
Геометрический размер БАОТ, м	5×5×1

В начальный момент температура принимается равной 293 К. При возникновении аварийной ситуации температура под куполом принимается равной 375 К. На границе теплопередающих поверхностей принято граничное условие второго рода.

В данных вариантных расчетах коэффициент теплоотдачи принимался равным от 10 до 22 Вт/(м² · К). Начальный уровень воды в баке БАОТ равен 3 м.

Результаты эксперимента представлены на рис. 3–5.

Для численного моделирования был выбран начальный период эксплуатации СПОТ 30 при выходе на квазистационарный режим. При этом наибольший температурный перепад по высоте наблюдается в двух симметричных секциях теплообменника-конденсатора. Наиболее развитое конвективное течение происходит в БАОТ над зеркалом испарения в паровоздушном объеме, что видно по интенсивности функций тока (рис. 3).

По результатам вычислительного эксперимента установлено, что в зависимости от температурных условий под куполом и уровня теплоотдачи на теплообменной поверхности удельный тепловой поток равен от 2 до 5 кВт/м² (на одну секцию СПОТ 30 (секций 64)), что соответствует суммарному тепловому потоку от 60 до 150 кВт.

На рис. 4 представлена динамика изоповерхностей температуры с выходом СПОТ 30 на квазистационарный режим работы.

Как следует из вида изоповерхностей температуры на рис. 4, наблюдается их совпадение через некоторые промежутки времени, что свидетельствует об импульсном режиме работ СПОТ 30. При этом в рамках вычислительного эксперимента получено, что скачки расхода теплоносителя происходят через ≈150–200 с. Наличие импульсного режима в работе СПОТ 30 согласуется с результатами экспериментальных исследований [5].

В секциях теплообменника-конденсатора можно выделить отдельные взаимовлияющие процессы. В начальный момент времени, когда теплоноситель в секциях относительно холодный, наблюдается интенсивный подвод тепла вследствие увеличенной разности температур под оболочкой и на теплообменной поверхности. Однако движущая сила по контуру невелика, соответственно, и скорость циркуляции по контуру также невелика. По мере прогрева секций теплообменника возрастает подъемная сила,двигающая теплоноситель по контуру. Одновременно с этим процессом происходит заброс холодной воды из БАОТ в нижнюю часть теплообменника, что снижает движущую силу. Такие процессы носят периодический характер.

Периодичность колебания скорости теплоносителя (соответственно и расхода) в средней части секции теплообменника-конденсатора в рамках вычислительных экспериментов иллюстрируется рис. 5.

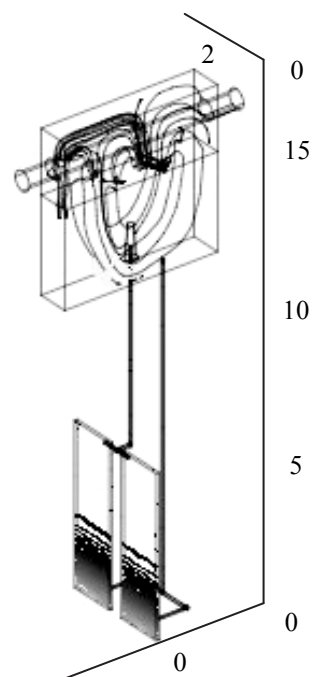


Рис. 3. Расчетные значения изоповерхностей температуры и функции тока при эксплуатации СПОТ 30 – шкала температур изменяется от 293К (светлый тон) до 303К (темный тон)

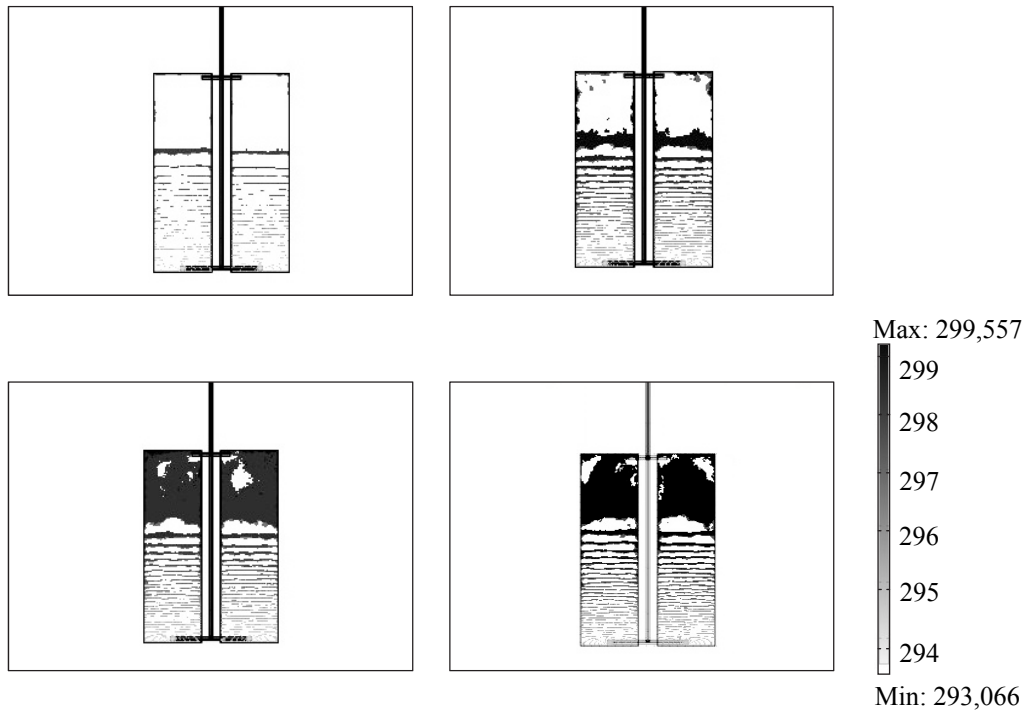


Рис. 4. Градиентное представление динамики изоповерхностей температуры в моменты времени 0; 50; 150; 200 с от начала сброса (градиент температур согласно рис. 3)

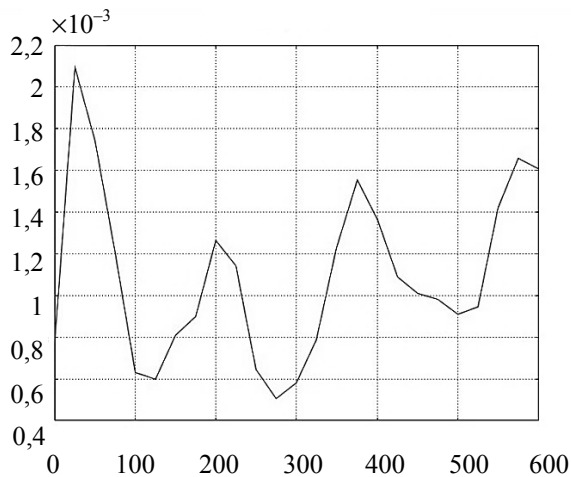


Рис. 5. Периодические изменения скорости теплоносителя в средней части секции теплообменника-конденсатора

Импульсный характер движения отмечается на всех режимах от начального периода запуска до перехода в квазистационарный режим.

Заключение. В рамках формализованных шаблонов программного пакета COMSOL Multiphysics разработан пространственный модельный аналог процессов теплопереноса

в системы пассивного отвода тепла от защитной оболочки АЭС.

Показано, что интенсивность циркуляции теплоносителя в контуре пассивной системы отвода тепла имеет циклический характер. Указанный вычислительный результат согласуется с выводами экспериментальных исследований на натуральных образцах СПОТ 30. В данной работе даны возможные физические причины указанного явления на начальной стадии работы СПОТ 30. Вместе с тем при протекании теплообменных процессов в области кипения теплоносителя импульсный характер работы спот может быть связан с явлением динамической неустойчивости системы охлаждения вследствие кризиса кипения второго рода.

В расчетах получено, что в зависимости от температурных условий под куполом и теплоотдачи на теплообменной поверхности удельный тепловой поток равен от 2 до 5 кВт/м² на одну секцию (секций 64), что соответствует суммарному тепловому потоку от 60 до 150 кВт.

Разработанный вычислительный шаблон и результаты данного исследования могут быть использованы для проведения анализа безопасности работы белорусской АЭС.

Литература

1. Безлепкин В. В., Семашко С. Е., Сидоров В. Г., Ивков И. М. ЛАЭС II: обоснование пассивных систем безопасности // РосЭнергоАтом. 2008. № 2. С. 18–23.
2. Свириденко И. И. Показатели надежности автономной системы пассивного отвода теплоты ВВЭР на основе двухфазных термосифонов // Сборник научных трудов СНИЯЭиП / СНИЯЭиП. 2005. № 14. С. 14–25.

3. Андрижиевский А. А., Пронкевич Т. Ю., Трифонов А. Г. Оценка условий теплообмена в бассейне выдержки отработавшего ядерного топлива с учетом эффекта испарения // Труды БГТУ. 2012. № 3: Химия и технология неорганических веществ. С. 145–149.

4. Ландау, Л. Д., Лифшиц, Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.

5. Андрижиевский А. А., Михалевиц А. А., Трифонов А. Г. Моделирование термоконвективных течений в динамических газожидкостных слоях водных охладителей // Доклады Академии наук Беларуси. 1995. Т. 39. № 3. С. 109–113.

References

1. Bezlepkin V. V., Semashko S. E., Sidorov V. G., Ivkov I. M. LNPP 2: support of passive safety systems. *RosEnergoatom* [RosEnergoatom], 2008, no. 2, pp. 18–23 (in Russian).

2. Sviridenko I. I. Reliability of passive heat dissipation system of PWR based on two-phase thermosiphons. *Sbornik trudov SNIYaEiP* [The collection of proceedings of the SNUNEP], 2005, no. 14, pp. 14–25 (in Russian).

3. Andrizhievskiy A. A., Pronkevich T. Y., Trifonov A. G. Assessment of conditions of heat exchange in the extracts of spent nuclear fuel, taking into account the effect of evaporation. *Trudy BGTU* [Proceedings of the BSTU], 2012, no. 3, pp. 145–149 (in Russian).

4. Landau L. D., Lifshits E. M. *Statisticheskaya fizika* [Statistical physics]. Moscow, Nauka, 1964. 568 p.

5. Andrizhievskiy A. A., Mihalevich A. A., Trifonov A. G. Modelling of thermal convective currents in gas-fluid dynamic layers of water cooler. *Doclady akademii nauk Belarusi* [Reports of Academy of Sciences of Belarus], 1995, vol. 39, no. 3, pp. 109–113 (in Russian).

Информация об авторах

Андрижиевский Анатолий Альгертович – доктор технических наук, профессор кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: aaandri@mail.ru

Трифонов Александр Георгиевич – доктор технических наук, профессор кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tral@list.ru

Кулик Лилия Сергеевна – младший научный сотрудник. ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси (220109, г. Минск, ул. акад. А. К. Красина, 99, Республика Беларусь). E-mail: knopka.lija@mail.ru

Information about the authors

Andrizhievskiy Anatoliy Al'gertovich – D. Sc. Engineering, professor, Department of Energy-Saving, Hydraulics and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aaandri@mail.ru

Trifonov Alexander Georgievich – D. Sc. Engineering, professor, Department of Energy-Saving, Hydraulics and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tral@list.ru

Kulik Liliya Sergeevna – junior researcher. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of National Academy of Sciences of Belarus (99, Academician A. K. Krasin str., 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: knopka.lija@mail.ru

Поступила 19.02.2015

УДК 536.2:519.6

А. А. Андрижиевский¹, А. Г. Лукашевич²¹Белорусский государственный технологический университет²ГУО «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны»

Национальной академии наук Беларуси

**БАЗОВЫЙ ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС МЕТОДА
АНАЛИЗА ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ТЕПЛООБМЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ**

В основу предлагаемого метода анализа теплогидравлических характеристик многослойных поверхностей теплообмена положена процедура использования реальной конфигурации этих поверхностей в качестве базовой при расчете предлагаемых к внедрению конструкций. При этом одним из ключевых моментов является практическая реализация описываемого метода в виде базового программного комплекса, включающего несколько модельных блоков, общий интерфейс пользователя и общую информационно-аналитическую базу данных.

Модельные блоки представленного в работе программного комплекса содержат вычислительные шаблоны различной размерности и различной тематической направленности, в том числе: модельный блок анализа трубчатых поверхностей теплообмена; модельный блок анализа пластинчатых теплообменников; модельный блок анализа процессов переноса в системах пристанционного хранения отработанного ядерного топлива. Единая информационно-аналитическая база данных содержит следующие тематические разделы: теплофизические свойства рабочих тел и конструкционных материалов; классификация и конструктивные особенности теплообменных устройств; методы анализа и оптимизации теплотехнических параметров теплообменных устройств; справочную информацию о характеристиках программного комплекса.

Результаты применения программного комплекса свидетельствуют о его эффективности при анализе процессов переноса в областях сложной формы. Программный комплекс открыт для модернизации.

Ключевые слова: теплообменные устройства, процессы переноса, моделирование, вычислительные шаблоны.

A. A. Andrizhievskiy¹, A. G. Lukashevich²¹Belarusian State Technological University²Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of National Academy Sciences of Belarus**BASE PROGRAM COMPLEX OF THE METHOD
OF ANALYSIS OF THERMAL CHARACTERISTICS
OF HEAT-EXCHANGE SURFACES OF COMPLEX SHAPES**

A method of the analysis of thermal hydraulic parameters of multilayered surfaces of heat exchange is based on the procedure of the use of a real configuration of these surfaces when calculating the introduced constructions. Thus, one of the key moments is realization of a described method in the form of the base program complex including some of modeling blocks, the general user interface and the general information-analytical database.

The described modeling blocks contain some N-dimensional and various thematic orientation computing templates including the modeling block of the analysis of tubular surfaces of heat exchange; the modeling block of the analysis of lamellar heat exchangers; the modeling block of the analysis of processes of the carry of fulfilled nuclear fuel in the storage systems of the atomic power station. The uniform information-analytical database contains the data about thermo physical properties of working bodies and constructional materials; classification and design features of heat-exchange devices; the methods of analysis and optimization of thermal parameters of heat-exchange devices.

The results of application of the program complex indicate its efficiency while analyzing the processes of the carry in areas with the irregular shape. The program complex is supposed to be upgraded.

Key words: heat-exchange devices, transfer processes, modeling, computing template.

Введение. На рынке энергетического оборудования Республики Беларусь имеется широкий спектр теплообменных устройств, отличающихся как назначением, так и конфигурацией

теплообменных поверхностей и способами их компоновки.

Одним из условий продвижения мощностного ряда теплообменников указанных типов

является аттестация тепловых и гидродинамических параметров данного оборудования.

В настоящее время в связи со строительством белорусской АЭС особый интерес представляют устройства и методы поддержания безопасных термических условий пристанционного хранения отработанного ядерного топлива и оптимизация их теплотехнических характеристик.

Указанное разнообразие форм поверхностей теплообмена требует индивидуальных натуральных и 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 данного типа теплообменных устройств может быть разработка методов расчетного анализа их тепловых и гидродинамических характеристик с использованием образцов теплообменных поверхностей. Подобные методы позволяют значительно сократить весь производственный цикл от проектирования до внедрения.

Основная часть. В основу предлагаемого метода анализа теплогидравлических характеристик многослойных поверхностей теплообмена положена процедура использования реальной конфигурации этих поверхностей в качестве базовой при расчете предлагаемых к внедрению конструкций [1].

В рамках данного метода предлагается поэтапный алгоритм достижения оптимальных параметров разрабатываемых теплообменных устройств.

Можно выделить следующие взаимосвязанные этапы этого алгоритма:

– проведение и обобщение на основе интегральных зависимостей результатов экспериментальных исследований или тестовых испытаний образцов нового теплообменного оборудования;

– создание электронных аналогов исследуемых конструктивных элементов и профилограмм контактирующих поверхностей теплообмена с последующим их использованием при построении геометрии расчетных областей [2];

– разработка многомерных вычислительных аналогов на основе адаптации вычислительных шаблонов современных программных пакетов к рассматриваемым конструкциям теплообменного оборудования и режимам его эксплуатации;

– уточнение параметров базовых вычислительных моделей на основе решения обратных задач теплообмена с использованием данных экспериментальных исследований или результатов тестовых испытаний промышленных образцов внедряемых поверхностей теплообмена;

– расчетный анализ теплотехнических характеристик модельного ряда теплообменных устройств и, на конечном этапе внедрения но-

вого теплообменного оборудования, планирование аттестационных испытаний этого оборудования или подтверждение декларируемых характеристик с использованием его многомерных вычислительных аналогов.

При этом одним из ключевых моментов является практическая реализация описываемого метода в виде базового программного комплекса, включающего несколько модельных блоков, общий интерфейс пользователя и общую информационно-аналитическую базу данных.

В настоящее время базовый программный комплекс представлен следующими блоками и шаблонами (рис. 1) [3–5]:

– модельный блок анализа трубчатых поверхностей теплообмена (включает шаблоны для биметаллических контактных поверхностей теплообмена и теплообменников «труба в трубе»);

– модельный блок анализа пластинчатых теплообменников (шаблоны для интегральной модели и многомерной модели на базе уравнений сохранения);

– модельный блок анализа процессов переноса в системах пристанционного хранения отработанного ядерного топлива (ОЯТ) (шаблоны для «сухого хранения» ОЯТ и для «бассейна выдержки» ОЯТ).

Единая информационно-аналитическая база данных содержит следующие тематические разделы (рис. 2):

1) теплотехнические свойства рабочих тел и конструкционных материалов;

2) классификация и конструктивные особенности рассматриваемых теплообменных устройств;

3) методы анализа и оптимизации теплотехнических параметров теплообменных устройств;

4) справочная информация о характеристиках программного комплекса, системных требованиях к его использованию, ограничениях лицензионного характера; руководство пользователя.

Программный комплекс открыт для модернизации и может быть пополнен новыми модельными блоками и вычислительными шаблонами [6].

Базовая модель программного комплекса. В качестве базовой модели процессов переноса выбрана следующая система уравнений сохранения:

$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} - \nabla \left[\left(\eta + \rho \frac{C_{\mu} k^2}{\sigma_k \varepsilon} \right) \cdot (\nabla U + (\nabla U)^T) \right] + \rho U \cdot \nabla U + \nabla P = 0;$$

$$\nabla U = 0;$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U_j \frac{\partial T}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + J_T,$$

где ρ – плотность рабочей среды; U – компонента скорость потока; x – пространственная координата; η – ламинарная составляющая турбулентного коэффициента вязкости;

P – гидростатическое давление; λ – коэффициент теплопроводности; J_T – объемный тепловой источник; j – индекс проекции на оси координат.

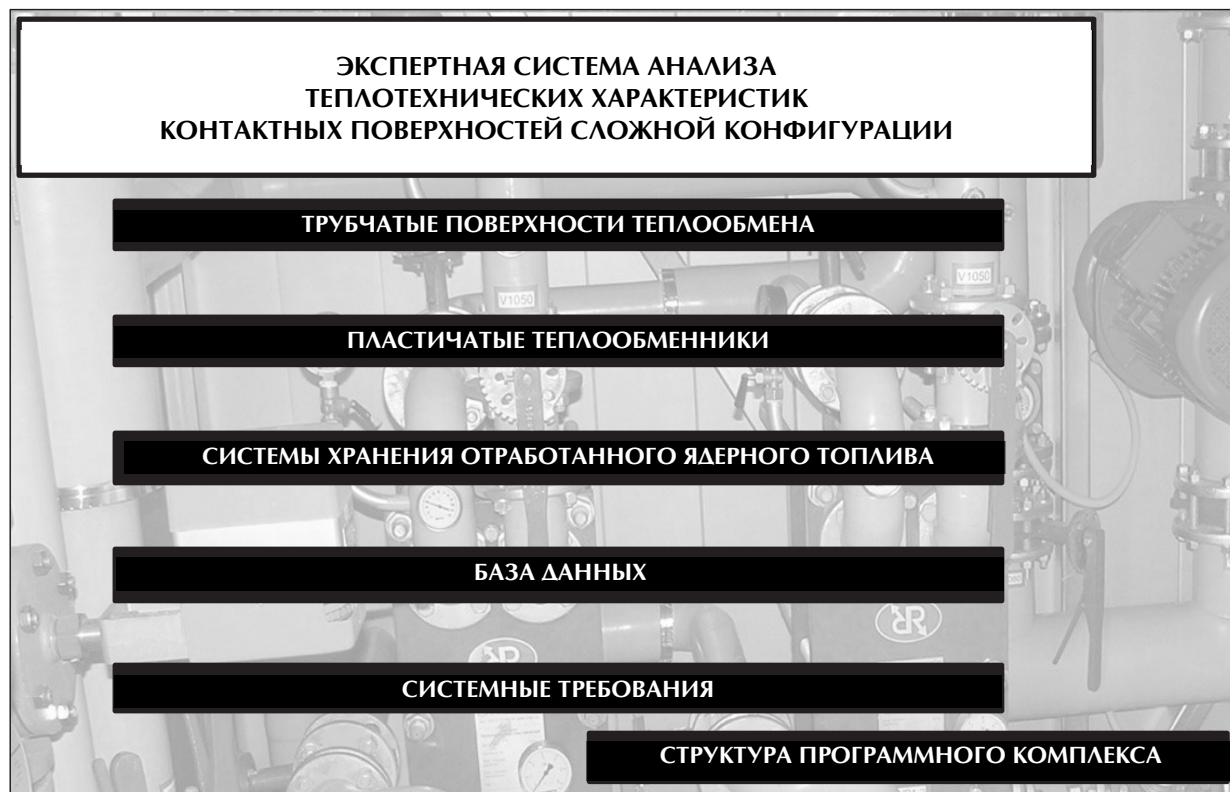


Рис. 1. Главное окно программного комплекса

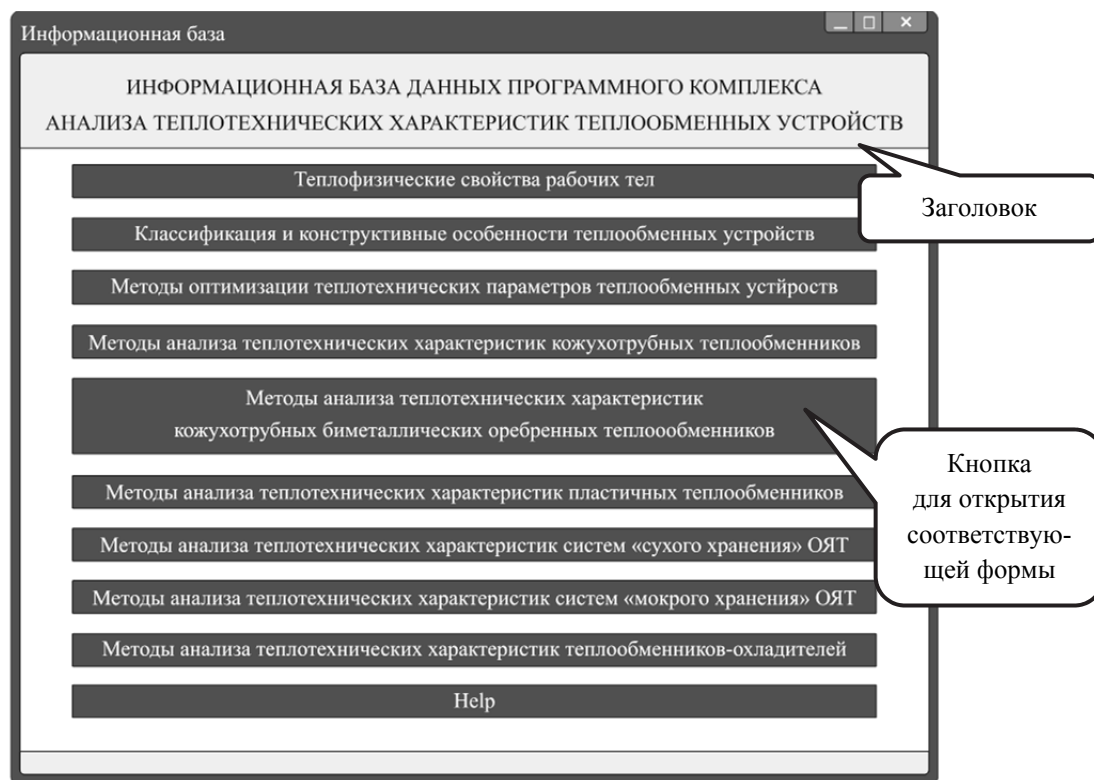


Рис. 2. Единая информационно-аналитическая база данных

Расчет турбулентной составляющей коэффициента кинематической вязкости выполняется согласно k - ε -модели турбулентности в интерпретации COMSOL Multiphysics:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial k}{\partial t} - \nabla \left[\left(\eta + \rho \frac{C_\mu}{\sigma_k} \frac{k^2}{\varepsilon} \right) \cdot \nabla k \right] + \rho U \cdot \nabla k = \\ = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \left(\nabla U + (\nabla U)^T \right)^2 - \rho \varepsilon; \\ \rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} - \nabla \left[\left(\eta + \rho \frac{C_\mu}{\sigma_k} \frac{k^2}{\varepsilon} \right) \cdot \nabla \varepsilon \right] + \rho U \cdot \nabla \varepsilon = \\ = \rho C_{\varepsilon 1} C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \left(\nabla U + (\nabla U)^T \right)^2 - \rho C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k}, \end{aligned}$$

где k – кинетическая энергия турбулентности; ε – диссипация турбулентной энергии; C_μ , σ_k – модельные константы. Значения модельных констант определены на основании экспериментальных данных и находятся в базе данных COMSOL Multiphysics.

При необходимости описания парогазовых систем указанная система уравнений сохранения адаптируется для паровоздушной смеси и дополняется уравнением сохранения массы паровой фазы:

$$\frac{\partial c''}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla c'' = \nabla (D'' \cdot c''),$$

где c'' – концентрация пара; D'' – коэффициент диффузии пара в воздухе.

На границе раздела фаз принимается условие

$$q_{sum} = q_{ev} + q_{con},$$

где q_{ev} – тепловой поток вследствие испарения; q_{con} – тепловой поток вследствие конвекции.

Тепловой поток вследствие испарения для одной молекулы газа (предложено Ландау) равен:

$$q_{ev} = k \left(c_s'' - c_{sf}'' \right) \left(\frac{m''}{2\pi K T_{sf}} \right)^{0,5},$$

где k – скрытая теплота парообразования; c_s'' – концентрация пара насыщения; c_{sf}'' – концентрация пара на границе областей; m'' – масса молекулы пара; K – постоянная Больцмана; T_{sf} – температура насыщения.

Ниже представлено описание условий применения входящих в программный комплекс 3D вычислительных шаблонов.

Общий вид расчетных областей моделируемых объектов приведен на рис. 3.

На рис. 3, а представлен 3D вычислительный шаблон, предназначенный для описания процессов переноса в биметаллических оребренных кожухотрубных конструкциях теплообменных устройств. Расчетная область данного

типа теплообменной поверхности в соответствии с постановкой задачи исследования разбита на четыре сопряженные расчетные подобласти:

- 1) область между оребренными трубами (свободная конвекция, воздух);
 - 2) внешняя труба с оребрением (теплопроводность, алюминий);
 - 3) контактная зона между внешней и внутренней трубой (термическое сопротивление);
 - 4) внутренняя труба (теплопроводность, сталь).
- Внешним граничным условием является условие адиабатичности протекания физических процессов.

На рис. 3, б представлен 3D вычислительный шаблон, предназначенный для описания процессов переноса в трубчатом теплообменнике-охладителе.

При построении данного модельного аналога приняты следующие допущения:

- отложения возникают только на поверхностях теплообменника в кольцевом зазоре, контактирующих с хладоносителем (50%-ным водным раствором пропиленгликоля) и 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 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. 3, в представлен 3D вычислительный шаблон, предназначенный для описания процессов переноса в системах «сухого» стационарного хранения отработанного ядерного топлива.

Модельный аналог пенала для хранения трех отработанных тепловыделяющих сборок (ОТВС) имел следующие геометрические параметры: высота пенала – 5 м, диаметр – 0,65 м. Размеры ОТВС: высота горячей части – 3,8 м (без хвостовой части), диаметр – 0,468 м.

Было рассмотрено два варианта модели:

- 1) без дополнительных пластин;
- 2) с охлаждающими алюминиевыми пластинами вдоль ОТВС высотой 3,8 м.

Кроме того, был разработан модельный аналог сухого хранилища, представляющий собой помещение прямоугольной формы, который включает в себя отверстия для подачи и отвода охлаждающего газа, а также набор цилиндри-

ческих контейнеров, на поверхности которых могут быть заданы граничные условия, характерные для режимов хранения ОЯТ. Применительно к хранилищам ОЯТ рассматривались несколько способов охлаждения:

- естественная циркуляция воздуха;
- принудительная циркуляция воздуха;
- комбинированный способ охлаждения.

На рис. 3, *г* представлен 3D вычислительный шаблон, предназначенный для описания процессов переноса в системах «мокрого» пристанционного хранения отработанного ядерного топлива. При построении расчетной

модели БВ приняты следующие основные допущения:

- движение газовой фазы описывается в рамках двухкомпонентной паровоздушной смеси;
- физические свойства воды и твердых сред принимаются постоянными, а свойства паровоздушной смеси – зависящими от температуры, давления и относительной влажности воздуха;
- дно и стенки бассейна выдержки считаются теплоизолированными, и вынос теплоты осуществляется только через вентиляционные каналы.

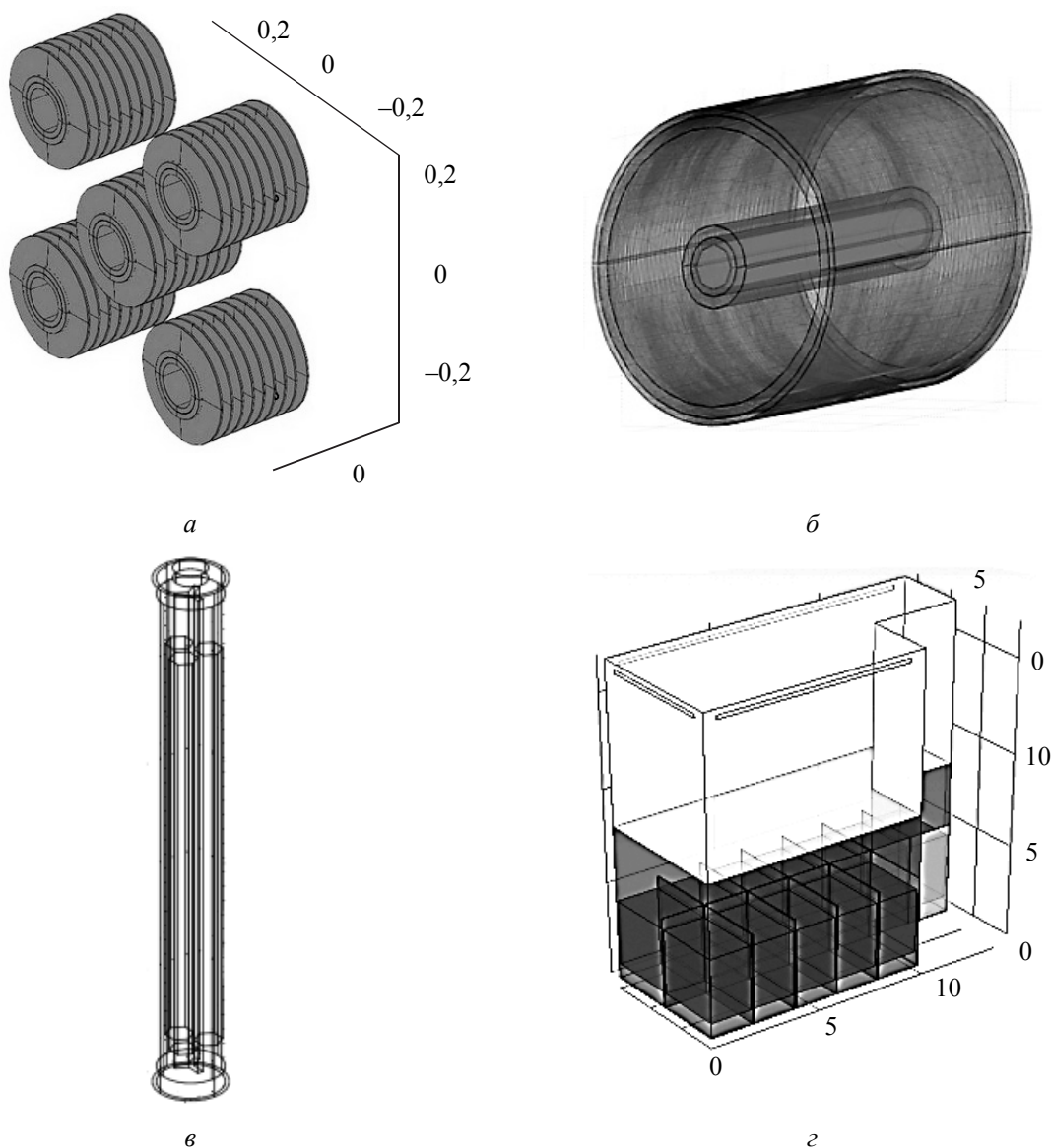


Рис. 3. Модельные аналоги теплообменных систем и поверхностей:
а – биметаллический кожухотрубный теплообменник с внешним оребрением;
б – теплообменник-охладитель типа «труба в трубе»;
в – пенал системы «сухого» пристанционного хранения ОЯТ
 (без дополнительных пластин,
 с продольными охлаждающими алюминиевыми пластинами);
г – элемент системы «мокрого» пристанционного хранения ОЯТ в бассейне выдержки

При этом учитываются два механизма теплосъема: за счет конвекции в верхней части БВ и принудительного впрыска и забора воды через дренажный коллектор и через штатный забор вблизи верхнего уровня жидкости. Радиационный теплообмен не рассматривался.

Результаты применения базового программного комплекса метода анализа теплотехнических характеристик промышленных образцов теплообменных систем и поверхностей сложной конфигурации представлены в работах [1–6].

Заключение. Разработанный программный комплекс метода анализа теплотехнических характеристик теплообменных поверхностей сложной формы включает несколько модельных блоков, общий интерфейс пользователя и общую информационно-аналитическую базу данных.

Результаты применения входящих в комплекс модельных блоков, включая расчеты полей температур и функций тока в условиях естественной и вынужденной конвекции в областях сложной конфигурации, показали их физическую непротиворечивость и достоверность при описании теплотехнических параметров промышленных образцов теплообменных устройств и систем.

Программная реализация метода экспертного анализа и оптимизации теплотехнических характеристик теплообменных устройств позволит проектировать, планировать испытания и проводить вычислительный анализ параметров промышленных теплообменников и, соответственно, сократить финансовые издержки и ускорить внедрение теплообменного оборудования в практику.

Литература

1. Андрижиевский А. А., Вороницкая А. П., Лукашевич А. Г. Метод экспертного анализа теплотехнических характеристик промышленных образцов многослойных контактных поверхностей теплообмена // Материалы Минского Международного форума по тепло- и массообмену. Минск, 2012. Т. 1. Ч. 2. С. 665–669.
2. 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 неорганических веществ. С. 170–175.
3. Андрижиевский А. А., Вороницкая А. П., Лукашевич А. Г. Разработка и верификация пространственного вычислительного аналога биметаллической контактной поверхности теплообмена // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорганических веществ. С. 150–155.
4. Андрижиевский А. А., Трифонов А. Г. Компьютерные методы анализа теплотехнических характеристик теплообменника-охладителя типа «труба в трубе» // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорганических веществ. С. 98–101.
5. Андрижиевский А. А., Трифонов А. Г., Пронкевич Т. Ю. Многомерная вычислительная модель для анализа тепломассообменных процессов в бассейнах выдержки отработавшего ядерного топлива АЭС с реактором типа ВВЭР-1200 // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорганических веществ. С. 145–149.
6. Андрижиевский А. А., Лукашевич А. Г. Трехмерная компьютерная модель развитой контактной поверхности теплообмена сложной конфигурации // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорганических веществ. С. 94–97.

References

1. Andrizhievskiy A. A., Voronitskaya A. P., Lukashevich A. G. The method of expert analysis of thermal characteristics of multilayer contact heat transfer surfaces. *Materialy Minskogo Mezhdunarodnogo foruma po teplo- i massoobmenu* [Materials of Minsk International Heat and Mass Transfer Forum], Minsk, 2012, vol. 1, part 2, pp. 665–669 (in Russian).
2. Andrizhievskiy A. A., Dudarev V. V., Sukhotsky A. B. Test of bimetallic finned tubes for thermal resistance of mechanical contact between carrier pipe and finned casing. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3, pp. 170–175 (in Russian).
3. Andrizhievskiy A. A., Voronitskaya A. P., Lukashevich A. G. Development and verification of a spatial computing analog of the bimetallic contact heat transfer surface. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3, pp. 150–155 (in Russian).
4. Andrizhievskiy A. A., Trifonov A. G. Computer methods for analysis of thermal characteristics of heat exchanger-refrigerant of type «pipe-in-pipe». *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 3, pp. 98–101 (in Russian).

5. Andrizhievskiy A. A., Trifonov A. G., Pronkevich T. Y. Multidimensional computational model for the analysis of heat-mass transfer in the cooling pond for spent nuclear fuel of NPP with VVER-1200 reactor. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3, pp. 145–149 (in Russian).

6. Andrizhievskiy A. A., Lukashevich A. G. A three-dimensional computer model for developed contact heat exchange surface of complex configuration. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 3, pp. 94–97 (in Russian).

Информация об авторах

Андржишевский Анатолий Альгертович – доктор технических наук, профессор кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: aaandri@mail.ru

Лукашевич Алексей Геннадьевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией моделирования нелинейных процессов в энергетике. ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси (220109, г. Минск, ул. акад. А. К. Красина, 99, Республика Беларусь). E-mail: lag@sosny.bas-net.by

Information about the authors

Andrizhievskiy Anatoliy Al'gertovich – D. Sc. Engineering, professor, Department of Energy-Savings, Hydraulics and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aaandri@mail.ru

Lukashevich Alexey Gennadievich – Ph. D. Engineering, Head of the Laboratory for Modeling of Nonlinear Processes in Power Engineering. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of National Academy of Sciences of Belarus (99, academian A. K. Krasin str., 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lag@sosny.bas-net.by

Поступила 20.02.2015

УДК 621.57

В. И. Володин, В. Б. Кунтыш, С. О. Филатов
Белорусский государственный технологический университет

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕПЛОВОГО НАСОСА «ВОЗДУХ – ВОЗДУХ»

В работе приводятся результаты моделирования работы парокompрессорных тепловых насосов «воздух – воздух». Первоначально для номинального режима теплопроизводительностью 10,5 кВт проводилось численное проектирование основных теплообменных аппаратов: испарителя и конденсатора с поверхностью теплообмена минимальной массы из биметаллических ребристых труб с оптимальными параметрами оребрения при ограничениях на потери давления.

Получено распределение потерь давления в контуре теплового насоса со стороны рабочего вещества по основным и вспомогательным теплообменным аппаратам. Наибольшие потери наблюдаются в испарителе, они соответствуют максимально допустимым.

В дальнейшем проводился анализ работы теплового насоса в нерасчетных режимах при изменении температуры атмосферного воздуха, который являлся источником низкопотенциальной теплоты.

На основании проведенного анализа сделаны следующие выводы:

– основное влияние на энергетическое совершенство теплового насоса оказывают необратимые потери и температура атмосферного воздуха. Определяющими являются потери в испарителе. При низких температурах воздуха требуется резервный источник теплоты;

– выбор теплового насоса для каждого конкретного случая их использования должен проводиться на основании комплексного сравнительного анализа и оптимального проектирования. Такой подход позволяет выбрать тепловой насос с наилучшими энергетическими показателями;

– метод сопряженного анализа теплового насоса «воздух – воздух» может применяться с предварительной адаптацией и для других типов тепловых насосов.

Ключевые слова: тепловой насос, численное моделирование, потери давления, теплопроизводительность, коэффициент преобразования, энергетическая эффективность.

V. I. Valodzin, V. B. Kuntysch, S. A. Filatau
Belarusian state technological university

ENERGY EFFECTIVITY OF AIR SOURCE HEAT PUMP

The paper presents the results of simulation of heat pump air-to-air. Numerical design of the main heat exchangers initially performed for a nominal regime with heating capacity 10.5 kW: evaporator and condenser with heat exchange surface of the minimum weight of the bimetallic finned tubes with fins optimal parameters and restriction to the pressure loss.

Obtained the distribution pressure losses in the heat pump circuit by the working substance of the main and auxiliary heat-exchange apparatus.

The greatest losses are observed in the evaporator and indicates the maximum permissible.

In the following analysis was held of the heat pump in the off-design regimes when the air temperature changes, which was a source of low-grade heat.

Based on this analysis reached the following conclusions:

– the main influence on the energy perfection of the heat pump is an irreversible losses and outside temperature. Losses in the evaporator are crucial. At low temperatures requires a reserve heat source;

– selection of the heat pump must be carried out on the basis of complex comparative analysis and optimal design for each case their use. This approach allows to select a heat pump with the best energy characteristics;

– method of analysis of the conjugate heat pump air-to-air can be used with pre-adaptation for other types of heat pumps.

Key words: heat pump, numerical simulation, pressure losses, heating capacity, coefficient of performance, energy efficiency.

Введение. Во многих странах тепловые насосы широко применяются с целью энергосбережения для замещения дефицитного топлива или традиционных источников теплоты.

Развитие данного направления предусмотрено программными документами Республики Беларусь [1–2]. Проводится анализ и проработки возможности промышленного и коммунального

использования тепловых насосов [3–5]. В основном используются бытовые и офисные кондиционеры как тепловые насосы в режиме нагрева. В стране тепловые насосы пока не находят должного применения. Одной из причин такого положения является отсутствие четких критериев, позволяющих определять область их эффективного применения.

В работах [6–10] тепловые насосы рассматриваются по функциональному назначению их применения, регионам и странам. Из анализа этих работ следует, что наибольшее количество тепловых насосов используется в экономически развитых странах для отопления, горячего водоснабжения и централизованного теплоснабжения. Например, климатические условия в зимний период в большинстве европейских стран более мягкие, чем в Беларуси. Поэтому в тепловых насосах индивидуального пользования в качестве низкопотенциального источника тепла широко используется воздух [9–10]. Наряду с ним применяется тепло грунта, грунтовых вод, водоемов и сбросное тепло. Однозначные выводы об эффективности использования тепловых насосов делать сложно из-за различия в экономике и приоритетах в энергетической политике отдельных стран. Основной тип используемых тепловых насосов – парокompрессионные. Ниже как наиболее перспективный рассматривается именно этот тип тепловых насосов.

В методическом аспекте наиболее отработано определение энергетической эффективности тепловых насосов. Для этого используются методы расчетного анализа [11–14]. В этих методиках рассматривается влияние необратимых потерь лишь в компрессоре и терморегулирующем вентиле. Хотя упрощенно в работе [14] потери давления в теплообменниках со стороны холодильного агента и учитываются, но их влияние и роль на эффективность тепловых насосов не исследуется. В то же время из опытов известно [15, 16], что необратимые потери в теплообменных аппаратах приводят также к снижению эффективности холодильной машины, а соответственно, и теплового насоса.

На энергетическую эффективность тепловых насосов влияют как внутренние, так и внешние факторы. Внутренние факторы определяют энергетическое совершенство трансформатора теплоты и зависят от комплектующего оборудования и рабочего вещества. Внешние факторы включают состояние окружающей среды. Они взаимосвязаны и требуют комплексного рассмотрения.

В настоящей работе проводится энергетический анализ на примере парокompрессионных тепловых насосов «воздух – воздух» с электрическим приводом. Эти тепловые насосы могут

работать как в режиме нагрева воздуха помещения, так и при необходимости в реверсивном режиме его охлаждения. Данный подход, в отличие от известных методов, реально учитывает необратимые потери не только в компрессоре и дроссельном устройстве, но и в теплообменных аппаратах, что позволяет проводить всесторонний анализ влияния внутренних и внешних факторов на энергетическую эффективность тепловых насосов.

Основная часть. Анализ энергетической эффективности исследуемого парокompрессионного теплового насоса базируется на модифицированном ранее разработанном сопряженном методе расчета, когда параметры термодинамического цикла рассматриваются совместно с характеристиками теплообменных аппаратов. Данный метод реализован в виде пакета прикладных программ и изложен в работах [18–20]. Отметим его возможности, которые для трансформаторов тепла (холодильных машин и тепловых насосов) включают:

- расчет удельных параметров с учетом обратимого сжатия рабочего вещества;
- расчет тепловых параметров с учетом необратимого сжатия в реальном компрессоре;
- прогнозирование работы при изменении климатических и технологических условий эксплуатации с учетом необратимых потерь в теплообменных аппаратах;
- комплексное расчетное проектирование с оптимизацией режимных и конструктивных параметров теплообменников;
- индивидуальный расчет теплообменных аппаратов.

Для анализа взят тепловой насос «воздух – воздух», включающий компрессор, терморегулирующий вентиль, испаритель, конденсатор и регенератор (рис. 1).

Для энергетического анализа наиболее важными характеристиками тепловых насосов, работающих в реверсивном режиме, являются теплопроизводительность Q , холодопроизводительность Q_0 , коэффициент преобразования φ и электрический холодильный коэффициент ε . Эти параметры определяются с учетом необратимых потерь во всех основных устройствах: компрессоре, испарителе, конденсаторе, регенераторе и терморегулирующем вентиле.

Коэффициент преобразования и холодильный коэффициент рассчитываются по зависимостям:

$$\varphi = \frac{Q}{N_3}, \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{N_3}, \quad (2)$$

$$N_{\Sigma} = N_{кр} + N_{и} + N_{к}, \quad (3)$$

где N_{Σ} , $N_{кр}$, $N_{и}$, $N_{к}$ – суммарная потребляемая мощность и мощности, потребляемые на привод компрессора, вентиляторов испарителя и конденсатора.

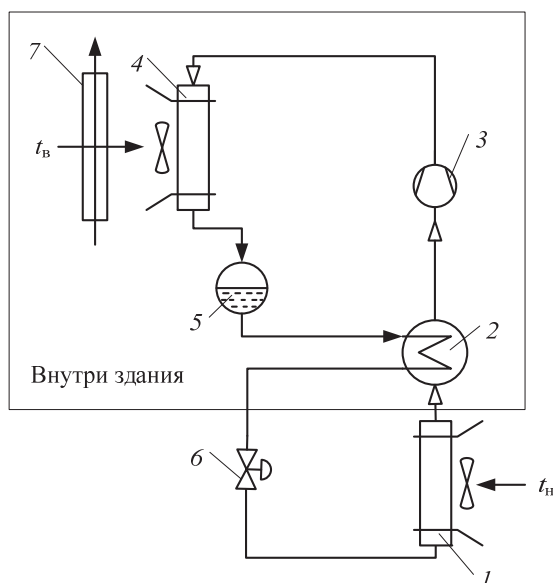


Рис. 1. Принципиальная схема теплового насоса: 1 – испаритель; 2 – регенератор; 3 – компрессор; 4 – конденсатор; 5 – ресивер; 6 – терморегулирующий вентиль; 7 – утилизирующий теплообменник

В качестве рабочего вещества в тепловом насосе использовался хладагент R22. Тепловой насос комплектуется компрессором 1П10 [20], характеристики которого для стандартных условий приводятся в таблице.

Первоначально для номинального режима теплопроизводительностью 10,5 кВт проводилось численное проектирование основных теплообменных аппаратов: испарителя и конденсатора с поверхностью теплообмена минимальной массы из биметаллических ребристых труб с оптимальными параметрами оребрения при ограничениях на потери давления. В качестве расчетной принималась средняя температура атмосферного воздуха -10°C самого холодного месяца в г. Минске [21]. На входе в конденсатор температура воздуха поддерживается постоянной $+15^{\circ}\text{C}$ за счет рециркуляции или подогрева в утилизирующем теплообменнике приточно-вытяжной системы вентиляции. В первом приближении принималось, что температура хладагента в испарителе составляет $t_{и} = -20^{\circ}\text{C}$, а в конденсаторе – $t_{к} = -25^{\circ}\text{C}$ при ограничениях на потери давления в аппаратах $\Delta p_{R} \leq 0,04$ МПа. Со стороны воздуха принималось, что потеря давления не должна превышать 100 Па. Указанные значения потерь

соответствуют требованиям, предъявляемым к тепловым насосам.

Характеристики компрессора 1П10

Параметр	Значение
Холодильный агент	R22
Холодопроизводительность, кВт	12,5
Потребляемая мощность, кВт	3,9
Холодильный коэффициент	3,21
Описываемый поршнями объем, м ³ /ч	32,8
Температура кипения, °C	-15
Температура конденсации, °C	+30
Температура всасывания, °C	+20
Температура перед дросселем, °C	+30

В качестве поверхности теплообмена испарителя и конденсатора использовались биметаллические ребристые трубы со спиральными алюминиевыми ребрами и несущей стальной трубой 12×1 мм. В результате оптимизационных расчетов с учетом накладываемых ограничений было получено, что масса испарителя с фронтальным сечением $F_{и} = 0,5$ м² равна $M_{и} = 65$ кг. Оптимальные высота, толщина и шаг ребер соответственно равны $h_{и} = 8,0$ мм, $\delta_{и} = 0,5$ мм и $t_{и} = 6,3$ мм при скорости набегающего воздуха $w_{и} = 4,2$ м/с. Для конденсатора значения параметров составили: $F_{к} = 0,58$ м², $M_{к} = 47$ кг, $h_{к} = 7,0$ мм, $\delta_{к} = 0,3$ мм, $t_{к} = 3,4$ мм и $w_{к} = 5,1$ м/с. Оптимальный шаг оребрения в испарителе по сравнению с шагом в конденсаторе имеет большее значение из-за возможного инееобразования в холодный период года.

Регенератор представляет собой змеевиковый теплообменник с вытеснителем, в котором жидкий холодильный агент движется в спиральном змеевике, а пар – в кольцевом зазоре между корпусом и вытеснителем, обтекающая змеевик.

В результате вычислительного эксперимента получена структура потерь давления и их долевое распределение на номинальном режиме в теплообменниках контура теплового насоса, которые показаны на рис. 2 и 3. Видно, что для данного теплового насоса наибольшие потери давления приходятся на испаритель. Это связано с организацией течения потоков в аппаратах, которые по заданию должны иметь минимальную массу при ограничениях на потери давления рабочих сред [17]. Оптимальные массогабаритные характеристики испарителя достигаются на границе области допустимых значений $\Delta p_{R} \approx \Delta p_{R,max}$ со стороны хладагента, а в других аппаратах при $\Delta p_{R} < \Delta p_{R,max}$.

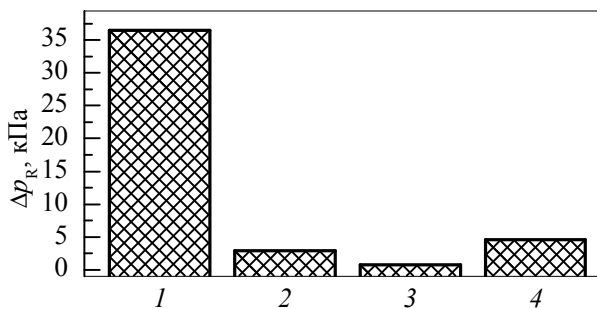


Рис. 2. Структура потерь давления в теплообменниках: 1 – испаритель; 2 – конденсатор; 3 – регенератор (со стороны пара); 4 – регенератор (со стороны жидкости)

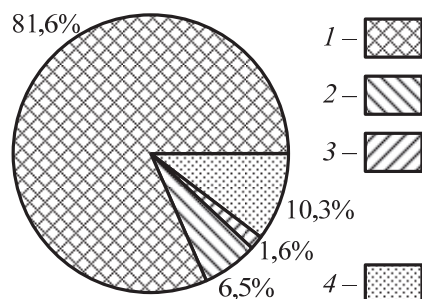


Рис. 3. Долевое распределение потерь давления по теплообменникам в контуре теплового насоса: 1 – испаритель; 2 – конденсатор; 3 – регенератор (со стороны пара); 4 – регенератор (со стороны жидкости)

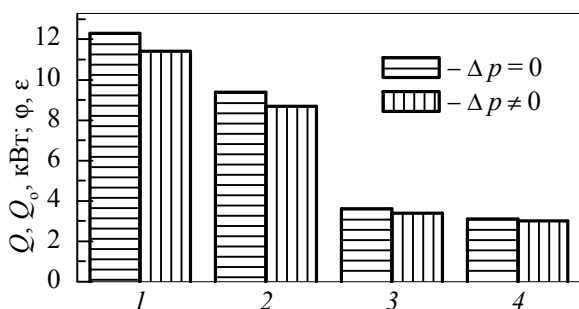


Рис. 4. Влияние потерь давления на режимные параметры теплового насоса: 1 – теплопроизводительность; 2 – холодопроизводительность; 3 – коэффициент преобразования; 4 – холодильный коэффициент

Влияние потерь давления на режимные параметры тепловой машины показано на рис. 4. Видно, что в идеальном случае, когда $\Delta p_R = 0$, энергетические характеристики улучшаются и по абсолютному значению теплопроизводительность, холодопроизводительность, коэффициент преобразования и электрический холодильный коэффициент становятся более высокими соответственно на 7,0; 7,7; 2,4 и 2,4%. Необратимые потери оказывают отрицательное влияние на режимные параметры и их необхо-

димо учитывать при проектировании или выборе стандартных теплообменников.

Необходимо отметить, что характеристики теплового насоса «воздух – воздух» подвержены значительному влиянию сезонных климатических условий. Динамика изменения основных режимных параметров от температуры атмосферного воздуха показана на рис. 5 и 6.

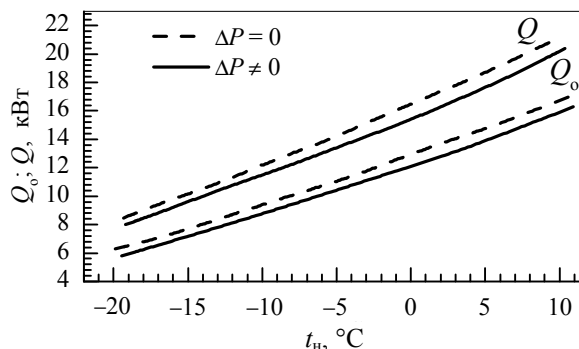


Рис. 5. Изменение теплопроизводительности Q и холодопроизводительности Q_0 от температуры наружного воздуха

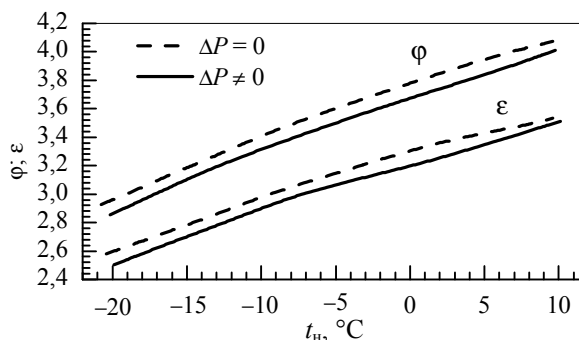


Рис. 6. Изменение коэффициента преобразования ϕ и электрического холодильного коэффициента ϵ

Видно, что при эксплуатации теплового насоса в осенне-весенний период его характеристики существенно изменяются. Теплопроизводительность с ростом температуры воздуха от -20 до $+10^\circ\text{C}$ увеличивается более чем в два раза. Соответственно растет и коэффициент преобразования. Это связано с уменьшением степени сжатия в компрессоре. Однако для потребителя тепла была бы предпочтительней обратная тенденция. Частично соотношения параметров можно улучшить, применяя регулируемые вентиляторы в испарителе и конденсаторе, используя комбинированные схемы тепловых насосов: двухступенчатые или каскадные [11]. Избыток тепла можно также утилизировать, дополнительно установив аккумулятор или водоподогреватель.

В реальном тепловом насосе необратимые потери давления в теплообменных аппаратах снижают его энергетическую эффективность на

5–8% в случае оптимального подбора оборудования и в значительно большей степени, если оптимизация не проводится. При этом с ростом температуры атмосферного воздуха, когда повышается теплопроизводительность, а соответственно, и расход холодильного агента, потери давления увеличиваются (рис. 7). Это в какой-то мере служит саморегулятором для снижения теплопроизводительности на несколько процентов в теплое время года.

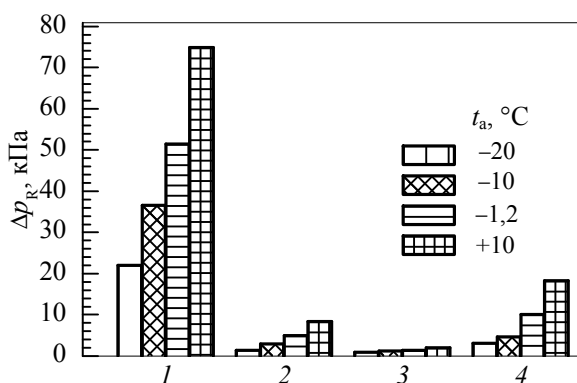


Рис. 7. Изменение потерь давления в теплообменниках от температуры наружного воздуха:

- 1 – испаритель; 2 – конденсатор;
3 – регенератор (со стороны пара);
4 – регенератор (со стороны жидкости)

Из проведенного анализа видно, что энергетическая эффективность тепловых насосов в значительной мере зависит от комплектующего оборудования. И одним из путей ее повышения является применение более совершенных компрессоров и снижение необратимых потерь в теплообменных аппаратах путем их конструктивного и схемного улучшения. Однако даже достижение высокого коэффициента преобразования не позволяет сделать вывод о целесообразности применения тепловых насосов

для замещения традиционных источников. Высокая энергетическая эффективность тепловой машины есть условие необходимое, но не достаточное. Для окончательного вывода требуется комплексный технико-экономический анализ, который является предметом отдельного исследования.

Заключение. Представлены результаты вычислительного эксперимента, выполненные на основе модифицированной методики сопряженного расчета отопительного теплового насоса «воздух – воздух» с электрическим приводом применительно к климатическим условиям г. Минска. На основании данного анализа можно сделать приведенные ниже выводы.

Эффективность теплового насоса зависит от внутренних (энергетическое совершенство контура) и внешних (условия эксплуатации) факторов.

Изменение температуры низкопотенциального источника тепла (атмосферного воздуха) в течение отопительного сезона оказывает существенное влияние на характеристики теплового насоса, когда его теплопроизводительность изменяется приблизительно в два раза обратно пропорционально от потребности тепла. График использования тепла можно улучшить, применяя регулируемые вентиляторы в испарителе и конденсаторе, аккумулирующие устройства.

Выбор тепловых насосов для каждого конкретного случая их использования должен проводиться на основании комплексного сравнительного анализа и оптимального проектирования. Такой подход позволит выбрать наилучшее соотношение между энергетическими и экономическими показателями.

Метод сопряженного анализа теплового насоса «воздух – воздух» может применяться с предварительной адаптацией и для других типов тепловых насосов.

Литература

1. Республиканская программа энергосбережения на 2011–2015 годы [Электронный ресурс]. 2014. URL: http://www.energoeffekt.gov.by/programs/basic_documents/191-20112015-24122010-1882.html (дата обращения: 05.12.2014).
2. Национальная программа развития местных и возобновляемых энергоисточников на 2011–2015 годы [Электронный ресурс]. 2014. URL: <http://www.levonevski.net/pravo/norm2013/num09/-d09689.html> (дата обращения: 05.12.2014).
3. Жидович И. С. Ресурсосберегающие системы теплоснабжения в городах // Архитектура и строительство Беларуси. 1994. № 3. С. 11–14.
4. Жидович И. С. Применение тепловых насосов в системах теплоснабжения и горячего водоснабжения многоквартирного жилого фонда на принципах энергосбережения. Минск, 2014. 20 с.
5. Васильев Л. Л. Перспективы применения тепловых насосов в Республике Беларусь // Инженерно-физический журнал. 2005. Т. 78. № 1. С. 23–34.
6. Проценко В. П. Проблемы использования теплонасосных установок в системах централизованного теплоснабжения // Энергетическое строительство. 1994. № 2. С. 29–34.
7. Калнинь И. М. Применение тепловых насосов для нужд теплоснабжения // Энергетическое строительство. 1994. № 8. С. 42–47.

8. Янтовский Е. И., Левин Л. А. Промышленные тепловые насосы. М.: Энергоатомиздат, 1989. 128 с.
9. Outlook 2009 European Heat Pump Statistics. Brussels: EHPA, 2009. 65 p.
10. European Heat Pump Market and Statistics Report / EHPA. URL: <http://www.ehpa.org/about/news/article/european-heat-pump-market-and-statistics-report-soon-available> (дата обращения: 08.12.2014).
11. Соколов Е. Я., Бродянский В. М. Энергетические основы трансформации тепла и процессов охлаждения. М.: Энергоиздат, 1981. 320 с.
12. Клепанда А. С., Филиппов Е. Б., Черепенников Г. Б., Пашко П. В. Использование наружного воздуха в качестве источника низкопотенциальной теплоты для тепловых насосов // Холодильная техника. 1994. № 5. С. 27–29.
13. Баранников Н. М., Аронов Е. В. Расчет установок и теплообменников для утилизации вторичных энергоресурсов. Красноярск: Издательство Красноярского университета, 1992. 364 с.
14. Быков А. В., Калнинь И. М., Крузе А. С. Холодильные машины и тепловые насосы: повышение эффективности. Минск: Агропромиздат, 1988. 287 с.
15. Данилова Г. Н., Богданов С. Н., Иванов О. П. [и др.]. Теплообменные аппараты холодильных установок. Л.: Машиностроение, 1986. 303 с.
16. Гопин С. Р., Шавра В. М. Воздушные конденсаторы малых холодильных машин. М.: Агропромиздат, 1987. 151 с.
17. Володин В. И. Комплексный подход к расчету параметров компрессионной холодильной машины // Холодильная техника. 1998. № 2. С. 8–10.
18. Здитовецкая С. В., Володин В. И. Пакет прикладных программ для комплексного анализа компрессионных тепловых насосов // Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ. Энергетика. 2009. № 5. С. 85–90.
19. Здитовецкая С. В., Володин В. И. Метод расчета пароконденсационных трансформаторов теплоты // Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ. Энергетика. 2012. № 5. С. 76–82.
20. Быков А. В., Бежанишвили Э. М., Калнинь И. М. Холодильные компрессоры. М.: Колос, 1992. 302 с.
21. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Л.: Гидрометеиздат, 1987. Сер. 3, вып. 7. 303 с.

References

1. *Respublikanskaya programma energosberezheniya na 2011–2015 gody* [Republican program of energy saving for 2011–2015 years]. Available at: <http://www.energoeffekt.gov.by/programs/basic-documents/191-20112015-24122010-1882.html> (accessed 05.12.2014).
2. *Natsionalnaya programma razvitiya mestnykh i vozobnovlyayemykh energoistochnikov na 2011–2015 gody* [National development program of local and renewable energy sources for 2011–2015 years]. Available at: <http://www.levonevski.net/pravo/norm2013/num09/d09689.html> (accessed: 05.12.2014).
3. Zhidovich I. S. Resource saving heat supply systems in cities. *Arhitektura i stroitelstvo Belarusi* [Architecture and buildings in Belarus], 1994, no. 3, pp. 11–14 (in Russian).
4. Zhidovich I. S. *Primenenie teplovykh nasosov v sistemah teplosnabzheniya i goryachego vodosnabzheniya mnogokvartirnogo zhilogo fonda na printsipah energosberezheniya* [Using of heat pump in heat and hot water supply systems in multiroom housing on the principle of energy saving]. Minsk, 2014. 20 p.
5. Vasil'ev L. L. Prospects for employing heat pumps in the Republic of Belarus. *Inzheneno-Fizicheskii Zhurnal* [Journal of Engineering Physics and Thermophysics], 2005, vol. 78, no. 1, pp. 23–34 (in Russian).
6. Protsenko V. P. Problems of using of heat pump plants in district heating system. *Energeticheskoe stroitelstvo* [Energy building], 1994, no. 2, pp. 29–34 (in Russian).
7. Kalnin' I. M. Using of heat pumps for heat supply. *Energeticheskoe stroitelstvo* [Energy building], 1994, no. 8, pp. 42–47 (in Russian).
8. Yantovskiy E. I., Levin L. A. *Promyshlennyye teplovyye nasosy* [Industrial heat pumps]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1989. 128 p.
9. Outlook 2009 European Heat Pump Statistics. Brussels, EHPA, 2009. 65 p.
10. European Heat Pump Market and Statistics Report. EHPA. Available at: <http://www.ehpa.org/about/news/article/european-heat-pump-market-and-statistics-report-soon-available> (accessed: 08.12.2014).
11. Sokolov E. Ya., Brodyanskiy B. M. *Energeticheskie osnovy transformatsii tepla i protsessov ohlazhdeniya* [Energy fundamentals of heat transformation and cooling processes]. Moscow, Energoizdat Publ., 1981. 320 p.
12. Klepanda A. S., Fillipov E. B., Cherepennikov G. B., Pashko P. V. Using of outside air as a source of low-grade heat for heat pumps. *Kholodilnaya tekhnika* [Refrigerating engineering], 1994, no. 5, pp. 27–29 (in Russian).

13. Barannikov N. M., Aronov E. V. *Raschet ustanovok i teploobmennikov dlya utilizatsii vtorichnykh energoresursov* [Calculation of plants and heat exchangers for utilization of secondary energy resources]. Krasnoyarsk, Izdatelstvo Krasnoyarskogo universiteta Publ., 1992. 364 p.
14. Bykov A. V., Kalnin' I. M., Kruze A. S. *Holodilnyye mashiny i teplovyye nasosy: povyisheniye effektivnosti* [Cooling machines and heat pumps: efficiency upgrading]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1988. 287 p.
15. Danilova G. N., Bogdanov S. N., Ivanov O. P., Mednikova M. N., Kramskoy E. I. *Teploobmennyye apparaty holodilnykh ustanovok* [Heat-exchange apparatus of cooling plants]. Leningrad, Mashinostroenie Publ., 1986. 303 p.
16. Gopin S. R., Shavra V. M. *Vozdushnyye kondensatory malyykh kholodilnykh mashin* [Air condensers of small cooling machines]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1987. 151 p.
17. Volodin V. I. Complex approach on calculating of parameters of compressor cooling machine. *Kholodilnaya tekhnika* [Refrigerating engineering], 1998, no. 2, pp. 8–10 (in Russian).
18. Zditovetskaya S. V., Volodin V. I. Pack of applied programs for complex analysis of thermo-compressors. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy i energeticheskikh ob'edineniy. Energetika* [Proceedings of the higher education institutions and power engineering associations. Power engineering], 2009, no. 5, pp. 85–90 (in Russian).
19. Zditovetskaya S. V., Volodin V. I. Calculation method of vapor compression transformer of heat. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy i energeticheskikh ob'edineniy. Energetika* [Proceedings of the higher education institutions and power engineering associations. Power engineering], 2012, no. 5, pp. 76–82 (in Russian).
20. Bykov A. V., Bezhanishvili E. M., Kalnin' I. M. *Kholodilnyye kompressory* [Cooling compressors]. Moscow, Kolos Publ., 1992. 302 p.
21. *Nauchno-prikladnoy spravochnik po klimatu SSSR* [Scientific and applied handbook of USSR climate]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1987. Series 3, issue 7. 303 p.

Информация об авторах

Володин Виктор Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: volvic@mail.ru

Кунтыш Владимир Борисович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alk2905@mail.ru

Филатов Святослав Олегович – ассистент кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: filatau.sviataslau@gmail.com

Information about the authors

Valodzin Viktor Ivanavich – D. Sc. Engineering, professor, Department of Energy Saving, Hydraulic and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: volvic@mail.ru

Kuntyshev Vladimir Borisovich – D. Sc. Engineering, professor, Department of Energy Saving, Hydraulic and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Alk2905@mail.ru

Filatau Sviataslau Alehovich – assistant, Department of Energy Saving, Hydraulic and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: filatau.sviataslau@gmail.com

Поступила 22.03.2015

УДК 621.926; 66.065

Э. И. Левданский, И. А. Левданский

Белорусский государственный технологический университет

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ
И ОБЕСШЛАМЛИВАНИЯ СИЛЬВИНИТОВОЙ РУДЫ
ПЕРЕД ФЛОТАЦИЕЙ**

Рассмотрены проблемы, влияющие на степень извлечения хлористого калия из руды при ее флотационном обогащении. Определены основные направления по совершенствованию процесса подготовки руды к флотации. Для улучшения качества измельчения руды предложена конструкция ударно-центробежной мельницы и приведены результаты ее исследований. Установлено, что использование ударно-центробежных мельниц снижает в четыре раза количество переизмельченных фракций с размером менее 0,1 мм и улучшает качество раскрытия кристаллов хлористого калия. Кроме того расход электроэнергии на измельчение силвинита снижается как минимум в два раза в сравнении с барабанно-стержневыми мельницами, используемыми в настоящее время. Предложены новый способ обесшламливания руды перед флотацией и конструкция аппарата для ее осуществления. Приведены результаты исследований нового классификатора. Результаты исследований показывают, что скорость истечения жидкой фазы с мельчайшими частицами галопелита через отверстия классификатора увеличивается в несколько раз, при этом забивка отверстий перфорации не наблюдается.

Ключевые слова: силвинит, флотация, помол, мельница, обесшламливание, классификация.

E. I. Levdanskiy, I. A. Levdanskiy

Belarusian State Technological University

**IMPROVEMENT OF PROCESSES OF GRIBING OPERATION
AND DESLIMING OF SYLVINITE ORE BEFORE FLOTATION**

The paper studies the problems affecting the degree of extraction of potash ore in the process of its flotation enrichment. It reveals the main directions to improve the process of preparing the ore to flotation. The paper has proposed the construction of a shock-centrifugal mill, in order to improve the quality of ore grinding and has shown the results of its research. A new method of ore desliming prior to flotation as well as the design of the device for its implementation have been presented. The research shows the results of the new classifier studies.

Key words: sylvinite, flotation, grinding mill, desliming, classification.

Введение. Флотационный способ извлечения хлористого калия из силвинитовой руды используется на трех обогатительных фабриках ПО «Беларуськалий». Этот способ в сравнении с галургическим отличается низкими энергозатратами и более простой технологией. Однако флотационному способу присущи и некоторые серьезные недостатки: более низкая степень извлечения из руды целевого продукта (КСI), худшее качество продукта, дефицитность и токсичность применяемых флотореагентов [1]. Технологические и экономические показатели процесса флотационной переработки ухудшаются с увеличением содержания в перерабатываемой руде галопелита (нерастворимых глинистых примесей), что и наблюдается в последнее время.

Несомненно, одним из главных показателей работы обогатительных фабрик является степень извлечения хлористого калия из руды. Этот показатель для фабрик флотационного

обогащения ОАО «Беларуськалий» составляет немногим более 80%, в то время как на аналогичных предприятиях некоторых стран он достигает 96%. Высокая степень извлечения на этих предприятиях обеспечивается за счет внедрения дополнительно к флотации галургического способа извлечения КСI из шламов, а также за счет совершенствования способов измельчения и обесшламливания руды перед флотацией.

Недостаточно высокая степень извлечения КСI на флотационных фабриках ОАО «Беларуськалий», на наш взгляд, объясняется прежде всего двумя основными причинами: переизмельчением руды при помоле в барабанно-стержневых мельницах, а также недостаточно полным удалением глинистых шламов (галопелита) из руды перед подачей ее на флотацию.

Целью измельчения руды при флотационном обогащении является ее разрушение на

зерна, состоящие из отдельных компонентов (KCl, NaCl, галопелит), причем сrostки этих компонентов не допускаются. Считается, что для достижения этой цели руду Старобинского месторождения необходимо измельчать до размеров меньше 0,8 мм. Для этого первичное измельчение руды осуществляют в молотковой дробилке, окончательное – в барабанно-стержневой мельнице. В этой мельнице измельчение осуществляется в основном за счет раздавливания и истирания, что приводит к переизмельчению сильвинита. Содержание в готовом продукте частиц с размером менее 0,15 мм достигает 24%. При дальнейшем обесшламливании руды в гидроциклонах, границей разделения в которых ориентировочно является зерно размером 0,15 мм, значительная часть переизмельченной руды оказывается в шламе, что ведет к потере целевого продукта. Собственно, конструкция этой мельницы и создавалась с целью тонкодисперсного помола твердых горных пород, и поэтому нет никакого основания применять ее для измельчения сильвинитовой руды, твердость которой по шкале Мооса не превышает трех.

Основная часть. В настоящее время имеется большое количество опытных и производственных данных по измельчению руд при обогащении ударным способом. Так, в литературе [2, 3] приведены данные по измельчению сильвинитовой руды в роторной дробилке, где преобладает ударное воздействие. Опыты показывают [2], что при оптимальных геометрических параметрах и оптимальной скорости вращения ротора можно получить продукт, в котором фракций менее 0,3 мм будет около 2%, а частицы размером менее 0,06 мм практически отсутствуют. Наши опыты по измельчению сильвинитовой руды [4, 5] в ударно-центробежной мельнице [6] также показывают, что при оптимальных режимах ударного измельчения количество мелких фракций (менее 0,15 мм) можно снизить в три раза (при сравнении с барабанно-стержневой мельницей). С целью снижения переизмельчения руды на многих предприятиях Канады измельчение сильвинита до флотационной крупности осуществляют сухим трехстадийным способом в ударных измельчителях типа дезинтеграторов [7]. Таким образом, при подготовке сильвинита к флотации необходимо переходить на ударный способ измельчения. Кроме того, ударное измельчение имеет и другие достоинства. Одним из них является то, что полное раскрытие минералов наблюдается при более крупных размерах частиц. Этот факт отмечают многие исследователи. Так, известный специалист в области измельчения В. И. Ревнивцев [8] указывает, что при ударном измель-

чении разрушение происходит прежде всего по сrostком кристаллов. Интересные результаты по раскрытию минеральных зерен в измельчителях ударного действия были получены при измельчении медно-цинковых руд Урала, а также медных руд Амалыкского месторождения [9]. Так, внедрение ударно-центробежных измельчителей на медно-цинковых рудах Урала позволяет достигать 95% раскрытия минеральных зерен при измельчении до 85–90% класса менее 0,3 мм, в то время как в барабанно-шаровой мельнице этот показатель раскрытия достигается только при измельчении руды до класса 0,074 мм.

При исследовании измельчения сильвинита нами проводился анализ продуктов измельчения на предмет их раскрытия. Установлено, что все частицы с размером менее 3 мм имеют чистые грани и однородный прозрачный, красный или серый цвет [4, 5]. Это еще раз подтверждает, что при ударном измельчении разрушение происходит по сrostам кристаллов, а полное раскрытие минералов наблюдается при более крупных размерах частиц. Следовательно, при ударном измельчении сильвинитовую руду не целесообразно измельчать до 0,8 мм. Конкретный размер, до которого следует измельчать, будет определяться процессом флотации. Однако, согласно данным [10], на предприятиях Канады руду подают на флотацию с размером частиц до 1,65 мм.

Немаловажным достоинством ударного измельчения сильвинитовой руды является значительно более низкое энергопотребление. Ранее нами дан глубокий анализ энергопотребления при различных способах измельчения [11] и сделан обоснованный вывод, что при ударном измельчении расход энергии будет минимальным. В данной работе намечены пути создания новых измельчителей с низким энергопотреблением. Проведенные исследования по измельчению сильвинита в разработанной нами мельнице [6] показывают, что в сравнении с барабанно-стержневой мельницей расход энергии на привод снижается как минимум в два раза. Это объясняется тем, что в барабанно-стержневой мельнице энергия затрачивается на вращения 200-тонного барабана, а также на руду с раствором и постоянный подъем на определенную высоту 70 т стержней. В нашей мельнице энергия тратится на вращение ротора, вес которого в промышленном варианте составит не более 150 кг, а также на разгон кусков руды до скорости не более 30 м/с. К достоинствам новой конструкции следует также отнести компактность и низкую металлоемкость, которая в десятки раз ниже, чем у барабанно-стержневой мельницы.

Исследования по сухому измельчению сильвинита в ударно-центробежной мельнице [4, 5]

показывают, что на тонину измельчения основное влияние оказывает скорость вращения ротора, т. е. скорость удара кусков руды об отражательную стенку. Многочисленные опыты демонстрируют, что для обеспечения высокой производительности мельницы при минимальном переизмельчении руды оптимальная окружная скорость ротора по концам лопаток должна составлять 15–17 м/с.

Как отмечалось ранее, зерна руды при ударном измельчении хорошо раскрываются. Учитывая опыт Канады в этом вопросе, можно принять, что в нашем случае руду следует измельчать до размеров частиц менее 1,5 мм. Исследования показывают, что при измельчении сильвинита в ударно-центробежной мельнице с окружной скоростью ротора 15–17 м/с в готовом продукте будет 13–15% частиц крупнее 1,5 мм. Следовательно, руду после мельницы необходимо подать на классификацию, чтобы отделить частицы крупнее 1,5 мм, а крупную фракцию снова подать в мельницу на доизмельчение. Однако практика показывает, что качественная сортировка сухого материала с граничным разделением 0,5–2,0 мм как грохочением, так и воздушной классификацией является весьма сложной задачей. Учитывая, что мелкие частицы значительно хуже поддаются измельчению, было принято решение провести исследования по повторному измельчению всего сильвинита без отбора фракции менее 1,5 мм. Такие исследования были проведены и их результаты представлены на рис. 1. Из графика видно, что для получения всего продукта измельчения с размером частиц менее 1,5 мм сильвинит необходимо пропустить через мельницу три раза. При этом после второго и третьего раза количество частиц мельче 0,15 мм возросло не более, чем на 1,5%. Общее количество частиц мельче 0,15 мм после трехкратного прохождения ударно-центробежной мельницы достигает 14%. Следует отметить, что нами проводились опыты на руде, добытой комбайном, прошедшей дробление в молотковой дробилке и содержащей около 7% частиц с размером менее 0,15 мм. Таким образом, применение ударно-центробежной мельницы вместо барабанно-стержневой позволяет снизить на 10% количество переизмельченной руды и тем самым повысить степень извлечения хлористого калия.

Так как установка последовательно трех мельниц несколько усложняет технологическую схему подготовки руды к флотации, нами разработана конструкция трехступенчатой мельницы, которая выполняет аналогичную задачу. Такая мельница представлена на рис. 2. По принципу действия она аналогична мельнице, описанной в патенте [6], только здесь на общем валу уста-

новлены три ротора с лопатками, а после первого и второго ротора имеются конусы, что позволяет материалу подвергаться трехстадийному измельчению.

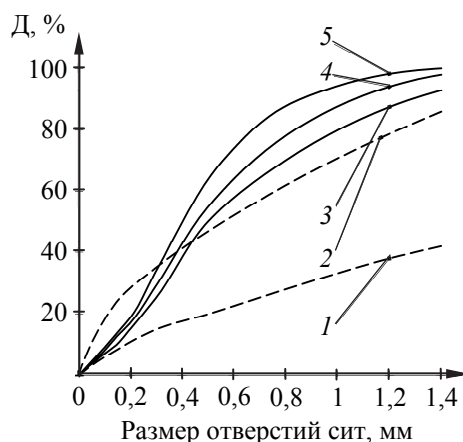


Рис. 1. Дисперсный состав продуктов измельчения сильвинитовой руды:

- 1 – исходная руда после молотковой дробилки;
- 2 – измельченная руда в барабанно-стержневой мельнице;
- 3 – измельченная руда в ударно-центробежной мельнице (однократный проход);
- 4 – измельченная руда в ударно-центробежной мельнице (двукратный проход);
- 5 – измельченная руда в ударно-центробежной мельнице (трехкратный проход)

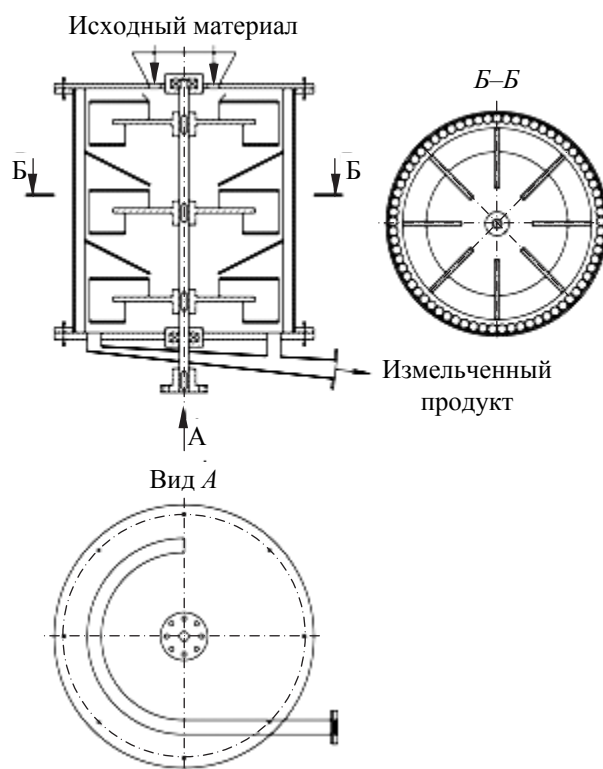


Рис. 2. Трехступенчатая ударно-центробежная мельница

Второй проблемой при флотационном обогащении сильвинитовой руды является недостаточное полное извлечение глинистого шлама из руды перед подачей ее на флотацию. Шлам образуется при контакте галопелита с жидкостью. Сначала галопелит набухает и далее диспергируется на мельчайшие частицы с размером менее 0,06 мм. Наличие в измельченной руде тонкодисперсного глинистого шлама оказывает отрицательное влияние на процесс флотации калийных солей [1]. Применяемые в настоящее время способы обесшламливания руды (гидромеханический – оттирка шламов с последующим удалением мелких частиц в гидроциклонах и гидросепараторах; флотация шламов; депрессия шламов с помощью реагентов) не позволяют полностью избавиться от шлама, особенно при высоком содержании галопелита в руде, и поэтому на флотацию поступает с содержанием глинистых частиц более двух процентов [10], что конечно сказывается на степени извлечения и качестве целевого продукта.

Решить проблему обесшламливания можно, используя новые способы. Одним из них является проточное фильтрование. Этот способ широко используется в угольной промышленности для отделения мелкодисперсного угля от минерального шлама, а также на обогатительных фабриках для классификации измельченной руды. В большинстве случаев для осуществления данного способа используются дуговые грохоты [12]. Конструкция дугового грохота весьма проста: изогнутое сито помещено в металлический корпус, где в верхней части имеется щелевое устройство для подачи пленкой на сито суспензии, а под ситом имеется кожух для сбора и отвода жидкой фазы. При работе суспензия с некоторой начальной скоростью поступает на поверхность сита и, двигаясь по криволинейной поверхности, испытывает воздействие сил центробежной инерции и тяжести. В результате давления, вызванного этими силами, часть потока устремляется сквозь отверстия сита. По мере продвижения пленки по ситу количество жидкой фазы в суспензии уменьшается. При наличии в суспензии тонкодисперсных частиц значительная часть его вместе с жидкостью будет удаляться в подситный продукт. Опыты и практика показывают [12], что через отверстия перфорации проходят частицы, размер которых в два раза меньше этих отверстий. Так, на Солигорских обогатительных фабриках для классификации продуктов измельчения сильвинита с целью выделения частиц размером менее 1 мм используются дуговые грохоты, у которых размер щелей сит составляет 2 мм.

Для решения проблемы обесшламливания сильвинитовой руды перед флотацией необходимо удалять частицы глинистого шлама, основная масса частиц которого имеет размер менее 0,05 мм [1]. Следовательно, размер щелей дугового сита должен составлять не более 0,12 мм. Так как давление пленки суспензии, движущейся по дуговой поверхности сита весьма небольшое и отверстия сита невелики, то для удаления вместе с жидкостью шлама потребуются дуговые грохоты громадных размеров, а следовательно, использовать данную конструкцию для обесшламливания практически нереально.

На некоторых предприятиях угольной и железорудной промышленности используют более компактные цилиндрическо-конические грохоты [12] или, как их еще называют, центробежные водоотделители. По конструкции они весьма напоминают гидроциклоны, только вертикальная цилиндрическая и коническая часть их перфорирована. Вверху цилиндрической части аппарата тангенциально подсоединено щелевое сопло, через которое пленкой внутрь аппарата подается суспензия. За счет центробежной силы пленка суспензии прижимается к перфорированной поверхности и спиралеобразно движется в низ аппарата. При этом за счет центробежной силы жидкость с мелкими частицами шлама продавливается через щели и удаляется из аппарата. Практика эксплуатации таких аппаратов показала, что по мере обезвоживания сила трения возрастает, скорость ее замедляется, крутка снижается, а следовательно, скорость истечения жидкости через отверстия перфорации падает [12].

Значительно интенсифицировать процесс проточного обесшламливания можно путем воздействия на пленку суспензии сопутствующим вихревым потоком воздуха. Этот способ широко использован нами при обезвоживании полимерных суспензий и подробно изложен в монографии [13]. Конструкция проточного классификатора для обесшламливания суспензий представлена на рис. 3. Классификатор состоит из вертикальной цилиндрической камеры 1, которая в нижней части переходит в конусную 2. К верхней части камеры 1 тангенциально подсоединен патрубок 3 подачи исходной суспензии. Сверху через крышку в камеру 1 проходит патрубок 4 подачи воздуха. Снизу патрубок 4 заглушен, а для выхода воздуха в камеру 1 на его боковой поверхности имеются тангенциальные щели.

При работе классификатора в патрубок 4 от вентилятора подается воздух. На выходе из патрубка через тангенциальные щели он приобретает вихревое движение и, вращаясь, попадает в

рабочую перфорированную камеру 1. Через патрубок 3 в рабочую камеру тангенциально подается суспензия. Попадая тангенциально на внутреннюю стенку перфорированной обечайки 1, суспензия образует пленку, которая, вращаясь по спирали, опускается вниз. Здесь на нее за счет касательных напряжений воздействует скоростной воздушный поток, который ускоряет движение пленки. С возрастанием скорости пленки возрастает и давление у перфорированной стенки, а следовательно, увеличивается скорость истечения мелкодисперсной суспензии через отверстия перфорации. По мере продвижения пленки суспензии вниз сначала по цилиндрической, а потом и конической части мелкие частицы суспензии вместе с жидкой фазой удаляются из рабочей камеры, а на выходе через патрубок конической обечайки вместе с основным пото-

ком воздуха удаляются только крупнодисперсные частицы и небольшое количество жидкости. Мелкодисперсная суспензия, прошедшая через отверстия перфорации, удаляется из аппарата.

Проверка работоспособности разработанной конструкции гидродинамического проточного классификатора проводилась на опытной установке с диаметром цилиндрической части фильтровальной камеры 100 мм. Исследования проводились на суспензии вода – песок с размером частиц твердой фазы 0,1–2,0 мм.

Концентрация твердой фазы в суспензии была равна 12%. Размер отверстий перфорации фильтровального элемента был равен 0,5 мм. Скорость воздуха, отнесенная к сечению цилиндрической части фильтровальной камеры, изменялась от 6 до 30 м/с. Результаты исследований представлены в таблице.

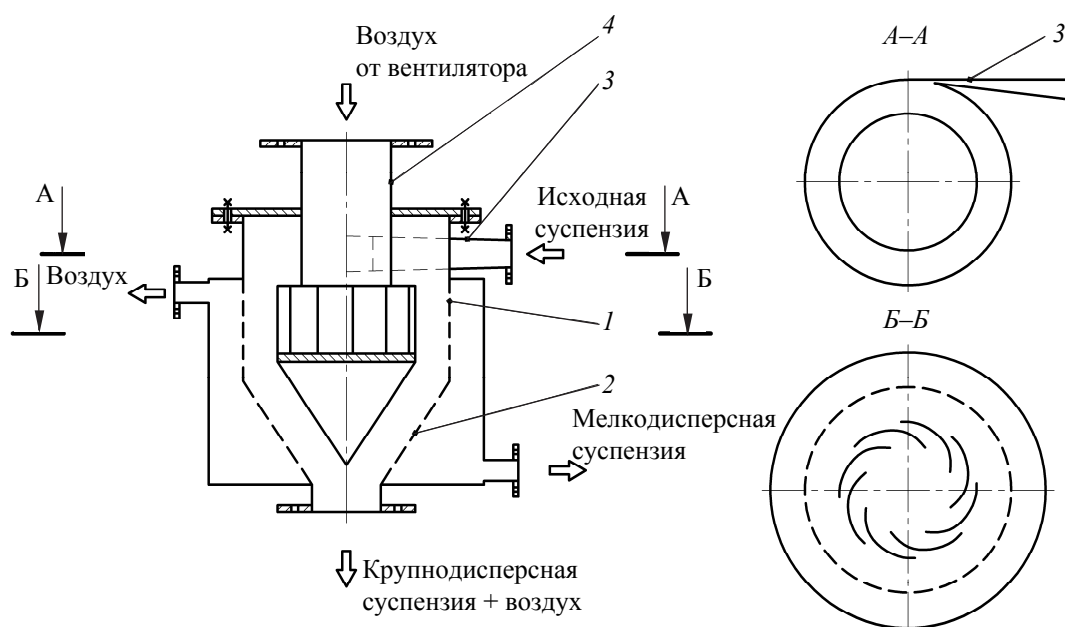


Рис. 3. Принципиальная схема гидродинамического проточного классификатора:
1 – цилиндрическая камера; 2 – конусная камера; 3 – патрубок подачи суспензии;
4 – патрубок подачи воздуха

Скорость воздуха на сечение фильтровальной камеры, м/с	Степень извлечения из суспензии мелкой фракции, %	Граничный размер частиц, прошедших через отверстия перфорации, мм	Доля суспензии, прошедшей через отверстия перфорации, %	Давление в рабочей камере, Па
6	65	0,3	45	50
10	72	0,3	50	100
15	80	0,25	60	220
20	87	0,2	65	400
25	90	0,2	70	650
30	90	0,3	75	1020

Из таблицы видно, что с увеличением скорости воздуха в рабочей камере увеличивается количество суспензии, прошедшей через отверстия перфорации, а также степень извлечения из суспензии мелкой фракции. При скорости воздуха 25–30 м/с извлечение мелкой фракции из суспензии достигает 90%, что является весьма высоким показателем для любого способа классификации суспензий. Из опытов видно, что граничное зерно разделения суспензии зависит от скорости газа: при скорости газа 6–10 м/с оно было равно 0,3 мм, а при скорости 20–25 м/с оно уменьшилось до 0,2 мм. Но при дальнейшем увеличении скорости от 25 м/с размер частиц, прошедших через отверстия, увеличивается. Это объясняется тем, что при увеличении скорости газа увеличивается и давление в камере, следовательно, и скорость истечения суспензии через отверстия перфорации,

и более крупные частицы будут подхватываться и уноситься жидкостью.

Опыты показали высокую работоспособность разработанной конструкции классификатора, оптимальная скорость воздуха в ней должна быть 15–25 м/с, а избыточное давление в рабочей камере должно поддерживаться на уровне 200–650 Па.

Заключение. Разработанные конструкции ударно-центробежной мельницы и гидродинамического проточного классификатора могут значительно повысить степень извлечения хлористого калия и улучшить другие показатели обогатительных фабрик. Однако чтобы перейти к промышленному внедрению, необходимо провести комплексные испытания предполагаемых мельницы и классификатора на более укрупненных агрегатах производительностью десять и более тонн в час.

Литература

1. Печковский В. В. Технология калийных удобрений. Минск: Вышэйшая школа, 1978. 304 с.
2. Белов В. И., Соколов А. В. Добыча и переработка калийных солей. Л.: Химия, 1971. 319 с.
3. Желнин А. А. Теоретические основы и практика флотации калийных солей. Л.: Химия, 1973. 289 с.
4. Левданский Э. И., Гребенчук П. С., Левданский А. Э. Совершенствование процесса измельчения сильвинитовой руды перед флотацией // Обогащение руд. 2007. № 3. С. 3–9.
5. Левданский Э. И., Гребенчук П. С., Левданский А. Э. Некоторые пути совершенствование технологии производства калийных удобрений // Вести НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2007. № 4. С. 99–105
6. Мельница: пат 9942 Респ. Беларусь, МПК6 В 02С 13/00 / Э. И. Левданский, А. Э. Левданский, П. С. Гребенчук, С. Э. Левданский (РБ). № а20050439; заявл. 05.05.05; опубл. 28.02.07 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2007. № 2. С. 74
7. Современное состояние и тенденции развития калийной промышленности в СССР и за рубежом: обзорная информация НИИТЭХИМ. Серия «Калийная промышленность». Москва. 1985. 32 с.
8. Ревнивцев В. И. Селективное разрушение минералов. М.: Недра, 1988. 287 с.
9. Воробьев В. В., Иванов Е. Н. Оборудование и технологии для переработки и обогащения полезных ископаемых // Центробежная техника – высокие технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф. (Минск, 12–14 нояб. 2003 г.) / НПО «Центр». Минск, 2003. С. 11–14.
10. Клемятов А. Н. Практические предпосылки разработки высокоэффективной технологической схемы для обесшламливания сильвинитовых руд Старобинского месторождения // Обогащение руд. № 3. 1984. С. 3–4.
11. Левданский Э. И., Левданский А. Э. Энергосбережение при измельчении материала. Минск: БГТУ, 1999. 86 с.
12. Майдуков Г. Л. Криволинейные грохоты в угольной промышленности. М.: Недра, 1967. 105 с.
13. Левданский А. Э., Левданский Э. И. Высокоэффективные проточные процессы и аппараты. Минск: БГТУ, 2001. 235 с.

References

1. Pechkovsky V. V. *Tekhnologiya kaliynykh udobreniy* [Technology of potash]. Minsk, Vysheyshaya shkola, 1978. 304 p.
2. Belov V. I., Sokolov A. V. *Dobycha i pererabotka kaliynykh soley* [Mining and processing of potassium salts]. Leningrad, Khimiya Publ., 1971. 319 p.
3. Zhelnin A. A. *Teoreticheskie osnovy i praktika flotatsii kaliynykh soley* [Theoretical foundations and practice of potash flotation]. Leningrad, Khimiya Publ., 1973. 289 p.
4. Levdanskiy E. I., Grebenchuk P. S., Levdanskiy A. E. Improved sylvinit ore grinding prior to flotation. *Obogashcheniye rud* [Ore-dressing], 2007, no 3. pp. 3–9 (in Russian).
5. Levdanskiy E. I., Grebenchuk P. S., Levdanskiy A. E. *Some improvements in the technology of production of potash. Vesti NAN Belarusi. Ser. khim. nauk* [Nes of National Academy of Sciences of Belarus. Series Chemical Sciences], 2007, no. 4, pp. 99–105 (in Russian).

6. Levдanskiy E. I., Levдanskiy A. E., Grebenchuk P. S. *Mel'nitsa* [Mill]. Patent RB, no. 9942, 2007.
7. Current state and development trends of potash pro-thinking in the USSR and abroad. Overview NIITEKHIM. Series "Potash industry-ness." Moscow, 1985. 32 p.
8. Revnivitsev V. I. *Selektivnoye razrusheniye mineralov* [Selective destruction of minerals]. Moscow, Nedra, 1988. 287 p.
9. Vorobiev V. V., Ivanov E. N. Equipment and technologies for processing and mineral processing. *Materialy Mezhdunar. nauch-prakt. konf. "Tsentrobezhnaya tekhnika – vysokiye tekhnologii"* [Materials of the International scientific and engineering conference "Centrifugal technology – high technology"]. Minsk, 2003, pp. 11–14 (in Russian).
10. Klemiyatov A. N. Practical background to highly technological scheme for deslimingselvinite ores Starobin deposit. *Obogashcheniye rud* [Ore-dressing], 1984, no. 3, pp. 3–4 (in Russian).
11. Levдanskiy E. I., Levдanskiy A. E. *Energoberezheniye pri izmelhenii materiala* [Energy saving during grinding material]. Minsk, BGTU Publ., 1999. 86 p.
12. Majdukov G. L. *Krivoloneynye grokhoty v ugol'noy promyshlennosti* [Curved screens in the coal industry]. Moscow, Nedra, 1967. 105 p.
13. Levдanskiy A. E., Levдanskiy E. I. *Vysokoeffektivnye protochnye processy i apparaty* [High-flow processes and devices]. Minsk, BGTU Publ., 2001. 235 p.

Информация об авторах

Левданский Эдуард Игнатьевич – доктор технических наук, профессор кафедры машины и аппараты химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь)

Левданский Иван Александрович – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

Levdanskiy Edward Ignatievich – D. Sc. Engineering, professor, Department of Machines and Apparatus of Chemical and Silicate Production, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Levdanskiy Ivan Alexandrovich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 20.02.2015

УДК 674.048

Г. М. Хвесько

Белорусский государственный технологический университет

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Объектом исследования является древесина березы, пропитанная полиэфирной смолой ПН-1 и фенолоспиртами. Смола ПН-1 представляет наполнитель, не проникающий в стенки клеток древесины, фенолоспирты, наоборот, представляют класс наполнителей, которые проникают в стенки клеток. Степень пропитки древесины оценивается коэффициентом пропитки k . При пропитке смолой ПН-1 он равен 0,8, при пропитке фенолоспиртами – 0,2. Для изучения поведения модифицированной древесины при длительном нагружении реальное тело представляется как совокупность двух сред: идеально упругой, деформирующейся по закону Гука, и вязкой, подчиняющейся закону Ньютона. Как и для натуральной древесины, при описании ползучести модифицированной древесины березы использовано реологическое уравнение Максвелла – Томсона, иначе закон деформирования «типичного тела». Исследование натуральной древесины березы, на основе которой получена модифицированная древесина, выполнено с целью последующего сравнения реологических характеристик двух материалов. По экспериментальным кривым ползучести определены мгновенный и длительный модули упругости, время релаксации. Используя эти реологические характеристики, вычислены коэффициенты вязкости натуральной и модифицированной древесины березы. Реологические показатели модифицированной древесины оказались выше аналогичных показателей натуральной древесины.

Ключевые слова: древесина, пропитка, модификация, ползучесть, предел прочности, модуль упругости, время релаксации, коэффициент вязкости.

G. M. Hvesko

Belarusian State Technological University

RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MODIFIED WOOD

The object of the study is birch wood, impregnated with polyester resin PN-1 and phenolic alcohols. Resin PN-1 is a filler, which do not penetrate the cell walls of wood, and phenolic alcohols, on the contrary, represent a class of fillers, which penetrate the cell walls. The degree of impregnation of wood is estimated by coefficient k . When impregnated with resin PN-1, it is equal to 0.8, when impregnated with phenolic alcohols – 0.2. To study the behavior of modified wood in long-term loading the real body is represented as a set of two environments: perfectly elastic, deformable according to Hooke's law, and viscous, which obeys Newton's law. As with natural wood in the description of creep modified birch wood we use rheological equation of Maxwell – Thomson, otherwise, the law of deformation “typical body”. The study of natural birch wood on base of what the modified wood is obtained is accomplished for the subsequent comparison of the rheological characteristics of these two materials. According to the experimental creep curves are defined instant and long elastic moduli, the relaxation time. Using these rheological characteristics, the coefficients of viscosity and modified natural birch wood are calculated. Rheological characteristics of modified wood appeared higher than those of natural wood.

Key words: wood, impregnation, modification, creep, compression strength, elastic modulus, relaxation time, the coefficient of viscosity.

Введение. При исследовании упруго-вязких свойств модифицированной древесины ставилась цель получить кривые ползучести, показывающие ее поведение при длительном действии сжимающей нагрузки в главных направлениях, описать эти кривые, вычислить реологические характеристики. Кроме того, необходимо было произвести оценку влияния модификации как смолой ПН-1, не проникающей в стенки клеток древесины, так и фенолоспиртами, которые представляют класс наполнителей, проникающих в стенки клеток, на реологические свойства древесины. Количество

наполнителя в древесине оценивалось коэффициентом пропитки k [1]. Для древесины, пропитанной смолой ПН-1, $k = 0,8$, при пропитке фенолоспиртами $k = 0,2$. Для сравнения наряду с модифицированной исследованию подвергалась и натуральная древесина березы.

Основная часть. Испытания на сжатие при длительном действии нагрузки проводились на образцах размером $20 \times 20 \times 60$ мм. Длинная сторона образца соответствовала направлению действия сжимающей нагрузки (вдоль волокон, радиальное и тангенциальное). Изготовленные образцы выдерживались в лабораторных условиях

(температура воздуха $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, относительная влажность $(75 \pm 5)\%$) до набора равновесной влажности 5–8%. В этих же условиях проводились опыты. Испытаниям на сжатие при длительном нагружении подвергались по три группы образцов, отличительным признаком которых являлся уровень напряженного состояния. Для образцов, нагруженных вдоль волокон, создавались напряжения, равные 15, 30 и 45% от предела прочности вдоль волокон, полученного при кратковременных испытаниях. При сжатии поперек волокон – 10, 16 и 22% от соответствующих пределов прочности. Длительность испытаний колебалась от 9 до 98 суток в зависимости от напряжения в образце и направления деформирования. Опыт прекращался, как правило, когда хорошо проявлялась картина затухания процесса деформирования образца. Во всех случаях наблюдается рост деформации во времени, но она по-разному проявляется для каждого деформируемого образца в зависимости от материала, направления деформирования, величины нагрузки. Результаты исследований ползучести различных композитных материалов показывают, что в одних случаях применима линейная теория вязко-упругости, в других – нелинейная. В зависимости от этого подход к определению реологических характеристик будет различным. Представление о линейности или нелинейности связи между напряжениями и деформациями дают изохронные кривые ползучести [2], перестроенные с кривых прямой ползучести. Для использованных нами материалов линейная зависимость деформаций от напряжения имеет место у натуральной и модифицированной смолой ПН-1 древесины при сжатии вдоль волокон, а у модифицированной фенолоспиртами – вдоль и поперек волокон. Следует заметить, что у натуральной древесины при сжатии поперек волокон характер нелинейности связи деформация – напряжение выражен слабо. Аналогичное замечание можно сделать для древесины, модифицированной смолой ПН-1 при напряжении до 16% от σ_b . При $\sigma = 16\text{--}22\%$ от σ_b имеет место нелинейная зависимость. Поэтому данную область напряженного состояния древесины, модифицированной смолой ПН-1, рассматривать не будем. Таким образом, поведение натуральной и модифицированной древесины березы рассматриваем как поведение линейного вязко-упругого материала.

Если принять [3] в интегральном уравнении Больцмана – Вольтерра

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{E} + \int_{-\infty}^t K(t-\theta)\sigma(\theta)d\theta,$$

которое используется в таких случаях, функцию влияния

$$K(t-\theta) = \frac{E-H}{nE^2} \exp\left(-\frac{Ht}{nE}\right),$$

то уравнение ползучести при $\sigma = \text{const}$, $\theta = 0$ имеет вид:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{H} + \sigma \left(\frac{1}{E} - \frac{1}{H} \right) \exp\left(-\frac{Ht}{nE}\right), \quad (1)$$

где E , H , n – мгновенный модуль упругости, длительный модуль упругости, время релаксации.

Это уравнение соответствует решению дифференциального уравнения Максвелла – Томсона:

$$nE\dot{\varepsilon} + H\varepsilon = \sigma + n\dot{\sigma},$$

описывающего поведение реологической модели «типичного тела» (рис. 1) при $\sigma = \text{const}$.

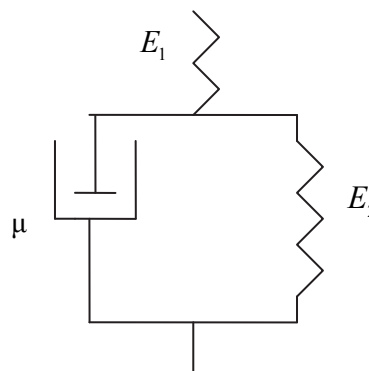


Рис. 1. Реологическая модель «типичного тела»

В реологической модели «типичного тела» реальное тело представляется как совокупность двух сред: идеально упругой, деформирующейся по закону Гука ($\sigma = E\varepsilon$), и вязкой, подчиняющейся закону Ньютона ($\sigma = \mu\dot{\varepsilon}$). Обоснование использования реологической модели «типичного тела» для описания деформирования древесины при длительном действии нагрузки дано в работе [4]. Реологические характеристики E , H , n в уравнении (1) находятся по кривым ползучести натуральной и модифицированной древесины по методике, изложенной в работе [5]:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon(0)} = \frac{\sigma}{\varepsilon_y};$$

$$H = \frac{\sigma}{\varepsilon(\infty)} = \frac{\sigma}{\varepsilon_y + \varepsilon_n} = \frac{\sigma}{\varepsilon_{\text{сум}}}.$$

Если опыт прекращен до полного затухания процесса ползучести, то определение $\varepsilon(\infty)$

связано с возможными грубыми ошибками. В этом случае лучше пользоваться формулой

$$H = \sigma \frac{2\varepsilon_1 - (\varepsilon_0 + \varepsilon_2)}{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0\varepsilon_2}; t_2 = 2t_1,$$

где ε_0 – деформация в момент $t = 0$; ε_1 и ε_2 – деформации в некоторые моменты времени, находящиеся в определенном соответствии.

Образец, оставленный под постоянной нагрузкой в течение времени $\tau = nE / H$, будет иметь деформацию, определяемую следующим уравнением ползучести (1):

$$\varepsilon(\tau) = \frac{\sigma}{H} + \sigma \left(\frac{1}{E} - \frac{1}{H} \right) e^{-1} = \varepsilon_y + 0,632\varepsilon_n.$$

По опытным кривым ползучести находится время τ , которое соответствует деформации $\varepsilon(\tau)$, и вычисляется время релаксации (табл. 1–3):

$$n = \frac{H\tau}{E}.$$

Таблица 1

Реологические характеристики натуральной древесины березы

σ_a , МПа	σ_r , МПа	σ_t , МПа	$E \cdot 10^{-2}$, МПа	$H \cdot 10^{-2}$, МПа	n , ч
11,17	–	–	193	149	131
22,34	–	–	188	154	118
33,51	–	–	186	146	75
–	1,11	–	10,58	5,98	41
–	1,77	–	10,29	5,19	32
–	2,44	–	10,09	4,31	31
–	–	0,69	5,92	3,82	40
–	–	1,10	5,94	3,14	32
–	–	1,51	5,90	3,04	28

Таблица 2

Реологические характеристики древесины березы, модифицированной смолой ПН-1

σ_a , МПа	σ_r , МПа	σ_t , МПа	$E \cdot 10^{-2}$, МПа	$H \cdot 10^{-2}$, МПа	n , ч
22,54	–	–	214,6	198,0	138
45,08	–	–	212,7	160,7	121
67,62	–	–	225,4	153,7	75
–	9,80	–	31,65	6,96	159
–	15,68	–	28,81	7,15	149
–	–	9,80	29,11	5,78	87
–	–	15,68	21,85	5,59	49

Таблица 3

Реологические характеристики древесины, модифицированной фенолоспиртами

σ_a , МПа	σ_r , МПа	σ_t , МПа	$E \cdot 10^{-2}$, МПа	$H \cdot 10^{-2}$, МПа	n , ч
21,56	–	–	198,74	173,85	314
43,12	–	–	204,13	189,14	215
64,68	–	–	206,00	175,71	85
–	3,23	–	16,56	10,39	74
–	6,57	–	16,17	10,49	64
–	9,80	–	15,39	11,16	62
–	–	1,96	11,17	5,88	25
–	–	3,92	10,49	6,08	24
–	–	5,88	11,27	6,76	15

Вычисленные реологические характеристики позволяют определить коэффициент вязкости μ натуральной и модифицированной древесины (табл. 4–6), так как исходя из принятой реологической модели, можно получить следующее:

$$H = \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2}, E_1 = E, n = \frac{\mu}{E_1 + E_2}.$$

$$\text{Тогда } E_2 = \frac{E_1 H}{E_1 - H}, \mu = n(E_1 + E_2).$$

Таблица 4

Коэффициенты вязкости натуральной древесины березы

σ_a , МПа	σ_r , МПа	σ_t , МПа	$\mu \cdot 10^{-10}$, МПа · с
11,17	–	–	3,992
22,34	–	–	4,428
33,51	–	–	2,472
–	1,11	–	0,036
–	1,77	–	0,024
–	2,44	–	0,019
–	–	0,69	0,024
–	–	1,10	0,015
–	–	1,51	0,012

Таблица 5

Коэффициенты вязкости древесины березы, модифицированной смолой ПН-1

σ_a , МПа	σ_r , МПа	σ_t , МПа	$\mu \cdot 10^{-10}$, МПа · с
22,54	–	–	13,8
45,08	–	–	3,78

Окончание табл. 5

σ_a , МПа	σ_r , МПа	σ_t , МПа	$\mu \cdot 10^{-10}$, МПа · с
67,62	–	–	1,91
–	9,8	–	0,23
–	15,68	–	0,21
–	–	9,8	0,11
–	–	15,68	0,05

Таблица 6

**Коэффициенты вязкости древесины березы,
модифицированной фенолоспиртами**

σ_a , МПа	σ_r , МПа	σ_t , МПа	$\mu \cdot 10^{-10}$, МПа · с
21,56	–	–	17,9
43,12	–	–	21,5
64,68	–	–	4,31
–	3,23	–	0,12
–	6,57	–	0,11
–	9,80	–	0,14
–	–	1,96	0,021
–	–	3,92	0,022
–	–	5,88	0,015

Заключение. Как и следовало ожидать, мгновенный и длительный модули упругости и время релаксации (табл. 1–3) зависят как от вида испытываемого материала, так и от направления действия и сжимающей нагрузки. Различие в значениях мгновенных и длительных модулей упругости при разных уровнях напряжений для одного направления сжатия следует рассматривать как статистический разброс результатов опытов, учитывая, что испытанию подвергался такой неоднородный материал, как древесина. Что касается времени релаксации, то эта величина изменяется в зависимости от уровня нагрузки в одном направлении более значительно, чем модули упругости. При этом заметна общая тенденция к уменьшению времени релаксации с увеличением нагрузки.

Для всех испытанных материалов длительные модули упругости меньше мгновенных модулей упругости, наибольшие значения E и H имеют вдоль волокон и наименьшие – в тан-

генциальном направлении. Это соответствует представлениям о поведении древесины под нагрузкой и подтверждает анизотропию механических свойств натуральной и модифицированной древесины при длительном действии нагрузки.

Сравнивая E и H , видим, что наименьшие различия имеют место вдоль волокон. Это можно объяснить строением древесины и различием реологических свойств древесины и полимеров. Смола ПН-1, заполняя только полости клеток, имея мгновенный модуль упругости на порядок, а длительный модуль упругости – на два порядка меньше [6], чем у натуральной древесины березы в направлении вдоль волокон, не может оказать существенного влияния на поведение древесины при длительном действии нагрузки вдоль волокон. В этом направлении реологические свойства определяются в основном волокнами древесины. В направлении поперек волокон эта древесина по указанной ранее причине проявляет повышенное свойство увеличивать деформацию ползучести. В результате H в радиальном и тангенциальном направлениях оказался почти в пять раз меньше E , хотя абсолютные значения H модифицированной древесины остались все же больше, чем у натуральной. Что касается модификации древесины фенолоспиртами, то они проникают в стенки клеток древесины и повышают тем самым их жесткость. В результате ползучесть такой древесины несколько уменьшается.

Коэффициенты вязкости, вычисленные для исследуемых материалов (табл. 4–6), также зависят от направления сжимающего усилия. В натуральной древесине березы коэффициент вязкости μ вдоль волокон оказался на два порядка выше этого показателя поперек волокон. В древесине, модифицированной смолой ПН-1, коэффициент вязкости вдоль волокон в среднем в 10 раз превышает μ в направлении поперек волокон, при этом он в два раза больше в радиальном направлении по сравнению с тангенциальным.

В древесине березы, модифицированной фенолоспиртами, коэффициент вязкости μ вдоль волокон имеет порядок 10^{11} МПа · с, в радиальном направлении – 10^9 МПа · с, в тангенциальном – 10^8 МПа · с.

Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования поведения древесины при действии долговременных нагрузок.

Литература

1. Хвесько Г. М., Любецкий Д. И. О количественной оценке пропитки древесины // Механизация лесозаготовок и транспорт леса. 1974. Вып. 4. С. 20–22.
2. Работнов Ю. Н. Ползучесть элементов конструкций. М., 1966. 752 с.
3. Ржаницын А. Р. Теория ползучести. М.: Стройиздат, 1968. 419 с.

4. Уголев Б. Н. Определение реологических показателей древесины // *Деревообрабатывающая промышленность*. 1963. № 2. С. 17–19.
5. Малмейстер А. К., Тамуж В. П., Тетерс Г. А. Сопrotивление жестких полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1967. 500 с.
6. Скудра А. М., Булавс Ф. Я., Роценс К. А. Ползучесть и статическая усталость армированных пластиков. Рига: Зинатне, 1971. 238 с.

References

1. Hvesko G. M., Lyubetsky D. I. About quantifiable wood impregnation. *Mehanizacija lesozagotovok i transport lesa* [Tion-mechanical harvesting and transport of wood], 1974, iss. 4, pp. 20–22 (in Russian).
2. Rabotnov Y. N. *Polzuchest' elementov konstrukcij* [Creep of structural elements]. Moscow, 1966. 752 p.
3. Rzhantsyn A. R. *Teorija polzuchesti* [Creep theory]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1968. 419 p.
4. Ugolev B. N. Determination of rheological parameters of wood. *Derevoobrabatyvajushhaja promyshlennost'* [Sawmilling-processing industry], 1963, no. 2, pp. 17–19 (in Russian).
5. Malmeyster A. K., Tamuzs V. P., Teters G. A. *Soprotivlenie zhestkih polimernyh materialov* [Resistance rigid polymeric materials]. Riga, Zinatne Publ., 1967. 500 p.
6. Skudra A. M., Bulavs F. Ya., Rotsens K. A. *Polzuchest' i staticheskaja ustalost' armirovannyh plastikov* [Creep and static fatigue reinforced plastics]. Riga, Zinatne Publ., 1971. 238 p.

Иформация об авторах

Хвесько Геннадий Михайлович – кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tm@belstu.by

Information about the authors

Hvesko Gennady Mikhailovich – Ph. D. Engineering, associate professor, Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tm@belstu.by

Поступила 10.03.2015

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ.....	3
Левицкий И. А., Папко Л. Ф., Дяденко М. В. Стеклоцементы для вакуумплотных спаев	3
Павлюкевич Ю. Г., Кравчук А. П. Получение упрочненных листовых стекол тонких номиналов	9
Павлюкевич Ю. Г., Гундилович Н. Н. Микроструктурированная высокоглиноземистая керамика для фильтрации дисперсных систем	15
Сапон Е. Г., Марцуль В. Н. Исследование очистки сточных вод от фосфатов материалами, полученными из природного сырья и отходов	20
Романовский В. И., Жилинский В. В. Коррозионная устойчивость стали 15 к дезинфицирующим растворам	29
Можейко Ф. Ф., Поткина Т. Н., Шевчук В. В., Стефанович С. Ч. Интенсификация процессов обезвоживания глинисто-солевых дисперсий, модифицированных высокомолекулярными защитными реагентами-депрессорами	35
Можейко Ф. Ф., Поткина Т. Н., Гончарик И. И., Войтенко А. И., Шевчук В. В. Комбинированные методы получения высококачественного фосфатного концентрата и кондиционной фосфоритной муки при обогащении желваковых фосфоритов	41
Корчуганова Е. Н., Абузарова К. Р., Танцюра Э. В., Овсиенко О. Л. Потенциометрическое осадительное титрование растворов солей металлов	48
Ещенко Л. С., Лаевская Е. В., Коробко Е. В., Новикова З. А. Получение наполнителей для ЭРС на основе гидратированного ортофосфата алюминия	56
Ещенко Л. С., Алексеев А. Д., Сумич А. И., Жук Г. М. Разработка состава солевой композиции для малофосфатных моющих средств	64
Москальчук Л. Н., Баклай А. А., Леонтьева Т. Г., Стреленко Д. К. Сорбционные материалы на основе бентонитовой глины месторождения «Острожанское» для обеспечения безопасного обращения с радиоактивными отходами	70
Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Черчес Г. Х. Исследование физико-химических особенностей процессов, протекающих при получении комплексных удобрений в присутствии магнийсодержащих компонентов	78
Матыс В. Г., Поплавский В. В. Устойчивость алюминия и его сплава к контактной коррозии в гальванопарах со сталями с металлическими покрытиями	85
Соколовский А. Е. Гидроксикомплексобразование в системе $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$	93
Терещенко И. М., Дормешкин О. Б., Кравчук А. П., Жих Б. П. Получение теплоизоляционных материалов на основе кремнегеля по одностадийной технологии	97
Юхно Е. К., Башкиров Л. А. Физико-химические свойства твердых растворов на основе индата лантана LaInO_3 , легированного ионами Nd^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+}	102
Романовский В. И., Лихавицкий В. В., Рымовская М. В., Гуринович А. Д. Определение основных параметров дезинфекции и обеззараживания озонем сооружений питьевого водоснабжения	108
Романовский В. И., Лихавицкий В. В., Гуринович А. Д. Исследование растворимости озона в воде по высоте столба жидкости	113
Жарский И. М., Курило И. И., Крышилович Е. В., Харитонов Д. С. Синтез пигментов с использованием продуктов переработки ванадийсодержащих промышленных отходов	119
Ашуйко В. А., Кандидатова И. Н., Новикова Л. Н. Получение никельсодержащих пигментов осаждением из отработанных электролитов никелирования	127

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА, ТЕПЛОТЕХНИКА И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ 132

Андрижиевский А. А., Трифонов А. Г., Кулик Л. С. Моделирование пассивной системы отвода тепла от защитной оболочки АЭС в режиме термоконвекции	132
Андрижиевский А. А., Лукашевич А. Г. Базовый программный комплекс метода анализа теплотехнических характеристик теплообменных поверхностей сложной формы	138
Володин В. И., Кунтыш В. Б., Филатов С. О. Энергетическая эффективность теплового насоса «воздух – воздух»	145
Левданский Э. И., Левданский И. А. Совершенствование процессов измельчения и обесшламливания сильвинитной руды перед флотацией	152
Хвесько Г. М. Реологические показатели модифицированной древесины	159

CONTENTS

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS AND SUBSTANCES	3
Levitski I. A., Papko L. F., Dyadenko M. V. Glass-ceramic cement for vacuum-tight joint	3
Pauliukevich Yu. G., Kravchuk A. P. Production of toughened sheet glasses of thin nominals ...	9
Pavlyukevich Yu. G., Hundzilovich N. N. Microstructured high-alumina ceramics for filtration of disperse systems	15
Sapon Yu. G., Martsul V. N. Phosphates purification of waste water by natural materials and industrial wastes (comparative study)	20
Ramanouski V. I., Zhilinski V. V. Steel C15E corrosion resistance to disinfectants	29
Mozheyko F. F., Potkina T. N., Shevchuk V. V., Stsefanovich S. Ch. Intensification of dehydration of clay-salt dispersion modified by macromolecular protecting reagent-depressor	35
Mozheyko F. F., Potkina T. N., Goncharik I. I., Voytenko A. I., Shevchuk V. V. Combined method of high-quality phosphate concentrate and conditioning phosphate flour obtaining at enrichment nodular phosphorite	41
Korchuganova E. N., Abuzarova K. R., Tantsyura E. V., Ovsienko O. L. The potentiometric precipitating titration of metals salts solutions	48
Yeshchanka L. S., Layeuskaya Ye. V., Korobko Ye. V., Novikova Z. A. Preparation of fillers based on hydrated aluminium orthophosphate for ers	56
Yeshchanka L. S., Alekseev A. D., Sumich A. I., Zhuk G. M. Builder composition development for low-phosphatic detergents	64
Maskalchuk L. N., Baklay. A. A., Leontieva T. G., Stralenka D. K. Sorption materials based on bentonite of the "Ostrozhanskoye" deposit for radioactive waste safe management	70
Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Cherches G. Kh. Researches of physical and chemical features of processes of complex fertilizers producing in the presence of magnesium containing components	78
Matys V. G., Poplavsky V. V. Galvanic corrosion resistance of aluminum and its alloy in galvanic couples with steels with metallic coatings	85
Sokolovskiy A. Ye. The hydrocomplexation in the system $Cr^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$	93
Tereschenko I. M., Dormeshkin O. B., Kravchuk A. P., Zhih B. P. Producing of thermal insulating materials on the basis of silica gel by one-stage processing technology	97
Yukhno Ye. K., Bashkirov I. A. Physical and chemical properties of solid solutions based on lanthanum indate doped by Nd^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} ions	102
Ramanouski V. I., Likhavitski V. V., Rymovskaia M. V., Hurynovich A. D. Determination of the main parameters of disinfection of drinking water supply facilities by ozone	108
Ramanouski V. I., Likhavitski V. V., Hurynovich A. D. Investigation of ozone solubility in water in height of the liquid	113
Zharskiy I. M., Kurilo I. I., Kryshilovich Ye. V., Kharitonov D. S. Synthesis of pigments using products of vanadium containing industrial waste utilization	119
Ashuiko V. A., Kandidatova I. N., Novikova L. N. Nickel pigments preparation by spent nickel-plating electrolyte precipitation	127
CHEMICAL ENGINEERING, HEAT ENGINEERING AND ENERGY-SAVING	132
Andrzhievskiy A. A., Trifonov A. G., Kulik L. S. Modeling of passive heat removal system of nuclear power plant containment in thermal convection mode	132
Andrzhievskiy A. A., Lukashovich A. G. Base program complex of the method of analysis of thermal characteristics of heat-exchange surfaces of complex shapes	138
Valodzin V. I., Kuntyshev V. B., Filatau S. A. Energy effectivity of air source heat pump	145
Levdanskiy E. I., Levdanskiy I. A. Improvement of processes of gribing operation and deslimation of sylvinit ore before flotation	152
Hvesko G. M. Rheological characteristics of modified wood	159