

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

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

№ 3 (185) 2016 год

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Минск 2016

Учредитель – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Главный редактор журнала – Войтов Игорь Витальевич, доктор технических наук, доцент, Республика Беларусь

Редакционная коллегия журнала:

Жарский И. М., кандидат химических наук, профессор (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Дормешкин О. Б., доктор технических наук, доцент, Республика Беларусь;
Штукин С. С., доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Республика Беларусь;
Торчик В. И., доктор биологических наук, Республика Беларусь;
Пайвинен Ристо, доктор наук, профессор, Финляндская Республика;
Кунтыш В. Б., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Соловьева Т. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Барчик Стэфан, доктор наук, профессор, Словацкая Республика;
Ещенко Л. С., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Левицкий И. А., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Прокопчук Н. Р., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Леонтьев В. Н., кандидат химических наук, доцент, Республика Беларусь;
Харша Ратнавир, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Водопьянов П. А., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор философских наук, профессор, Республика Беларусь;
Трус Н. В., кандидат филологических наук, доцент, Республика Беларусь;
Рангелова Е. М., доктор педагогических наук, профессор, Республика Болгария;
Марченко В. М., доктор физико-математических наук, профессор, Республика Беларусь;
Наркевич И. И., доктор физико-математических наук, профессор, Республика Беларусь;
Шкляр Бенцион, профессор, Государство Израиль;
Неверов А. В., доктор экономических наук, профессор, Республика Беларусь;
Барановский С. И., доктор экономических наук, профессор, Республика Беларусь;
Хассель Л. Г., доктор наук, профессор, Королевство Швеция;
Ветохин С. С., кандидат физико-математических наук, доцент, Республика Беларусь;
Касперович С. А., кандидат экономических наук, доцент, Республика Беларусь;
Казаренков В. И., доктор педагогических наук, Российская Федерация;
Кулак М. И., доктор физико-математических наук, профессор, Республика Беларусь;
Черная Н. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Файгле В., доктор наук, профессор, Федеративная Республика Германия;
Флюрик Е. А., кандидат биологических наук (секретарь), Республика Беларусь.

Редакционная коллегия номера:

Ещенко Л. С., доктор технических наук, профессор (главный редактор номера), Республика Беларусь;
Левицкий И. А., доктор технических наук, профессор (заместитель главного редактора номера), Республика Беларусь;
Вайтехович П. Е., доктор технических наук, доцент, Республика Беларусь;
Дормешкин О. Б., доктор технических наук, доцент, Республика Беларусь;
Паньков В. В., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Богданова В. В., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Воробьева Т. Н., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Акулич П. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Яглов В. Н., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Будиловскис Ю., академик, Литовская Республика;
Скрипкюнас Г., доктор технических наук, профессор, Литовская Республика;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Харша Ратнавир, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Барановская Е. И., кандидат технических наук (секретарь), Республика Беларусь.

Адрес редакции: ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.
Телефоны: главного редактора журнала – (+375 17) 226-14-32;
главного редактора номера – (+375 17) 327-22-51.
E-mail: root@belstu.by, <http://www.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»

Educational institution
“Belarusian State Technological University”

PROCEEDINGS OF BSTU

Scientific Journal

Published monthly since July 1993

No. 3 (185) 2016

**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
OF INORGANIC SUBSTANCES**

Minsk 2016

Publisher – educational institution “Belarusian State Technological University”

Editor in Chief – Voytov Igor’ Vital’evich, DSc (Engineering), Assistant Professor, Republic of Belarus

Editorial (Journal):

Zharskiy I. M., PhD (Chemistry), Professor (sub-editor), Republic of Belarus;
Dormeshkin O. B., DSc (Engineering), Assistant Professor, Republic of Belarus;
Shtukin S. S., DSc (Agriculture), Professor, Republic of Belarus;
Torchik V. I., DSc (Biology), Republic of Belarus;
Paivinen Risto, DSc, Professor, Republic of Finland;
Kuntyshev V. B., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Solov'yeva T. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Barcik Štefan, DSc, Professor, Slovak Republic;
Eshchenko L. S., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Levitskiy I. A., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Zhantasov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;
Prokopchuk N. R., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Leont'yev V. N., PhD (Chemistry), Assistant Professor, Republic of Belarus;
Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;
Vodop'yanov P. A., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Philosophy), Professor, Republic of Belarus;
Trus N. V., PhD (Philology), Assistant Professor, Republic of Belarus;
Rangelova E. M., DSc (Pedagogics), Professor, Republic of Bulgaria;
Marchenko V. M., DSc (Physics and Mathematics), Professor, Republic of Belarus;
Narkevich I. I., DSc (Physics and Mathematics), Professor, Republic of Belarus;
Shklyar Benzion, Professor, State of Israel;
Neverov A. V., DSc (Economics), Professor, Republic of Belarus;
Baranovskiy S. I., DSc (Economics), Professor, Republic of Belarus;
Hassel L. G., DSc, Professor, Kingdom of Sweden;
Vetokhin S. S., PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Republic of Belarus;
Kasperovich S. A., PhD (Economics), Assistant Professor, Republic of Belarus;
Kazarenkov V. I., DSc (Pedagogics), Russian Federation;
Kulak M. I., DSc (Physics and Mathematics), Professor, Republic of Belarus;
Chernaya N. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Faigle W., DSc, Professor, Federal Republic of Germany;
Flyurik E. A., PhD (Biology) (secretary), Republic of Belarus.

Editorial (Issue):

Eschenko L. S., DSc (Engineering), Professor (managing editor), Republic of Belarus;
Levitskiy I. A., DSc (Engineering), Professor (sub-editor), Republic of Belarus;
Vaytekhovich P. Ye., DSc (Engineering), Assistant Professor, Republic of Belarus;
Dormeshkin O. B., DSc (Engineering), Assistant Professor, Republic of Belarus;
Pankov V. V., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Bogdanova V. V., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Vorobiova T. N., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Akulich P. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Yaglov V. N., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Budilovskis Yu., Academician, Republic of Lithuania;
Skripkunas G., DSc (Engineering), Professor, Republic of Lithuania;
Zhantasov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;
Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;
Baranovskaya Ye. I., PhD (Engineering) (secretary), Republic of Belarus.

Contact: 13a, Sverdlova str., 220006, Minsk.

Telephones: editor in chief (+375 17) 226-14-32;
managing editor (+375 17) 327-22-51.

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

ЮБИЛЕЙ КАФЕДРЫ

УДК 621.926

П. Е. Вайтехович

Белорусский государственный технологический университет

50 ЛЕТ КАФЕДРЕ «МАШИНЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ» БГТУ

Статья посвящена 50-летию юбилею кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств Белорусского государственного технологического университета. В ней отмечены два основных этапа в развитии кафедры. Первый этап – от образования в 1966 г. до начала 90-х гг. прошлого столетия – был ознаменован становлением кафедры и бурным развитием научной деятельности, причем, имеющей, преимущественно, прикладную направленность. Сотрудники кафедры занимались разработкой, исследованием и внедрением в производство парных аппаратов для пенящихся сред, прямоточно-центробежных элементов для сепарационных и массообменных аппаратов, роторных аппаратов для концентрирования диоксида углерода, аппаратов для осушки и очистки газа. Результаты работы отмечены Государственной премией БССР. Кроме того, за этот период получено более 250 авторских свидетельств на изобретения, защищены 15 кандидатских и 2 докторские диссертации.

Второй этап развития кафедры датируется началом нового тысячелетия. Кафедра активно включалась в модернизацию лабораторной базы, обновление методического обеспечения. Подготовлено и издано несколько учебных и учебно-методических пособий. В это время появилось новое научное направление, связанное с измельчением и классификацией материалов. Основными методами научных исследований стали математическое и компьютерное моделирование и эксперимент. Результаты исследований публикуются в отечественных и зарубежных изданиях. Подготовлены и изданы 3 монографии. По новому научному направлению защищены 9 кандидатских и 2 докторские диссертации, активно работают магистратура и аспирантура. Возрождается и поддерживается научное направление, связанное с очисткой газа. Кафедра подготовила более трех тысяч квалифицированных инженеров-механиков, многие из которых стали руководителями предприятий и организаций. Преподавательский состав кафедры пополняется и обновляется только ее выпускниками.

Ключевые слова: кафедра машин и аппаратов химических и силикатных производств, юбилей, преподавательские кадры, исследования, научное направление.

P. Ye. Vaytekhovich

Belarusian State Technological University

50 YEARS TO THE DEPARTMENT OF MACHINES AND APPARATUS FOR CHEMICAL AND SILICATE PRODUCTION BSTU

The article is devoted to the 50th anniversary of the department of the machines and apparatus for chemical and silicate production of the Belarusian State Technological University. It covers the two main stages in its development. The first stage, which lasted from its formation in 1966 to the beginning of the 90s of last century, has been marked by the establishment of the department and the rapid development of the scientific activity with advantageously applied focus. Employees of the department were engaged in working out, research and introduction in manufacture vaporizers for foaming environments, direct-flow centrifugal elements for separation and mass transfer devices, rotary devices for concentrating carbon dioxide in hermetic machines, drying and gas cleaning. For these results they were awarded the State Prize of the BSSR. Besides, during this period more than 250 copyright certificates on inventions have been received, 15 candidate and 2 doctoral theses have been defended. The second stage of development of the department dates back to the beginning of the new millennium. The department was actively involved in the modernization of laboratory facilities, updating methodological support. It has been produced and published several training and educational supplies.

At this time a new scientific direction connected with the grinding and classification of materials appeared. Mathematical and computer modeling and experiment have become the main methods of re-

search. The research results are published in domestic and foreign publications. Besides, it has been prepared and published three monographs. According to the new scientific direction 9 candidate and 2 doctoral theses have been defended, the magistracy and postgraduate studies work actively.

The scientific direction connected with gas cleaning is being revived and supported. The department has prepared more than three thousand of skilled mechanical engineers, many of whom became heads of enterprises and organizations. The teaching staff of the subdepartment is maintained and updated only by its graduates.

Key words: department of the machines and apparatus for chemical and silicate production, anniversary, teaching personnel, research, scientific direction.

Мое первое знакомство с выпускающей кафедрой машин и аппаратов химических производств состоялось на рубеже 1970–1971 гг. Тогда кафедре с момента создания было всего четыре года. Мы с сокурсником, будучи студентами второго курса, хотели более основательно познать свою будущую специальность и обратились к заведующему кафедрой, тогда еще совсем молодому кандидату технических наук, доценту Плехову Ивану Максимовичу, с просьбой дать нам тему научных исследований. Тему мы получили, но проработали над ней не очень долго. Нам не хватило общеинженерных и специальных знаний для ее реализации. Повторно и окончательно я появился на кафедре только на пятом курсе – в 1973 г. С тех пор уже 43 года вся жизнь связана с родной кафедрой, и почти вся ее история, за исключением нескольких первых лет, проходила на моих глазах. Более того, я был непосредственным участником этих событий.

Официальной датой рождения кафедры машин и аппаратов химических производств считается 14 сентября 1966 г., когда приказом № 1446 ректора Белорусского технологического института им. С. М. Кирова она была образована, утвержден штат в количестве 6 человек и исполнение обязанностей заведующего кафедрой возложено на доцента Плехова И. М. Следует заметить, что ему в ту пору было ровно 35 лет.

Конечно, этому предшествовало бурное развитие химической промышленности на территории Беларуси. В 60-е гг. прошлого столетия у нас были построены такие гиганты химии, как Гродненский ПО «Азот», Гомельский химзавод, Полоцкое ПО «Полимир», Могилевское ПО «Химволокно» и др. Естественно, что возникла большая потребность в инженерных кадрах, в том числе и инженерах-механиках по специальности «Машины и аппараты химических производств». Первый набор по этой специальности был осуществлен в 1963 г., ставший через пять лет, в 1968 г., первым выпуском. И этот выпуск обеспечила созданная двумя годами ранее молодая кафедра. Такую задачу выполнили энергичные энтузиасты, которыми она была укомплектована.

Кадров высшей квалификации, тем более уровня заведующего кафедрой, по данному направлению в Беларуси в то время не было. Поэтому на должность заведующего был приглашен выпускник ЛТИ им. Ленсовета кандидат технических наук Плехов И. М. (рис. 1). Одновременно руководство родственной кафедрой «Процессы и аппараты химических производств» было поручено его близкому другу Ершову А. И., также кандидату технических наук, выпускнику того же института. В результате образовался такой удивительный тандем, в котором они дополняли друг друга и прошли вместе по жизни, добившись огромных успехов.



Рис. 1. Плехов И. М., доктор технических наук, профессор

В первом составе кафедры были, в основном, молодые преподаватели: В. А. Тан, Л. В. Новосельская, которые потом защитили кандидатские диссертации. Был, правда, приглашен из Ленинграда более опытный, но все же молодой, кандидат технических наук, доцент Бортников И. И. Педагог от бога, педант, который по ходу чтения лекций нумеровал все формулы, ставил звездочки возле тех из них, которые не надо было запо-

минать. Но для такой дисциплины, как «Расчет и конструирование машин и аппаратов», по-другому, наверное, было нельзя. В дальнейшем его работу по этой дисциплине достойно продолжила доцент Новосельская Л. В.

На стадии становления кафедры успешно работал ассистентом бывший студент первого выпуска Сивенков В. П. Вообще, первый выпуск 1968 г. был одним из лучших. Он дал нашей республике много крупных руководителей производства, таких как Раковец В. В., Буйневич И. С. Два выпускника 1968 г. – Левданский Э. И. и Марков В. А. – стали впоследствии докторами наук, профессорами.

За первые пять лет кафедра прошла период становления и вышла из него вполне сложившимся, дееспособным коллективом. Следующие 20 лет стали наиболее плодотворными в ее деятельности. Начала работу аспирантура, которая комплектовалась исключительно своими выпускниками, появились финансируемые научные темы. Конечно, инициатором и мотором всех начинаний и свершений был заведующий кафедрой Плехов И. М. Он был удивительно талантливым инженером, просто мыслящим конструктором машин и аппаратов. Причем И. М. Плехов с большим энтузиазмом относился к работе. Ему хотелось как можно быстрее увидеть воплощение своих идей, поэтому иногда заведующий кафедрой становился за токарный или сверлильный станок и пытался сам изготовить какие-то детали нового аппарата. Обычно аспиранты первого года обучения воплощали в жизнь идеи И. М. Плехова. Часто не успевали сделать модель одного аппарата, как появлялась новая идея, более совершенного. И так без конца. Было трудно, но интересно. В конце первого года каждый аспирант выбирал себе одну или несколько конструкций и начинал их исследовать более досконально, а заведующий кафедрой на некоторое время о нем забывал. Тем более, что в это время появлялся новый претендент на реализацию идей.

Такой своеобразный подход в работе с аспирантами оказался довольно эффективным. За два десятилетия, с 1970 по 1990 г., на кафедре были защищены 15 кандидатских и 2 докторские диссертации. Доктором наук стал сам заведующий кафедрой Плехов И. М. и его ученик Левданский Э. И. Неоценимый вклад в оформление этих диссертационных работ внесла Л. В. Кукеева, работавшая лаборантом кафедры на протяжении многих лет. Ее филологическое образование, натруженные руки и механическая печатная машинка помогли всем этим «кандидатам в ученые» стать настоящими учеными.

Если обратиться к тематике научных изысканий кафедры, то она, на первый взгляд, ка-

жется довольно разноплановой. Сотрудники кафедры занимались разработкой, исследованием и внедрением в производство выпарных установок для пенящихся растворов, прямоточно-центробежных элементов для сепарационных и массообменных аппаратов, газоцентробежных разделителей суспензий, роторных аппаратов для сепарации капельной влаги и концентрирование диоксида углерода из атмосферы в гермообъектах. Но если внимательно проанализировать эти направления, то можно заметить, что все разработанные устройства предназначались для процессов сепарации и очистки газа, в том числе и абсорбционным методом. Не зря настольной книгой И. М. Плехова была монография А. Л. Коуль «Очистка газа».

Значительная часть работ проводилась совместно с кафедрой процессов и аппаратов химических производств. В большинстве своем работы имели прикладной характер и заканчивались внедрением в производство. Наиболее значимые разработки реализованы на Гродненском ПО «Азот». В 1976 г. за разработку и внедрение контактно-сепарационных устройств прямоточно-центробежного типа в производство капролактама и азотных удобрений заведующим кафедрами Плехову И. М., Ершову А. И. и выпускникам нашей кафедры Левданскому Э. И. и Карповичу А. И. была присуждена Государственная премия БССР. Не менее значимыми следует считать и внедрение прямоточно-центробежных сепараторов и аппаратов для осушки природного газа при подготовке его к транспортированию. Эти аппараты испытаны на газопромысле «Медвежье» в Тюменской области и приняты к серийному изготовлению и использованию.

О впечатляющих результатах научно-исследовательской работы на кафедре в тот период свидетельствуют несколько фактов. Так, экономический эффект от многочисленных внедрений до 1990 г. составил более 30 млн руб. Все внедрения были на уровне изобретений. Всего сотрудниками кафедры получено более 250 авторских свидетельств на изобретения, а профессору Плехову И. М. присуждено звание «Заслуженный изобретатель БССР». Кафедра неоднократно выходила победителем соревнований среди выпускающих кафедр, а также победителем по изобретательской работе.

При активной научной деятельности преподаватели кафедры никогда не забывали о своей основной обязанности – подготовке инженерных кадров. В среднем набор студентов по годам изменялся в пределах 50–75 человек. Но в 1978 г. на кафедре была начата подготовка инженеров-механиков по специальности «Маши-

ны и оборудование предприятий строительных материалов, изделий и конструкций» с набором в 50 человек, т. е. общий набор увеличился до 125. Вскоре начата подготовка специалистов и по заочной форме обучения. Это потребовало значительного увеличения числа преподавателей. Естественно, что основным резервом при этом стали выпускники аспирантуры, защитившие кандидатские диссертации: Э. И. Левданский, В. Н. Гуляев, Е. В. Перминов, Ф. В. Прудников, П. Е. Вайтехович, ставшие впоследствии доцентами.

Для организации учебного процесса по новой специальности на кафедру был приглашен доцент Костюнин Ю. М., имевший опыт работы на предприятиях стройматериалов.

Дружный творческий коллектив приступил к созданию учебных лабораторий для вновь открытой специальности. При этом особенно хочется отметить доцентов Левданского Э. И., Костюнина Ю. М., ассистентов Вайтеховича П. Е., Борщевского Л. Ф. и Ковалева А. Н., которые вместе с учебным мастером Грибком Е. Н. внесли наибольший вклад в создание лабораторной базы. За короткий срок было создано 5 лабораторий, которые функционируют по настоящее время.

Хорошая лабораторная база и соответствующее ей методическое обеспечение позволили готовить высококвалифицированных специалистов, которые начали быстро расти на производстве и продвигаться по служебной лестнице. Многие выпускники кафедры первого двадцатилетия стали директорами крупных предприятий и организаций. Среди них В. В. Раковец, В. Е. Зайцев, Г. А. Авцин, Б. Е. Двоскин, А. М. Пелеш, М. В. Гаврилов, О. Д. Карпицкий, В. В. Костюкевич, А. С. Пучинец, Г. А. Селищев, П. В. Евменов, А. И. Шепель, А. В. Наталевич, С. Н. Бакун, А. В. Шатило, Г. Д. Пунтик, Ю. В. Матусевич, И. И. Ковалевич, В. И. Лобачевский, С. И. Малодушный, А. П. Голдар, Л. И. Горбач,

А. Н. Ткаченко, Е. В. Перминов. Некоторые из них выросли до руководителей высшего звена – это Пранович В. Б. (заместитель председателя ГКНТ), Волосатов В. В. (начальник управления Министерства экономики Совмина Республики Беларусь), Тимофеев В. Н. (заведующий сектором Совмина Республики Беларусь), Лобачевский В. И. (заместитель председателя концерна «Белгоспищепром»), Саульчик Н. И. и Сивенков В. П. (начальник управления концерна «Белнефтехим»), Огрызов А. К. (инструктор ЦК КПСС). Интересный трудовой путь прошли еще два известных наших выпускника: Карпенко В. В. стал кандидатом экономических наук, а затем успешно руководил концерном «Белбиофарм» и институтом «БелНИИтоппроект», Тычина Н. А. был директором научно-практического центра пожарной безопасности МВД Республики Беларусь и закончил службу в звании полковника и доктора технических наук.

Следует отметить, что желающих заниматься научной и преподавательской работой среди наших выпускников было больше, чем могла вместить одна кафедра. Поэтому, например, почти вся кафедра «Процессы и аппараты химических производств» укомплектована ими (Д. Г. Калишук, Н. П. Саевич, А. А. Боровик, А. И. Вилькоцкий, В. В. Кузьмин, Д. И. Чиркун). Этой кафедрой после профессора Ершова А. И. продолжительное время руководил доктор технических наук, профессор Марков В. А. (рис. 2). Всем известны такие преподаватели университета, как доценты Гарост А. И., Царук Ф. Ф., Сурус А. И., Бобрович В. А., Дударев В. В., заведующий кафедрой энергосбережения, гидравлики и теплотехники доцент Дмитриченко А. С. Некоторые из наших выпускников работали и работают в других учебных заведениях. В БГЭУ – это выпускники аспирантуры директор института магистратуры доцент Самойлов М. В., заведующий кафедрой доцент Перминов Е. В., доцент Ковалев А. Н. и доцент Кохно Н. П.



Рис. 2. 40-летний юбилей кафедры МиАХиСП

К сожалению, хорошее не может быть вечным и все когда-то заканчивается. Наступили 90-е гг., а с ними безвластие, безденежье. Мы стали жить в отдельной стране, начала меняться форма собственности. Кафедра оказалась к этому не готова. Наши научные разработки на уровне советских изобретений стали не конкурентноспособными с оборудованием известных зарубежных фирм, для которых был открыт белорусский рынок. Эти фирмы обычно имеют мощные научные центры, конструкторские подразделения и хорошо оснащенное производство. Они поставляют комплектное оборудование «под ключ» еще и с гарантией. В таких условиях наши предложения стали выглядеть не очень привлекательно.

Отсутствие перспектив и желание выжить в трудных условиях привело к началу распада некогда дееспособного коллектива. Кто-то уволился и начал искать себя в бизнесе или в гоструктурах. Некоторые остались на кафедре, но попытались извлечь выгоду из своих разработок. Большинство из них потерпели неудачу, так как труд инженера и бизнесмена – это совершенно разные сферы деятельности. Далеко не каждому удается их совместить. Третья группа осталась работать на кафедре, занимаясь методической работой и пытаясь повысить свое материальное состояние случайными подработками. О резком спаде в научной работе кафедры говорит тот факт, что в 90-е гг. у нас практически не было защит диссертационных работ. Единственным светлым фоном в этой безрадостной ситуации было то, что студенты в данный период были очень активными, у них горели глаза. В отличие от теперешних студентов, они хотели чего-то достичь, искали себя, подрабатывали, но одновременно неплохо учились. И многие из них достигли успехов в бизнесе, стали впоследствии руководителями предприятий.

В такой не очень радостной обстановке в 1996 г. произошла смена руководства кафедрой. Заведующим был назначен доцент Вайтехович П. Е. Учебный процесс к этому времени методически был отлажен на должном уровне, больших проблем здесь не было. А вот научную работу надо было срочно реанимировать. Направление, связанное с очисткой газа, которым руководил профессор Плехов И. М., практически прекратило существование ввиду потери кадров, отсутствия финансирования, да и снижения к нему интереса самого руководителя. К счастью, в недрах кафедры зарождалось новое направление по исследованию процессов измельчения и классификации материалов. Эти исследования, причем преимущественно прикладного характера, активно продвигал защитивший докторскую диссертацию проф. Лев-

данский Э. И. И я, как заведующий кафедрой, поддержал эту инициативу. Тем более, что в учебном процессе мне больше приходилось работать со специализацией «Машины и оборудование предприятий стройматериалов», где такие процессы являются преобладающими.

Вскоре работа сдвинулась с мертвой точки. Мы набрали группу перспективных молодых выпускников в аспирантуру, расширили область исследований, охватив все основные классы измельчающих машин. Но этого оказалось мало. Надо было повышать не только количественные показатели, но и качественно изменять научные исследования, менять их стратегию.

Такое понимание пришло после изучения открывшихся источников информации об организации научно-исследовательской работы в зарубежных странах. В университетах там занимаются преимущественно фундаментальными или фундаментально-ориентированными исследованиями, изучая глубину процессов, устанавливая закономерности их проведения. Причем к этой работе активно привлекаются студенты. В научных исследованиях широко используется компьютерное моделирование на базе современных пакетов прикладных программ. По результатам таких работ публикуются основательные статьи с хорошей математической обработкой или оригинальным экспериментом, проведенным на современной материальной базе с высокоточными контрольно-измерительными приборами. Статьи проходят серьезное рецензирование и печатаются в научных журналах с высоким индексом цитирования. Так поднимается рейтинг университета и самого ученого. Прикладные же исследования – это сфера деятельности научных центров отдельных фирм, которые занимаются выпуском соответствующей продукции. Результаты этих исследований обычно не публикуются в открытой печати, за исключением рекламной информации. Они являются коммерческим продуктом.

С учетом вышеизложенного, основным методом исследования процессов измельчения мы выбрали математическое и компьютерное моделирование, дополнительным – эксперимент. Естественно, что только экспериментально можно подтвердить адекватность математических моделей и достоверность расчетов при их использовании.

Такой комплексный подход при организации и планировании научных исследований довольно быстро дал положительные результаты. В первой половине 2000-х гг. кандидатские диссертации защитили А. А. Гарабажиу, А. И. Вилькоцкий, О. А. Петров, В. Ю. Мурог, Д. Н. Чиркун, В. С. Францкевич. Докторскую диссертацию защитил доцент Левданский А. Э., заме-

нивший через некоторое время на должности заведующего кафедрой «Процессы и аппараты химических производств» нашего выпускника профессора Маркова В. А. Каждая из работ, кроме теоретической части, имела и практическую реализацию в виде промышленных испытаний, внедрения в производство. Конечно, в процессе этой работы мы создали и зарегистрировали значительно меньше объектов промышленной интеллектуальной собственности, защищенной патентами. Но на это есть свои объективные причины. Во-первых, главная задача патентования – это защита потенциальных рынков сбыта. А какие у такой некоммерческой организации, как университет, рынки сбыта? Во-вторых, патентование сопровождается уплатой патентной пошлины, и довольно высокой. Поэтому университет как патентообладатель через несколько лет досрочно прекращает действие патента и наша идея остается просто информацией. В будущем, наверное, не стоит патент считать в качестве показателя научной работы.

Целенаправленная и эффективная научная работа привела к активизации публикационной деятельности. Результаты работ стали публиковаться в престижных отечественных и зарубежных научных изданиях, таких как «Инженерно-физический журнал», «Теоретические основы химической технологии» и др. В 2000-х гг. сотрудниками кафедры подготовлено и издано 3 монографии: (А. Э. Левданский, Э. И. Левданский «Высокоэффективные проточные процессы и аппараты», 2001 г.; В. Н. Павлечко «Модели массообменных процессов в ректификационных аппаратах», 2005 г.; П. Е. Вайтехович «Интенсификация и моделирование процессов диспергирования в поле инерционных сил», 2008 г.). После небольшой паузы было защищено еще несколько кандидатских диссертаций нашими аспирантами: П. С. Гребенчуком, Д. В. Семеновым, Д. Н. Боровским. В течение следующего 2017 г. должны состояться защиты еще 2 кандидатских диссертаций. В 2011 г. заведующий кафедрой Вайтехович П. Е. защитил докторскую диссертацию на тему «Процессы эффективного измельчения в агрегатах с инерционным воздействием на разрушаемый материал».

Почти все защитившие диссертации аспиранты пополнили преподавательский коллектив кафедры. Кроме того, к нам возвратился на преподавательскую должность наш выпускник Мисюля Д. И., обучавшийся в аспирантуре кафедры «Процессы и аппараты химических производств» и защитивший кандидатскую диссертацию по очистке газа.

Приятно отметить, что два наших выпускника, А. Н. Камлюк и Д. В. Гапанюк, закончили аспирантуру на кафедре теоретической меха-

ники и стали кандидатами физико-математических наук, что говорит о их хорошей теоретической подготовке. Причем А. Н. Камлюк работает в настоящее время проректором по научной работе Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь, а Д. В. Гапанюк является заместителем декана факультета ХТиТ.

Количество выпускников, прошедших через аспирантуру кафедры и защитивших кандидатские диссертации, составило 24 человека. Докторские диссертации подготовили на кафедре и защитили 4 человека (И. М. Плехов и выпускники Э. И. Левданский, А. Э. Левданский, П. Е. Вайтехович). Общее число выпускников кафедры, защитивших кандидатские диссертации в разных организациях, по скромным подсчетам, составляет 42 человека, а докторских – 5 человек. Кроме вышеуказанных троих, это еще В. А. Марков и Н. А. Тычина.



Рис. 3. Лабораторные занятия на кафедре

Кроме возобновления и активизации научных исследований, мы постоянно занимались и занимаемся совершенствованием учебного процесса. В последние 15 лет значительно улучшилось его материальное и методическое обеспечение. Проведена модернизация некоторых лабораторных установок. Закуплено около десятка новых единиц лабораторного оборудования и создана отдельная лаборатория по оборудованию фармацевтической промышленности, модернизированы установки и созданы заново две лаборатории для проведения учебно-исследовательской работы студентов (рис. 3). В этом направлении очень плодотворно и творчески поработали инженер кафедры Александров В. К. и ассистент Боровский Д. Н. Значительно улучшилось оснащение компьютерами и другой оргтехникой (принтерами, сканерами, мультимедийной техникой), что дает возможность успешно проводить занятия по таким компьютеризованным дисциплинам, как «САПР» и «Моделирование и оптимизация технологических процессов и оборудования».



Рис. 4. Состав кафедры МиАХиСП 2016 г.

В плане методического обеспечения учебного процесса мы шагнули на совершенно иной уровень. Конечно, были обновлены все методические указания для выполнения лабораторных работ, курсовых и дипломных проектов, изданные в предыдущие годы.

Но одновременно мы начали готовить и издавать учебно-методические и учебные пособия с грифом УМО и Минобразования Республики Беларусь. Среди них (У. А. Маркаў, П. Я. Вайцяховіч «Працэсы і апараты хімічнай тэхналогіі» (Ч. 1, 2002); П. Я. Вайцяховіч «Асновы інжынернай творчасці» (2005), П. Е. Вайтехович, В. Н. Павлечко, А. А. Гарабажиу «Машины и оборудование предприятий строительных материалов: атлас конструкций» (2005), П. Е. Вайтехович, В. С. Францкевич «Моделирование и оптимизация технологических процессов и оборудования» (2014), О. А. Петров, П. Е. Вайтехович, Д. И. Мисюля «Основы механизации» (2016). Большой вклад в подготовку этих пособий, их оформление внесли лаборанты кафедры Пыкавая О. А. и Вареник Е. А.

Любое методическое обеспечение без преподавателя, его личностных качеств было бы бесполезным. Поэтому мы стараемся совершенствовать свое педагогическое мастерство, использовать эффективные формы проведения занятий. Практикуется применение методов мозгового штурма на практических занятиях по

спецдисциплинам, выдача индивидуальных заданий студентам, включение в экзаменационные билеты проблемных вопросов. Такой подход приносит положительные результаты. Большинство студентов выходят из стен университета с желанием творчески трудиться и добиваться успехов в инженерном деле. Именно такой посыл дал возможность некоторым нашим выпускникам последних лет в достаточно молодом возрасте возглавить предприятия. Такие имена, как И. С. Комаровский, А. Б. Червоник, И. В. Белобровик, К. К. Битель, В. С. Володько должны стать примером для сегодняшних студентов.

На кафедре машин и аппаратов химических и силикатных производств сложился молодой, дружный и творческий коллектив (рис. 4). Мы знаем свои проблемы и недостатки, но с оптимизмом смотрим в будущее. В перспективе имеется возможность расширять научное направление, ориентированное на измельчение материалов. Но у нас есть и еще одна важная задача – вернуть и приумножить то утраченное, что связано с очисткой газа. Конечно, задачей номер один остается подготовка высококвалифицированных специалистов.

С такими светлыми мыслями и ясными целями мы встречаем 50-летний юбилей кафедры и будем рады принять своих выпускников как в юбилейные дни, так и в любое другое время.

Информация об авторах

Вайтехович Петр Евгеньевич – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vpe51@mail.ru

Information about the authors

Vaytekhovich Petr Yevgen'yevich – DSc (Engineering), Assistant Professor, Head of the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Productions. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vpe51@mail.ru

Поступила 03.03.2016

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 666.295.5

А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$

Проведено комплексное изучение процессов структуро- и фазообразования полуфриттованных глазурных покрытий, синтезированных в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$, с помощью методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Выявлена взаимосвязь между химико-минералогическим составом глазурной композиции, структурой и физико-химическими свойствами покрытий. Структура глазурей характеризуется единым, непрерывным алюмокремнийкислородным каркасом, в который могут встраиваться группы $[\text{TiO}_4]$ и $[\text{ZnO}_4]$. Оксид цинка в исследуемых глазурных покрытиях выступает в роли оксида-модификатора. Катион Zn^{2+} , располагаясь в пустотах, снижает прочность основных структурных связей, понижает температуру плавления глазурей, повышает их температурный коэффициент линейного расширения.

Комплексное исследование физико-химических свойств, структуры и фазового состава синтезированных стеклокристаллических покрытий позволило выявить, что для получения износостойких глазурей плиток для полов в изученной системе соотношение $\text{TiO}_2 : \text{ZnO}$ должно составлять от 2 до 3.

Установлено, что высокая степень износостойкости глазурных покрытий и антискользкая бархатисто-маховая фактура обеспечиваются за счет рационального сочетания стекловидной и кристаллических фаз, причем последняя представлена кристаллами анортита, рутила, корунда, титаната магния и ганита, каждый из которых вносит свой вклад в формирование структуры глазурей.

Ключевые слова: полуфриттованная глазурь, плитка для пола, кристаллические фазы, структура, степень износостойкости.

A. N. Shimanskaya, I. A. Levitskiy

Belarusian State Technological University

RESEARCH OF FEATURES OF STRUCTURE AND PHASE FORMATION OF WEAR-RESISTANT GLAZES IN THE $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ SYSTEM

The features of structure and phase formation of wear-resistant glazes in the $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ system using X-ray diffraction methods, the microscanning electron microscopy, infrared spectroscopic analysis and differential scanning calorimetry were investigated.

The correlation between the chemical, mineralogical composition, the structure and physicochemical properties of the glaze was reveal. Structure of glazes represents a continuous glass network, in which groups of $[\text{TiO}_4]$ and $[\text{ZnO}_4]$ can be integrate. Zinc oxide in researched glazes acts as a modifier oxide. Zn^{2+} cation, located in the voids, reduces the strength of the main structural bonds, lowers the melting temperature of the glazes, increases their temperature coefficient of linear expansion.

The complex research of physical and chemical properties, structure and phase composition of the synthesized glass-ceramic coatings allowed to reveal that ratio of $\text{TiO}_2 : \text{ZnO}$ in the wear-resistant glazes for floor tiles in the studied systems should be from 2 to 3.

It was found that a high degree of abrasion resistance and anti-slip velvety matte texture of glaze are provided by a rational combination of glassy and crystalline phases, the latter represented by anorthite, rutile, corundum, titanate magnesium and gahnite, each of which contributes to the formation of the glaze structure.

Key words: partially frit glaze, floor tile, crystalline phases, structure, abrasion resistance.

Введение. Современные технологии производства керамических плиток для полов предусматривают применение многофункциональных глазурных покрытий, которые, наряду с повышенными показателями износостойкости, физико-химическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками, отвечающими требованиям нормативно-технической документации, обеспечивают готовым изделиям антибактериальные и самоочищающиеся свойства, способность устранять неприятные запахи, очищать воздух путем удаления оксидов азота и др. [1].

Известно, что физико-химические свойства и декоративно-эстетические характеристики глазурных покрытий зависят от многих факторов, важнейшими из которых являются природа и относительное количество кристаллической фазы, состав и количество стекловидной фазы, количество, размер, форма и распределение кристаллов [2]. Поэтому целью работы явилось выявление взаимосвязи между химическим составом сырьевой композиции, физико-химическими свойствами, особенностями структуро- и фазообразования полуфриттованных глазурей, синтезированных в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$.

Основная часть. Сырьевая композиция для получения износостойких полуфриттованных глазурей включала полевой шпат, цинковые белила, диоксид титана, доломит, фритту ОР [3], кварцевый песок, технический глинозем, волластонит, каолин и огнеупорную глину (табл. 1).

В качестве глушителя выбран именно диоксид титана по ряду причин. Во-первых, он обеспечивает высокую степень глушения глазурных покрытий за счет формирования ситаллоподобной структуры глазури в результате образования центров кристаллизации по всему объему глазурного покрытия, а также выделения из стекловидного расплава в виде титанатов кальция, магния и др. Кроме того, TiO_2 способен изменять состав основных кристаллических фаз, воздействуя на температурный интервал образования и структуру продуктов кристаллизации [4]. Полученная ситаллоподобная структура глазури обеспечивает матовую фактуру покрытия и высокие значения износостойкости. К тому же диоксид титана меньше увеличивает вязкость стекловидного расплава по сравнению с другими глушителя-

ми [5]. Во-вторых, диоксид титана обеспечивает фотоиндуцированное уничтожение патогенных бактерий и вирусов в условиях действия «мягкого» ультрафиолетового излучения, а также самоочистку поверхности керамической плитки [6].

Таблица 1

Шихтовые составы глазурей

Шифр состава	Содержание, % ¹		
	диоксид титана	цинковые белила	полевой шпат
1ц	13,0	2,0	20,0
Ц-1	12,5	2,5	20,0
2ц	12,0	3,0	20,0
3ц	11,0	4,0	20,0
Ц-2	10,0	5,0	20,0
Ц-3	7,5	7,5	20,0
Ц-4	5,0	10,0	20,0
4ц	12,0	2,0	21,0
5ц	11,0	3,0	21,0
6ц	10,0	4,0	21,0
7ц	11,0	2,0	22,0
8ц	10,0	3,0	22,0
9ц	10,0	2,0	23,0

Примечание. Общее количество остальных сырьевых компонентов во всех глазурях неизменно и составляет 65,0%.

Оксид цинка выполняет несколько функций в глазурях: является глушителем и плавнем, улучшает некоторые физико-химические и технологические свойства глазурного покрытия [7]. Он, являясь катализатором, усиливает кристаллизационную способность глазурей и может выделяться из стекловидного расплава в виде ганита, виллемита, титанатов цинка и др. [2]. Кроме того, Zn^{2+} обладает антибактериальными свойствами [8].

Технический глинозем и волластонит, имеющий микроигольчатую структуру, использовались в глазурной композиции в качестве кристаллического наполнителя, армирующего стекломатрицу и повышающего степень истираемости покрытий. Кроме того, волластонит расширяет интервал обжига глазурей, оказывает положительное влияние на технологические свойства глазурной суспензии, улучшает термостойкость, белизну, обеспечивает хороший разлив глазури и тем самым снижение количества дефектов поверхности [9].

¹Здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание

Также предполагалось, что оксиды магния, кальция и титана, вносимые в данный состав полевым шпатом, доломитом и диоксидом титана, обеспечат образование кристаллов анортита, титанатов магния и кальция [10]. Титанаты магния и кальция обладают кристаллической решеткой типа шпинели, высокая прочность шпинелевой структуры делает эти соединения малорастворимыми в силикатном расплаве и устойчивыми против восстановительной газовой среды, в результате чего увеличивается глушащая способность диоксида титана и предотвращается появление синевато-серой окраски, связанной с переходом TiO_2 в оксиды с более низкой степенью окисления [11].

В качестве фриттованного компонента в состав глазурной композиции вводили фритту ОР, т. к. исследования [12] позволили сделать вывод о том, что при использовании данной фритты структура глазурных покрытий более однородна и характеризуется равномерным распределением глушащих фаз.

Глазурный шликер готовили совместным мокрым помолом компонентов глазурной шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1–0,3% при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1 : 1,5 : 0,5. Полученную суспензию влажностью 30–40% наносили на высушенный до влажности не более 0,5% и покрытый ангобом полуфабрикат керамических плиток. Заглазурированные опытными составами образцы подвергались обжигу в газопламенной печи типа FMS 250/60,9 (Италия) при температуре $1198 \pm 2^\circ C$ в течение 45 ± 2 мин в производственных условиях ОАО «Березастройматериалы» (г. Береза, Республика Беларусь).

Исследование включало определение цветовых характеристик (координаты цвета, доминирующая длина волны, чистота тона), выполненное на спектрофотометре фирмы Proscan модели MC-122 (Германия – Республика Беларусь), цвета покрытий по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д. И. Менделеева, блеска и белизны на фотоэлектронном блескомере ФБ-2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла и баритовой пластинки соответственно. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазури измеряли на электронном dilatометре DIL 402 РС фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400°C, микротвердость – на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Рентгенофазовый анализ проводили на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия), ИК-спектроскопический анализ – на ИК-Фурье спектрометре NEXUS E.S.P. Thermo Scientific (США), дифференциальная сканирующая калориметрия

(ДСК) – на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия). Микроструктуру глазурных покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

Визуальная оценка полученных образцов показала, что синтезированные полуфриттованные глазури обладают преимущественно светло-желтой цветовой гаммой. Значения физико-химических свойств глазурных покрытий приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические свойства глазури

Шифр состава	Блеск, %	Белизна, %	Микротвердость, МПа	ТКЛР, $\cdot 10^{-7} K^{-1}$
1ц	14 ± 1	78 ± 2	7979 ± 100	67,3 ± 1
Ц-1	16 ± 1	80 ± 2	8020 ± 100	70,0 ± 1
2ц	17 ± 1	81 ± 2	8639 ± 100	70,0 ± 1
3ц	19 ± 1	82 ± 2	7978 ± 100	72,4 ± 1
Ц-2	25 ± 1	83 ± 2	7276 ± 100	75,2 ± 1
Ц-3	30 ± 1	85 ± 2	7210 ± 100	76,4 ± 1
Ц-4	45 ± 1	86 ± 2	6420 ± 100	77,2 ± 1
4ц	15 ± 1	77 ± 2	7812 ± 100	68,1 ± 1
5ц	20 ± 1	79 ± 2	7859 ± 100	70,3 ± 1
6ц	25 ± 1	82 ± 2	7464 ± 100	72,4 ± 1
7ц	15 ± 1	77 ± 2	7976 ± 100	67,9 ± 1
8ц	18 ± 1	78 ± 2	8031 ± 100	69,7 ± 1
9ц	15 ± 1	77 ± 2	8106 ± 100	69,0 ± 1

Как видно из табл. 2, значения блеска глазурных покрытий лежат в интервале от 14 до 45%; белизны – 77–86%. Показатели белизны покрытий находятся на достаточно высоком уровне, что указывает на образование фаз с повышенными значениями коэффициента преломления (относительно среднего показателя преломления стекла 1,48–1,58).

Микротвердость образцов находится в пределах 6420–8639 МПа. Твердость глазури по шкале Мооса составила 6,5. Значения ТКЛР синтезированных глазури лежат в пределах $(67,3–77,2) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, ТКЛР керамического черепка составляет $(79,0–81,0) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Согласованность в системе «глазурь – ангоб – керамический черепок» позволила получить бездефектные термостойкие изделия.

Для изучаемых покрытий, нанесенных на керамическую подложку, было проведено определение термостойкости в соответствии с ГОСТ 27180–2001. Термическая стойкость всех глазури составила 200°C.

Химическая устойчивость глазури по ГОСТ 27180–2001 (воздействие раствора № 3 в течение 6 ч) обеспечивается благодаря формированию ситаллообразной структуры, пред-

ставленной химически устойчивыми кристаллическими фазами. Поверхность абсолютно всех покрытий не имела каких-либо признаков повреждения, сохраняя блеск и целостность.

Степень износостойкости покрытия состава Ц-2 составляет 3 (1500 оборотов, 7 циклов), что позволяет использовать керамическую плитку с данным покрытием во всех помещениях квартиры, а также небольшого офиса.

Рентгенофазовый анализ показал, что во всех глазурях диагностируется анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$), ганит ($\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и рутил (TiO_2). На основании полученных данных можно сделать вывод, что желтоватая окраска глазурей обуславливается наличием фазы рутила. По мнению авторов [4], рутил способен принять в свою кристаллическую решетку ионы красящих элементов, обуславливающих желтизну глазурей.

Корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) не идентифицируется только в глазурном покрытии Ц-4, поэтому можно сделать вывод, что глинозем, вводимый в состав сырьевой смеси в качестве инертного наполнителя с целью армирования стекломатрицы глазурного покрытия, полностью растворяется в стекловидной фазе при содержании цинковых белил в глазури 8,0–10,0%. Данный факт объясняется тем, что оксид цинка способен снижать температуру плавления и вязкость стекловидного расплава за счет образования легкоплавких эвтектик с температурой плавления ниже 1000°C [13].

Кроме того, в ходе исследования установлено, что в изучаемой системе наблюдается кристаллизация титаната магния ($2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$) при содержании диоксида титана в составе глазурной композиции более 12,0%. Следует так-

же отметить, что наблюдается закономерное снижение интенсивности дифракционных максимумов рутила (TiO_2) и повышение – ганита ($\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) при введении в сырьевую шихту цинковых белил взамен диоксида титана, что приводит к получению глазурных покрытий более светлых оттенков.

Исследования структуры глазурей методом электронной сканирующей микроскопии подтвердили данные рентгенофазового анализа и позволили установить, что глушение покрытий осуществляется преимущественно за счет процесса кристаллизации анортита, ганита и др. (рис. 2, 3).

Микрондовый анализ показал, что поверхность глазурей состоит из хаотично ориентированных призматических и таблитчатых кристаллов размером 10–20 мкм, принадлежащих, очевидно, анортиту [14]. Идиоморфные октаэдрические кристаллы размером 10–30 мкм характерны для ганита. Рутил встречается в виде отдельных скоплений игольчатых и шестоватых кристаллов размером 5–10 мкм, чаще всего растущих радиально от общего основания. Форма кристаллов TiO_2 обусловлена тем, что октаэдры $[\text{TiO}_6]$ вытянуты вдоль главной оси в виде прямолинейных колонок [14].

Сравнение структуры покрытий с различным количеством цинковых белил и диоксида титана в составе (рис. 2, 3) показало, что при повышении содержания цинковых белил в глазури от 5,0 до 10,0%, вначале происходит укрупнение кристаллов, а затем их частичное или полное растворение в стекловидном расплаве, сопровождающееся снижением общего количества кристаллической фазы как на поверхности глазурного покрытия, так и в объеме.

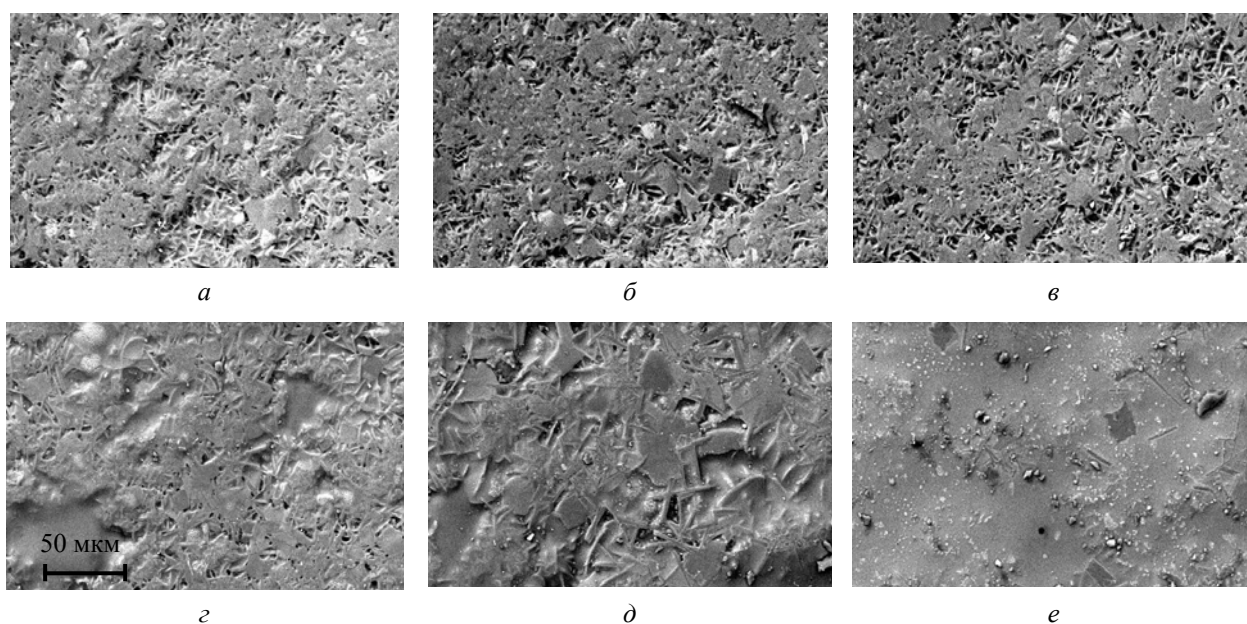
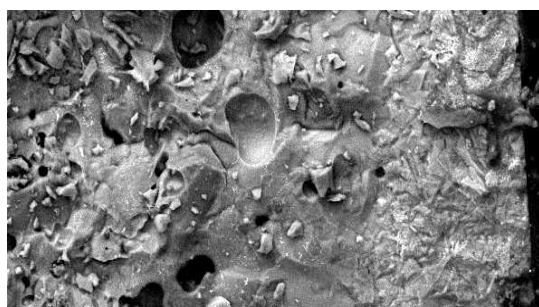
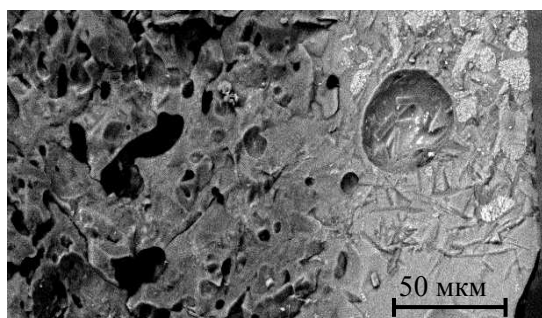


Рис. 2. Структура глазурных покрытий:
а – состав 1ц; б – 2ц; в – 3ц; г – Ц-2; д – Ц-3; е – Ц-4 ($\times 500$)



а



б

Рис. 3. Формирование контактной зоны в системе глазурь – ангоб – керамика: а – состав Ц-2; б – Ц-3 ($\times 500$)

Эта особенность структуры глазурей обуславливает снижение микротвердости покрытий, повышение ТКЛР и блеска (рис. 4), а также изменение фактуры поверхности от шероховатой до бархатистой.

Некоторый рост значений микротвердости глазурей при введении 2,0–4,0% цинковых белил взамен диоксида титана (рис. 4, в) связан с тем, что ZnO в небольших количествах в данной системе способствует увеличению степени закристаллизованности покрытий.

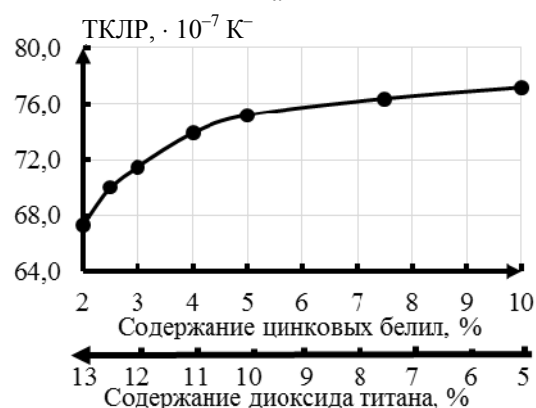
Следует отметить, что количество формирующейся при обжиге жидкой фазы непосредственно зависит от образования легкоплавких эвтектик, снижающих температуру начала стеклообразования и вязкости, которая в данном случае определяется содержанием цинковых белил в составе глазурной композиции.

Как видно из рис. 3, в составах Ц-2 и Ц-3 отсутствует четкая граница между слоями глазури, ангоба и керамической основы. Хорошо развитый контактный слой между глазурью и ангобом заполняет поверхностные трещины керамической основы, способствует прочному закреплению покрытия, смягчает механическое напряжение, возникающее между глазурью, ангобом и черепком, в результате чего повышается механическая прочность изделий.

Кроме того, на рисунке четко прослеживается тенденция к снижению степени закристаллизованности покрытия по всему объему.



а



б



в

Рис. 4. Изменение блеска и белизны (а), микротвердости (б) и ТКЛР (в) глазурных покрытий при введении цинковых белил взамен диоксида титана в состав шихты (содержание полевого шпата – 20,0%)

Так, глазурь состава Ц-2 (содержание цинковых белил – 5,0%) обладает ситаллоподобной структурой, стекловидная фаза представлена в виде тонких прослоек, обволакивающих зерна кристаллов, а глазурь состава Ц-3 (7,5% цинковых белил) представляет собой преимущественно стеклофазу, с небольшими скоплениями кристаллов анортита, рутила и ганита, распределенными неравномерно по объему покрытия.

Установлено, что при содержании цинковых белил в составе глазурной композиции в количестве 2–5% кристаллическая фаза, сцементированная стекловидной, равномерно распределена по всему объему покрытия, что обуславливает получение высококачественных износостойких глазурей плиток для полов. На всех покрытиях отсутствуют кратеры, наколы и другие дефекты поверхности.

Для получения сведений о структурной роли оксидов, входящих в состав опытных глазурей, о координационном состоянии ионов, а также об изменении степени полимеризации анионного каркаса по мере изменения глазурной композиции использовался метод ИК-спектроскопии (рис. 5).

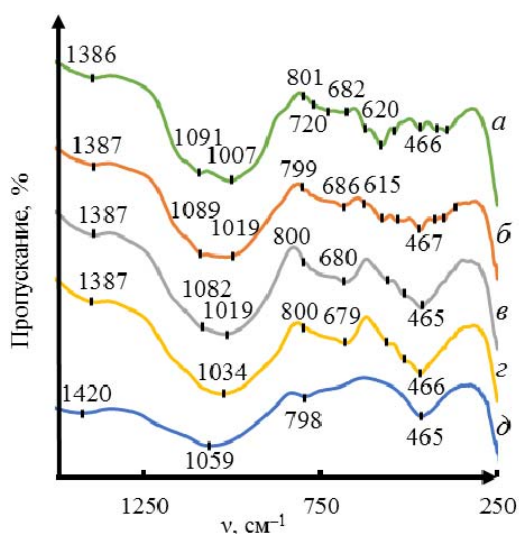


Рис. 5. ИК-спектры глазурей и фритты ОР:
а – состав Ц-1; б – Ц-2; в – Ц-3;
г – Ц-4; д – фритта ОР

Спектры всех составов весьма сложны в связи с присутствием нескольких ионов в различном координационном состоянии и отражают наличие в стеклах групп с упорядоченной структурой.

Наличие полосы поглощения в области 1000–1100 см^{-1} в составах покрытий Ц-1, Ц-2 и Ц-3 указывает на присутствие кремнекислородных группировок с различной степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдров. Так, максимум полосы поглощения при 1003–1019 см^{-1} соответствует формированию группировок Si – O – Si в слоистой структуре (группы дисиликатного типа), при 1082–1091 см^{-1} – Si – O – Si в каркасной структуре [15], что свидетельствует об упрочнении структурной сетки стекла. Полоса поглощения с максимумами при 463–467 см^{-1} и 679–689 см^{-1} относится к антисимметричным деформационным колебаниям связей Si – O – Si в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]$ [15].

Полоса поглощения на ИК-спектре фритты ОР и состава Ц-4 в области 1030–1060 см^{-1} соответствует колебаниям сравнительно высокополяризованных групп из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, занимающих промежуточное положение между слоистыми и каркасными структурами. Такая высокая степень полимеризации кремнекислородных групп возможна только тогда, когда в кремнекислородную сетку дополнительно встраиваются группы $[\text{AlO}_4]$ и $[\text{BO}_4]$ [15].

Полосы поглощения в области 500–600 см^{-1} вероятнее всего связаны с наличием групп $[\text{ZnO}_4]$. Ослабление степени связности тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ друг с другом в составе Ц-4, о котором говорит смещение основного максимума поглощения в более низкочастотную область, происходит за счет увеличения концентрации ZnO в составе стекла, который в исследуемых глазурных покрытиях выступает в роли оксидомодификатора. Катион Zn^{2+} , располагаясь в пустотах, снижает прочность основных структурных связей, понижает температуру плавления глазури, повышает ТКЛР.

Широкая полоса поглощения в высокочастотной области спектра при 1250–1550 см^{-1} с максимумами при 1386–1420 см^{-1} характерна для изолированных групп $[\text{BO}_3]$, которые способствуют повышению плавкости глазурей и их растекаемости [16]. Идентификация четырехкоординированного бора в стеклах, в которых присутствуют и взаимно накладываются близкие по частоте колебания атомов в связях Si – O – Si, затруднительна.

Полосы поглощения в области 700–900 см^{-1} с максимумом при 798–801 см^{-1} могут быть связаны с валентными колебаниями тетраэдров $[\text{AlO}_4]$. Следовательно, атомы алюминия входят в анионный каркас стекла и наряду с атомами кремния участвуют в образовании сетки стекла из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$, этому процессу значительно способствуют крупные катионы Na^+ и Ca^{2+} [17]. Группа $[\text{AlO}_4]$ вносит в единицу структуры добавочный отрицательный заряд по сравнению с группой $[\text{SiO}_4]$. Компенсация заряда тетраэдров $[\text{AlO}_4]$ осуществляется ионами щелочных и щелочноземельных металлов, в результате чего образуются совместимые с кварцеподобной трехмерной сеткой комплексы $[\text{AlO}_4]^- \text{Na}^+$ и $[\text{AlO}_4]^- \text{Ca}_{0,5}^{2+}$. К деформационным колебаниям тетраэдров $[\text{AlO}_4]$ можно отнести полосы поглощения, наблюдаемые в области 400–500 см^{-1} . Наличие полосы поглощения в области 650–500 см^{-1} с максимумом при 615–620 см^{-1} в глазурных покрытиях состава Ц-1 и Ц-2 также может свидетельствовать о присутствии шестикоординированного алюминия в их структуре. При помощи рентгенофазового анализа установлено, что в данных составах

идентифицируется корунд, который растворяется в стекловидной фазе по мере увеличения содержания цинковых белил в составе глазурной композиции.

Сопоставляя данные, полученные при помощи методов ИК-спектроскопии для образцов глазурей и фритты ОР, не содержащей в своем составе диоксид титана, можно предположить, что широкая полоса поглощения в области 500–700 см^{-1} на ИК-спектрах связана с наличием групп $[\text{TiO}_6]$. Кроме того, можно предположить, что при содержании диоксида титана в составе глазури более 12,5%, он также может входить в анионный каркас стекла, так как на ИК-спектрах глазури состава 1ц и титансодержащей глазури [18] наблюдается полоса поглощения в области 800–690 см^{-1} с максимумом при 720–727 см^{-1} , связанная с колебанием изолированных групп $[\text{TiO}_4]$ [15]. В местах внедрения $[\text{TiO}_4]$ в структурную сетку стекла сильно возрастает локальная диэлектрическая проницаемость, что приводит к ослаблению взаимодействия между полярными и структурными группировками, благодаря чему облегчается их упорядочение и кристаллизация [4].

Полосы поглощения с максимумами 427, 398–399 и 357 см^{-1} могут быть отнесены к дополнительным колебаниям связей различной природы.

Таким образом, в структуре сформированной глазури установлено наличие изолированных групп $[\text{BO}_3]$, силикатов слоистой и карбонатной структуры из группировок $[\text{SiO}_4]$, групп $[\text{TiO}_6]$, $[\text{AlO}_6]$, $[\text{TiO}_4]$, $[\text{ZnO}_4]$ и алюмокислородных тетраэдров $[\text{AlO}_4]$. Изучение ИК-спектров опытных составов позволило сделать вывод, что структура глазурей характеризуется единым, непрерывным алюмокремнекислородным каркасом, в который могут встраиваться группы $[\text{TiO}_4]$ и $[\text{ZnO}_4]$ в зависимости от состава глазури. Диоксид титана и оксид алюминия, не вошедшие в смешанный анионный каркас, остаются в катионной части структуры в виде рутила и корунда соответственно. Выявлено, что тетраэдрические группы $[\text{AlO}_4]$ замещают кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ из-за близости размеров, что способствует образованию алюмосиликатов. В частности, в данной глазури рентгенофазовым анализом выявлено наличие кристаллов анортита.

На рис. 6 приведены кривые ДСК, снятые в интервале температур 20–1200 °С.

На кривых ДСК шихтовых композиций наблюдаются эндотермические эффекты с минимумами при 573 °С, связанные с модификационным переходом β -кварца в α -кварц.

ДСК показала наличие эндоэффектов при 689–700 °С и 926–938 °С, которые, по нашему

мнению, характеризуют процесс диссоциации карбонатов магния и кальция соответственно, входящих в состав доломита.

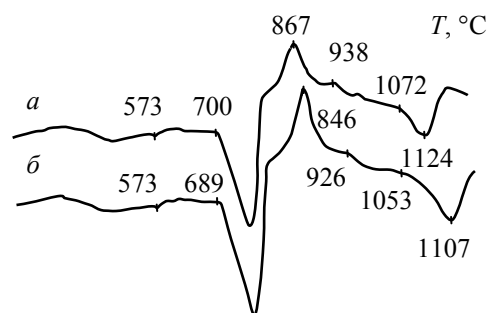


Рис. 6. Кривые ДСК исследуемых глазурных шихт: а – 1ц; б – Ц-2

Интенсивный экзотермический тепловой эффект при температуре 846–867 °С, наблюдаемый между двумя рассматриваемыми эндотермическими минимумами, скорее всего свидетельствует о высокой интенсивности кристаллизационных процессов. В данном температурном интервале возможно наложение эффектов, сопровождающих полиморфные превращения компонентов шихты и реакции их взаимодействия.

Анализ также показал наличие эндотермического эффекта в интервале температур 1050–1130 °С, который связан с плавлением составляющих шихты.

Как видно из рис. 6, наблюдается снижение температуры плавления глазурного покрытия при повышении содержания ZnO в составе глазури, что также подтверждает сделанные выше выводы о структурной роли оксида цинка.

Заключение. На основании проведенных исследований в качестве оптимальных выбраны глазурные покрытия светло-желтого цвета 3ц, Ц-2 и бц. Данная область ограничена следующим соотношением компонентов, %: полевой шпат – 20,0–21,0; цинковые белила – 5,0–4,0; диоксид титана – 10,0–11,0 при постоянном количестве фритты ОР, доломита, глинозема, каолина, кварцевого песка, огнеупорной глины и волластонита. Физико-химические свойства оптимальных составов полужитованных глазурей: блеск составляет 19–25%; белизна – 82–84%; ТКЛР – $(72,4–75,2) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$; микротвердость – 6978–7464 МПа; твердость по шкале Мооса – 6,5; термическая стойкость – 200 °С; покрытия являются химически стойкими к раствору № 3 (ГОСТ 27180–2001). Фазовый состав характеризуется наличием анортита, рутила, корунда, ганита и титаната магния.

Таким образом, комплексное исследование физико-химических свойств, структуры и фазового состава синтезированных стеклокристалли-

ческих покрытий позволило выявить, что для получения износостойких глазурей плиток для полов светлых тонов в изученной системе соотношение $TiO_2 : ZnO$ должно составлять от 2 до 3.

Установлено, что ZnO в исследуемых глазурных покрытиях выступает в роли оксидомодификатора, катион Zn^{2+} , располагаясь в пустотах, снижает прочность основных структурных связей, понижает температуру плавления глазурей, повышает их ТКЛР.

Следует также отметить, что высокая степень износостойкости глазурных покрытий и

антискользящая бархатисто-маговая фактура обеспечиваются за счет рационального сочетания стекловидной и кристаллических фаз, причем последняя представлена кристаллами анортита, рутила, корунда, титаната магния и ганинта, каждый из которых вносит свой вклад в формирование структуры глазурей.

Таким образом, использование плиток для полов, декорированных разработанными составами глазурных композиций, увеличит срок их эксплуатации за счет повышения степени износостойкости.

Литература

1. Casasola R., Rincon J. M., Romero M. Glass-ceramics glazes for ceramic tiles – a review // *Journal of Material Science*. 2012. Vol. 47. P. 553–582.
2. Стеклокристаллические покрытия по керамике / Г. В. Лисачук [и др.]. Харьков: НТУ «ХПИ», 2008. 480 с.
3. Фриттованная составляющая глушеной глазури: пат. 15539 Респ. Беларусь. № а 20101442 / И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева, А. И. Позняк, Н. В. Шульгович; заявл. 07.10.2010; опубл. 28.02.2012. Бюл. № 1. С. 95–96.
4. Ходаковская Р. Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. М.: Химия, 1978. 288 с.
5. Бобкова Н. М., Левицкий И. А., Милевская Р. Н. Влияние добавок диоксида титана на свойства глухих глазурей // *Стекло и керамика*. 1983. № 10. С. 25–27.
6. Foster H. A., Ditta I. B., Varghese S., Steele A. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2007. Vol. 90. No. 6. P. 1847–1868.
7. Микроструктура глушенных покрытий / К. С. Кутателадзе [и др.] // *Стекло и керамика*. 1978. № 2. С. 27–28.
8. ZnO Applications and Challenges / O. Oprea [et al.] // *Current Organic Chemistry*. 2014. Vol. 18. No. 2. P. 192–203.
9. Быков Е. А., Самсонова Т. Е. Использование современных материалов ЗАО «Геоком» для производства керамических изделий // *Стекло и керамика*. 2006. № 9. С. 36–39.
10. Грум-Гржимайло О. С., Кошляк Л. Л., Туник Т. М. Формирование глушащих фаз в многокальциевых глазурях // *Стекло и керамика*. 1982. № 9. С. 26–29.
11. Блюмен Л. М. Глазури. М.: Промстройиздат, 1954. 175 с.
12. Износостойкие глазурные покрытия для декорирования плиток для полов / И. А. Левицкий [и др.] // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. 2011. № 3. С. 14–17.
13. Износостойкие нефритованные белые глазури в производстве плиток для полов / М. И. Рыщенко [и др.] // *Стекло и керамика*. 1989. № 4. С. 17–19.
14. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М.: КДУ, 2007. 721 с.
15. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 346 с.
16. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд-во МГУ, 1967. 189 с.
17. Туник Т. М., Кошляк Л. Л., Грум-Гржимайло О. С. Глухие бесциркониевые глазури // *Стекло и керамика*. 1981. № 12. С. 17–18.
18. Шиманская А. Н., Левицкий И. А. Особенности формирования износостойких глазурных покрытий плиток для полов: материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии». Минск, 2014. С. 102–105.

References

1. Casasola R., Rincon J. M., Romero M. Glass-ceramics glazes for ceramic tiles – a review. *Journal of Material Science*, 2012, vol. 47, pp. 553–582. DOI: 10.1007/s10853-011-5981-y.
2. Lisachuk G. V., Ryschenko M. I., Belostotskaya L. A., Trusova Yu. D., Fedorenko Ye. Yu., Shchukina L. P. *Steklokristallicheskie pokrytiya po keramike* [Glass-ceramic coatings for ceramics]. Kharkiv, NTU «KhPI» Publ., 2008. 480 p.
3. Levitskiy I. A., Barantseva S. Ye., Poznyak A. I., Shul'govich N. V. *Frittovannaya sostavlyayushchaya glushenoy glazuri* [Fritted component of opaque glaze]. Patent BY, no. 15539, 2012.
4. Khodakovskaya R. Ya. *Khimiya titansoderzhashchikh stekol i sitallov* [Chemistry of titanium glasses and glass-ceramics]. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 288 p.

5. Bobkova N. M., Levitskiy I. A., Milevskaya R. N. Influence of titania additions on the properties of opaque glazes. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 1983, no. 10, pp. 25–27 (In Russian).
6. Foster H. A., Ditta I. B., Varghese S., Steele A. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011, vol. 90, no. 6, pp. 1847–1868. DOI: 10.1007/s00253-011-3213-7.
7. Kutateladze K. S., Gaprindashvili G. G., Loladze G. Z., Tedeishvili L. K. Microstructure of opaque glazes. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 1978, no. 2, pp. 27–28 (In Russian).
8. Oprea O., Andronescu E., Fikai D., Fikai A., Oktar F. N., Yetmez M. ZnO Applications and Challenges. *Current Organic Chemistry*, 2014, vol. 18, no. 2, pp. 192–203. DOI: 10.2174/13852728113176660143.
9. Bykov Ye. A., Samsonova T. Ye. Use of modern materials from GEOKOM Co. for production of ceramic ware. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2006, no. 9, pp. 36–39 (In Russian).
10. Grum-Grzhimaylo O. S., Koshlyak L. L., Tunik T. M. Formation of opacifying phases in multicalcium glazes. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 1982, no. 9, pp. 26–29 (In Russian).
11. Blyumen L. M. *Glazuri* [Glazes]. Moscow, Promstroyizdat Publ., 1954. 175 p.
12. Levitskiy I. A., Barantseva S. Ye., Shul'govich N. V., Poznyak A. I. Wear-resistant glaze coating for decorating floor tile. *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tekhnologii XXI veka* [Construction materials, the equipment, technologies of XXI century], 2011, no. 3, pp. 14–17 (In Russian).
13. Ryshchenko M. I., Novikov A. Yu., Trusova Yu. D., Lisachuk G. V., Olefirenko N. G. Wear resistant unfritted white glazes in floor tile production. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 1989, no. 4, pp. 17–19 (In Russian).
14. Betekhtin A. G. *Kurs mineralogii* [Course of mineralogy]. Moscow, KDU Publ., 2007. 721 p.
15. Lazarev A. N. *Kolebatel'nye spektry i stroenie silikatov* [Vibrational spectra and structure of silicates]. Leningrad, Nauka Publ., 1968. 346 p.
16. Plyusnina I. I. *Infrakrasnye spektry silikatov* [Infrared spectra of silicates]. Moscow, MGU Publ., 1967. 189 p.
17. Tunik T. M., Koshlyak L. L., Grum-Grzhimaylo O. S. Opacified zircon-free glazes. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 1981, no. 12, pp. 17–18 (In Russian).
18. Shymanskaya A. N., Levitskiy I. A. [Features of formation wear-resistant floor tile glazes]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii («Resurso- i energosberegayushchie tekhnologii i oborudovanie, ekologicheski bezopasnye tekhnologii»)* [Materials of the Interregional Scientific and Practical Conference (“Resource- and energy-saving technologies and equipment, environmentally friendly technologies”)]. Minsk, 2014, pp. 102–105 (In Russian).

Информация об авторах

Шиманская Анна Николаевна – аспирант кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shimanskaya@belstu.by

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

Information about the authors

Shimanskaya Anna Nikolaevna – PhD student, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shimanskaya@belstu.by

Levitskiy Ivan Adamovich – DSc (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

Поступила 16.02.2016

УДК 691.215.1:691.5:661.25

**М. И. Кузьменков, Д. М. Кузьменков,
Н. Г. Стародубенко**

Белорусский государственный технологический университет

**ПЕРЕРАБОТКА СИНТЕТИЧЕСКОГО ГИПСА
НА α -CaSO₄ · 0,5H₂O АВТОКЛАВНЫМ СПОСОБОМ**

Проведено обоснование целесообразности получения синтетического дигидрата сульфата кальция с целью последующей переработки его на высококачественные гипсовые вяжущие. При разработке технологического режима получения двухводного гипса варьировали концентрациями серной кислоты и доломитовой суспензии, а также температурой и порядком сливания реагентов. Изложены экспериментальные данные по получению высокопрочного гипсового вяжущего путем автоклавной обработки синтетического CaSO₄ · 2H₂O. Определены оптимальные параметры процесса брикетирования порошкообразного гипса, обеспечивающие получение целевого продукта прочностью до 20 МПа. Установлено, что наибольшая прочность достигается на образцах брикетированного синтетического гипса, содержавшего примерно 15 мас. % адсорбированной влаги. С ростом давления прессования с 30 до 50 МПа за счет увеличения плотности образующихся брикетов двухводного сульфата кальция прочность получаемого гипсового вяжущего увеличивается с 10 до 20 МПа. Оптимальное давление в автоклаве 0,12 МПа, температура – 120°C, продолжительность изотермической выдержки – 30 мин.

Такой технологический процесс перспективен для Беларуси, поскольку он обеспечивает получение синтетического гипса высшего сорта, а наличие в достаточном количестве серной кислоты и доломита делает его привлекательным с коммерческой точки зрения.

Ключевые слова: доломит, серная кислота, синтетический гипс, автоклав, гипсовое вяжущее.

M. I. Kuz'menkov, D. M. Kuz'menkov, N. G. Starodubenko

Belarusian State Technological University

**THE PROCESSING OF SYNTHETIC GYPSUM INTO α -CaSO₄ · 0,5H₂O
USING AUTOCLAVE METHOD**

Established the feasibility of the production of synthetic calcium sulfate dihydrate with the aim of further processing it into high-quality gypsum binders. During the development of the technological mode of synthesis of gypsum dihydrate changed the concentration of sulfuric acid and dolomite solution, as well as the temperature and the order of mixing the reactants. Presented experimental data on the production of high-strength gypsum binder by autoclaving synthetic CaSO₄ · 2H₂O. Presents the optimum parameters of briquetting process powdered gypsum, providing the product strength up to 20 MPa. It is found that the maximum strength is achieved for samples briquetted synthetic gypsum, which contained about 15% by weight of adsorbed moisture. With an increase in compaction pressure 30 to 50 MPa strength of the resulting gypsum binder increases from 10 to 20 MPa. The optimum pressure in the autoclave was 0.12 MPa, temperature of 120°C, isothermal hold time of 30 minutes.

This process is promising for Belarus, because it provides the highest quality synthetic gypsum, and the presence of a sufficient amount of sulfuric acid and dolomite indicates economic viability.

Key words: dolomite, sulfuric acid, synthetic gypsum, autoclave, gypsum binder.

Введение. Высокопрочные гипсовые вяжущие благодаря малой энергоёмкости их получения и высоким физико-механическим свойствам по-прежнему являются конкурентоспособными в строительном комплексе страны. Однако, несмотря на большое количество работ, посвященных технологии высокопрочных гипсовых вяжущих, у исследователей до сих пор нет единого мнения относительно оптимальных технологических параметров получения высокопрочного гипса, включая способы подготовки

природного сырья к его гидротермальной обработке. Это обусловлено в значительной мере различной морфологией исходного гипсового сырья. Сведения относительно влияния физических свойств на качество гипсового вяжущего, получаемого из синтетического гипса, в литературе отсутствуют. Исходя из вышеизложенного, вовлечение синтетического гипса в технологию гипсовых вяжущих может пополнить базу экспериментальных данных, что является вкладом в решение обозначенного вопроса.

Целью данной работы является разработка режима получения высокопрочного гипсового вяжущего из синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ автоклавным способом, для чего предстояло изучить влияние нижеследующих основных технологических параметров на структуру и свойства целевого продукта: удельного давления прессования исходного порошка $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, температуры и давления при его гидротермальной обработке, продолжительности изотермической выдержки, параметров сушки высокопрочного гипса.

Основная часть. Исходным сырьем в разрабатываемой технологии служил синтетический дигидрат сульфата кальция с удельной поверхностью около $2900 \text{ см}^2/\text{г}$, полученный по реакции разложения доломита серной кислотой по оптимальному режиму [1]. Порошок дигидрата с влажностью в пределах 9–15 мас. % подвергался брикетированию на прессе. Образцы представляли собой диски диаметром 20 мм и высотой 10 мм. Процесс брикетирования осуществлялся при удельном давлении 30–50 МПа. Вышеуказанный диапазон влажности обеспечивал получение при прессовании порошка синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образцов достаточной прочности. Спрессованные образцы подвергались термо-влажностной обработке в лабораторном автоклаве фирмы TESTING (ФРГ), после чего испытывались на прочность.

На первом этапе изучалось влияние влажности порошка дигидрата сульфата кальция и давления прессования. Оптимальная влажность порошка синтетического гипса определялась по прочностным показателям гипсового вяжущего, полученного из него (рис. 1).

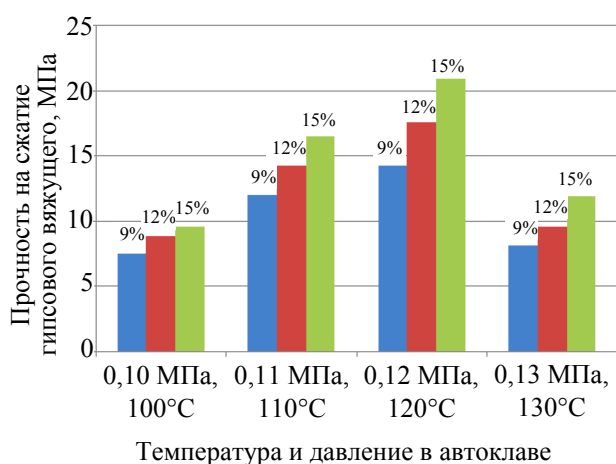


Рис. 1. Влияние влажности синтетического гипса на прочность гипсового вяжущего

Обращает на себя внимание, что характер влияния влажности на свойства высокопрочного гипса сохраняется независимо от режима

гидротермальной обработки. А именно, наибольшая прочность достигается на образцах сбрикетированного синтетического гипса, содержащего примерно 15 мас. % воды.

Присутствующая в дисперсной системе вода способствует сцеплению между кристаллами под действием межмолекулярного притяжения водных оболочек и материал может быть сбрикетирован при меньшем усилии прессования. Кроме того, жидкая фаза, образуя подвижные водные оболочки между кристаллами, снижает силы трения между ними, чем способствует более равномерному распределению усилия прессования.

Синтетический гипс с влажностью за указанными пределами плохо прессовался и поэтому в дальнейших исследованиях не использовался. Например, при содержании воды до 5% порошок синтетического гипса спрессовать при давлении 30–50 МПа оказалось невозможным. Более высокое давление прессования в пределах 100–200 МПа приводит к «выдавливанию» из кристаллической решетки кристаллизационной воды [2], что в корне изменяет суть изучаемого процесса (рис. 2).

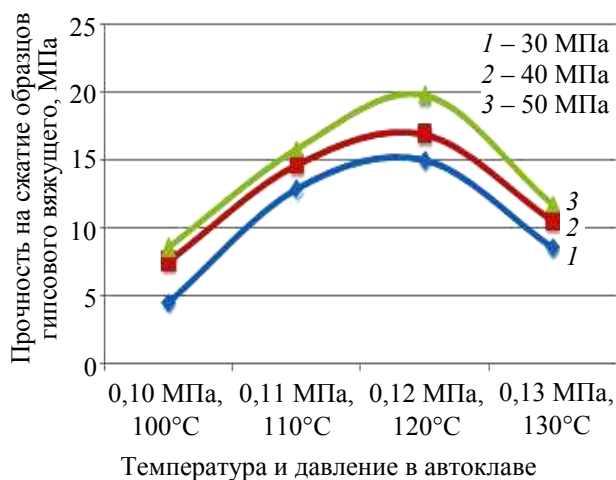


Рис. 2. Изменение прочности гипсового вяжущего в зависимости от давления прессования образцов и режима их автоклавной обработки

Как видно из рисунка, с ростом давления прессования с 30 до 50 МПа за счет увеличения плотности образующихся брикетов двуводного сульфата кальция прочность получаемого вяжущего увеличивается с 10 до 20 МПа. Причем эта зависимость наблюдается независимо от режима автоклавирования. Это связано, с одной стороны, с тем, что увеличение давления прессования снижает пористость брикетов, а вместе с этим создаются большие диффузионные препятствия для эвакуации 1,5 молекулы воды в капельно-жидком состоянии. Следовательно, в каждом отдельно взятом

конгломерате за счет этого создается эффект микроавтоклава. С другой стороны, более существенную роль режим прессования оказывает на формирование архитектуры пор, т. е. создание крупных, средних и мелких пор [3]. При увеличении давления в автоклаве с 0,10 до 0,12 МПа и соответственно температуры со 100 до 120°C прочность образцов возрастает в 2,0–3,7 раза в зависимости от усилия прессования брикетов. Причем это увеличение наблюдается на всех образцах, независимо от усилия прессования при их получении.

Таким образом, брикетирование синтетического гипса необходимо вести при удельном давлении прессования не менее 30 МПа. При меньшем давлении прессования в процессе дальнейшей обработки в автоклаве происходит разрушение брикетов за счет удаления кристаллизационной воды. В этом случае не срабатывает эффект микроавтоклава, что и влечет за собой снижение прочностных свойств получаемого вяжущего.

На втором этапе была изучена зависимость свойств высокопрочного гипса от продолжительности запаривания.

При изучении влияния продолжительности запаривания брикетов синтетического гипса варьировали давлением в автоклаве в диапазоне от 0,10 до 0,15 МПа. Температура в автоклаве изменялась при этом соответственно от 100 до 150°C, а продолжительность изотермической выдержки от 30 до 80 мин. После автоклавирования определяли потерю кристаллизационной воды в процессе автоклавирования и последующей сушки, а также физико-механические свойства вяжущего. Качество целевого продукта оценивали после его сушки, осуществляемой при температуре 90–100°C, и помола брикетов. Синтетический гипс до гидротермальной обработки содержал $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 98 мас. %, остальное – нерастворимые в воде примеси; влажность порошка в пределах 14–16 мас. %.

Исследование режимов автоклавирования позволило установить определенные зависимости между продолжительностью выдержки, давлением пара в автоклаве, температурой и содержанием кристаллизационной воды в продукте, с одной стороны, и свойствами образующегося гипсового вяжущего, с другой (таблица).

Анализ результатов, приведенных в таблице, показывает также, что прочность образцов возрастает с уменьшением давления с 0,15 до 0,12 МПа и временем выдержки с 80 до 30 мин. Следовательно, для получения продукта, состоящего исключительно из полугидрата сульфата кальция, при повышении температуры в автоклаве необходимо уменьшать время изотермической выдержки.

Зависимость прочности образцов из гипсового вяжущего от режима автоклавирования

Давление насыщенного пара, МПа	Температура, °C	Продолжительность выдержки, мин	Предел прочности при сжатии вяжущего в возрасте 2 ч, МПа
0,15	150	80	6,1
0,15	150	70	9,9
0,15	150	60	14,6
0,15	150	40	16,9
0,13	130	50	17,3
0,13	130	30	18,9
0,12	120	60	16,8
0,12	120	40	18,8
0,12	120	30	20,6
0,12	120	20	18,4

Снижение скорости превращения дигидрата сульфата кальция в полугидрат путем уменьшения температуры гидротермальной обработки и увеличения длительности изотермической выдержки способствует образованию более крупных кристаллов вяжущего пластинчатой формы длиной до 40 мкм с меньшим отношением длины кристалла к диаметру и тем самым вызывает улучшение качества вяжущего. Кроме того, уменьшение температуры автоклавной обработки приводит к получению продукта с более равномерными кристаллами полугидрата (рис. 3).



Рис. 3. Микрофотография высокопрочного гипса, полученного при давлении 1,2 МПа и продолжительности автоклавирования 30 мин

Заключение. Таким образом, оптимальными параметрами автоклавной обработки брикетов синтетического гипса являются: температура запаривания – 120°C, давление – 0,12 МПа, продолжительность изотермической выдержки

ки – 30 мин. Разработанный режим автоклавного способа превращения синтетического CaSO₄ · 2H₂O обеспечивает получение целевого продукта с прочностью до 20 МПа. Кроме того,

наличие отечественного сырья – доломита и серной кислоты открывает хорошую перспективу организации производства малоэнергоемкого минерального вяжущего.

Литература

1. Кузьменков Д. М., Сакович А. А. Структурно-управляемый синтез дигидрата сульфата кальция: материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии», Минск, 24–26 нояб. 2010 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский (отв. ред.). Минск, 2010. С. 42–46.

2. Михеенков М. А. Искусственный гипсовый камень на основе фосфогипса // Цемент и его применение. 2009. № 5. С. 81–82.

3. Балдин В. П. Физико-химические аспекты процесса дегидратации гипса // Строительные материалы. 1997. № 1. С. 22–24.

References

1. Kuz'menkov D. M, Sakovich A. A. [Structurally-controlled synthesis of calcium sulfate dihydrate]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii («Resurso- i energosberegayushchie tekhnologii i oborudovanie, ekologicheski bezopasnye tekhnologii»)* [Materials of the International Scientific and Technical Conference (“Resource and energy saving technologies and equipment, ecologically safe technologies”)]. Minsk, 2010, pp. 42–46 (In Russian).

2. Mikheenkov M. A. Synthetic gypsum based phosphogypsum. *Tsement i yego primeneniye* [Cement and its application], 2009, no. 5, pp. 81–82 (In Russian).

3. Baldin V. P. Physical and chemical aspects of the process of dehydration of gypsum. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 1997, no. 1, pp. 22–24 (In Russian).

Информация об авторах

Кузьменков Михаил Иванович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.ru

Кузьменков Дмитрий Михайлович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dima_kuzmenkov@tut.by

Стародубенко Наталья Георгиевна – младший научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nstarodubenko@mail.ru

Information about the authors

Kuz'menkov Mikhail Ivanovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.ru

Kuz'menkov Dmitriy Mikhailovich – PhD (Engineering), Senior Researcher, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dima_kuzmenkov@tut.by

Starodubenko Natal'ya Georgievna – Junior Researcher, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nstarodubenko@mail.ru

Поступила 01.03.2016

УДК 666.973.6/666.972.16

А. А. Мечай, Е. И. Барановская, М. В. Попова, А. А. Гарабажу, Р. В. Жишко
Белорусский государственный технологический университет

ПОЛУЧЕНИЕ ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ЦЕМЕНТА

Разработаны составы теплоизоляционного ячеистого бетона с использованием механоактивированного портландцемента (МАЦ). Для получения ячеистобетонной смеси цемент подвергался механоактивации в дисмембраторной мельнице с классификационной камерой. Разработаны технологические параметры и оптимальные режимы механоактивации портландцемента в данной установке. Установлено, что наиболее эффективным является использование механоактивированного цемента, полученного при частоте вращения ротора мельницы 3000–3500 об/мин и угле поворота лопатки классификационной камеры (-15°). За счет использования МАЦ коэффициент конструктивного качества образцов ячеистого бетона увеличивается в 1,8 раза по сравнению с контрольными образцами.

Согласно данным дифференциально-термического анализа продукты твердения и структура образцов ячеистого бетона с использованием МАЦ характеризуются более высоким содержанием низкоосновных гидросиликатов кальция (тоберморита и ксонотлита) по сравнению с контрольными образцами. Использование МАЦ при получении ячеистого бетона оказывает существенное влияние на процессы формирования гидросиликатной матрицы при тепловлажностной обработке, что позволяет оптимизировать микроструктуру межпоровой перегородки и улучшить физико-механические свойства автоклавного ячеистого бетона.

Разработка технологии высокопрочного теплоизоляционного ячеистого бетона автоклавного твердения с марками по плотности D250–D350 обеспечит уменьшение энергозатрат при его производстве на 20–30% и снижение теплопотерь через ограждающие конструкции зданий на 30–35%.

Ключевые слова: механоактивация, дисмембраторная мельница с классификационной камерой, коэффициент конструктивного качества, низкоосновные гидросиликаты кальция, теплоизоляционный ячеистый бетон.

A. A. Mechay, Ye. I. Baranovskaya, M. V. Popova, A. A. Garabazhiu, R. V. Zhishko
Belarusian State Technological University

PRODUCTION OF AERATED CONCRETE OF LOW DENSITY USING MECHANOACTIVATED CEMENT

The compositions of thermal insulation aerated concrete using mechanoactivated cement (MAC) were developed. The cement was subjected to mechanoactivation in dismembratory mill with classification bowl for aerated concrete mix preparation. The technological parameters and optimal modes of Portland cement mechanoactivation in this installation were developed. It was observed that the usage of mechanoactivated cement produced at the rotor speed of 3000–3500 rpm and an angle of rotation of the blade (-15°) is the most effective. The strength-density ratio of aerated concrete samples with mechanoactivated cement is increased by 1.8 times compared to the control samples.

According to the data of the differential thermal analysis the products of hardening and the structure of aerated concrete samples using MAC are characterized by higher content of low-basic calcium hydrosilicates (tobermorite and xonotlite) compared to the control samples. The usage of MAC in aerated concrete production has a significant influence on the processes of formation of hydrosilicate matrix in steam treatment that optimizes the microstructure of the interpore partition and improves physical and mechanical properties of autoclaved aerated concrete.

The development of high-strength thermal insulation autoclaved aerated concrete technology with grades of concrete density D250–D350 will provide saving energy in its production by 20–30% and reduce structural heat loss by 30–35%.

Keywords: mechanoactivation, dismembratory mill with classification bowl, strength-density ratio, low-basic calcium hydrosilicates, thermal insulation aerated concrete.

Введение. Автоклавный ячеистый бетон благодаря высоким теплофизическим свойствам является практически единственным стеновым материалом, обеспечивающим, согласно

требованиям ТКП 45-2.04-43-2006, значения показателей термического сопротивления для наружных стен из всех видов строительных материалов – не менее $3,2 \text{ м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$; совмещенных

покрытий, чердачных перекрытий – не менее $6 \text{ м}^2 \cdot ^\circ\text{С}/\text{Вт}$.

В связи с постоянным ужесточением требований по теплотерям, которые должны составлять не более $60 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2$ в год в многоэтажном и $90 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2$ в год в малоэтажном исполнении, необходимо повышать термическое сопротивление стен до уровня $R_{\text{норм}} = 6 \text{ м}^2 \cdot ^\circ\text{С}/\text{Вт}$. Обеспечить такие показатели для стен из ячеистого бетона плотностью $400\text{--}500 \text{ кг}/\text{м}^3$ можно только за счет увеличения толщины стены до $70\text{--}80 \text{ см}$, поэтому актуальным является получение теплоизоляционного бетона с плотностью $250\text{--}300 \text{ кг}/\text{м}^3$ и прочностью не менее $1,0 \text{ МПа}$. Снижение плотности стеновых блоков из ячеистого бетона на каждые $50 \text{ кг}/\text{м}^3$ позволяет снизить расход топлива на обогрев зданий на 1 кг условного топлива на 1 м^2 стены в год. Производство такого материала обеспечит снижение расхода цемента и извести на $20\text{--}30\%$, сокращение энергозатрат на помол сырья, сохранность изделий при транспортировке и снижении нагрузки на фундамент при строительстве [1].

В странах ЕС производство ячеистобетонных изделий с плотностью $250\text{--}300 \text{ кг}/\text{м}^3$ широко распространено благодаря использованию извести с активностью $88\text{--}92\%$, кварцевого песка с содержанием активного SiO_2 не менее 95% и высокотехнологичного оборудования, обеспечивающего точную дозировку компонентов и эффективную гомогенизацию смеси. Кроме того, технология предусматривает использование известково-песчаного вяжущего с удельной поверхностью не менее $5000 \text{ см}^2/\text{г}$, кварцевого песка в песчаном шламе – не менее $3000 \text{ см}^2/\text{г}$. Активность ячеистобетонной смеси должна составлять $18\text{--}20\%$, водотвердое отношение (В/Т) – $0,60\text{--}0,65$. Альтернативным направлением является химизация ячеистобетонных смесей [2]. Однако использование химических добавок часто приводит к нарушению процессов вспучивания и созревания ячеистобетонного массива.

Единственным предприятием в Беларуси, освоившим выпуск ячеистого бетона с плотностью $150\text{--}250 \text{ кг}/\text{м}^3$, является Филиал № 5 «Гродненский комбинат строительных материалов» ОАО «Красносельскстройматериалы». Основным фактором, ограничивающим широкое производство и применение данного материала, является его недостаточная прочность.

Одним из способов улучшения физико-механических свойств вяжущих строительных материалов является механическая активация входящих в него компонентов. Проблема недоиспользования потенциальных возможностей исходного сырья при производстве строитель-

ных материалов в сегодняшних условиях требует немедленного решения, и применение технологии механоактивации открывает новые возможности рационального использования материальных и энергетических ресурсов.

В основе процесса механоактивации лежит увеличение реакционной способности твердых веществ, структура которых изменяется под действием механических сил. Мерой механоактивации можно считать количество накопленной поверхностной энергии, запасенной в виде низкоэнергетических дефектов, существенно снижающих энергию активации реакций химического взаимодействия и повышающих кинетические константы процессов [3]. Измельчение в ударном, ударно-стирающем или истирающем режимах приводит к накоплению структурных дефектов, увеличению кривизны поверхности, фазовым превращениям и даже аморфизации кристаллов, что влияет на их химическую активность. Механоактивация происходит, когда скорость накопления дефектов превышает скорость их исчезновения. Наиболее широко применение данного процесса изучено в технологии тяжелых цементных бетонов [4]. Эффект механоактивации компонентов бетонной смеси заключается в переходе пассивной (или малоактивной) поверхности как вяжущих, так и инертных заполнителей, к химически активному состоянию, которое выражается в повышенной реакционной способности в ходе последующих технологических операций.

Условно можно выделить несколько основных способов активации материалов с использованием энергонапряженных агрегатов тонкого помола – измельчение методом раздавливания, истирания и раскалывания (метод свободного удара), а также совокупностью перечисленных методов. Метод раскалывания свободным ударом используется в измельчителях-дезинтеграторах. Разрушение (измельчение) материала методом свободного удара заключается в воздействии на обрабатываемый материал механических ударных элементов (бил), движущихся с высокой окружной скоростью. Данная модель разрушения материалов позволяет достигать гранулометрии повышенной монодисперсности.

Для материала, измельченного по методу свободного удара, характерна осколочная форма частиц, большое количество сколов, трещин и других дефектов, обеспечивающих условия для образования новой высокоразвитой контактной поверхности. Эффект механоактивации сохраняется в течение определенного промежутка времени после ее осуществления. Чем раньше активированный материал будет использован в производстве, тем выше эффект от его применения.

В технологии ячеистого бетона известен эффект механоактивации при совместном помоле извести и кварцевого песка в трубной мельнице с получением известково-песчаного вяжущего (ИПВ). Частицы извести проникают в микро- и макродефекты частиц кварца, образующиеся при их измельчении, что позволяет ускорить процесс взаимодействия кварца и гидроксида кальция при автоклавировании благодаря большей поверхности контакта реагирующих фаз.

Нормативно-техническими документами Республики Беларусь предусматривается использование извести и кварцевого песка с низким содержанием действующих веществ (не менее 70% CaO и свободного SiO₂ соответственно), что является препятствием для производства ячеистого бетона с плотностью 300 кг/м³ и ниже достаточной прочности. В связи с этим представляет интерес исследование возможности применения механоактивированного цемента (МАЦ) в производстве ячеистого бетона.

Известно, что наиболее эффективным аппаратом для проведения процесса механической активации вяжущих материалов является дисмембратор или дезинтегратор, характеризующийся высокой производительностью и небольшим удельным расходом энергии [5].

Основная часть. На кафедре химической технологии вяжущих материалов БГТУ разработаны составы теплоизоляционного ячеистого бетона с использованием механоактивированного портландцемента. В качестве сырьевых материалов для получения ячеистого бетона с маркой по плотности D300 в соответствии с СТБ 1570–2005 использовали портландцемент марки М500 с удельной поверхностью 320 м²/кг, известь негашеную кальциевую с содержанием активных CaO и MgO 72–73 мас. %, песок молотый кварцевый с удельной поверхностью 280–300 м²/кг, порообразователь – алюминиевую пудру ПАП-1 и воду.

В качестве контрольных применялись образцы ячеистого бетона, полученные с использованием неактивированного цемента.

Для получения ячеистобетонной смеси портландцемент подвергался механоактивации в дисмембраторной мельнице (в том числе с классификационной камерой) [6].

Лабораторная установка дисмембраторного типа с классификационной камерой (рис. 1) разработана на кафедре машин и аппаратов химических и силикатных производств БГТУ.

Принцип действия экспериментальной установки дисмембраторного типа с классификационной камерой заключается в следующем: из расходного бункера 1 цемент подается на шне-

ковый питатель 2, в котором с помощью частотного преобразователя 6 можно изменять частоту вращения шнека, изменяя тем самым производительность установки. Шнековый питатель подает цемент в дисмембратор, где он подвергается измельчению, затем через классификационную камеру материал поступает в приемный бункер 4. При помощи частотного преобразователя 5 в экспериментальной установке можно изменять частоту вращения вала электродвигателя дисмембраторной мельницы, регулируя тем самым интенсивность процесса активации и режим классификации цемента в дисмембраторе. Изменяя угол наклона лопаток в классификационной камере, можно регулировать размер частиц на выходе из нее.

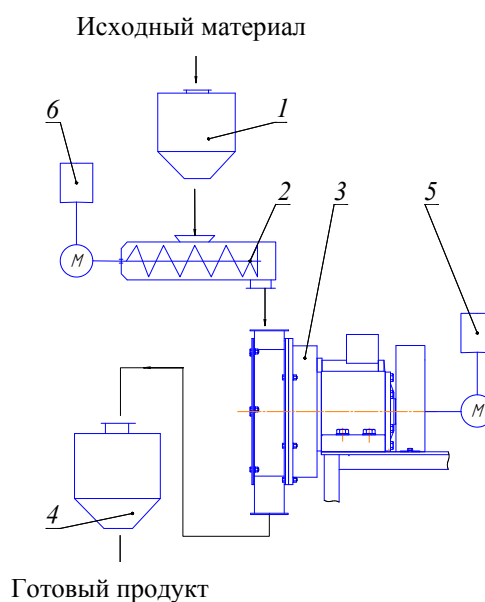


Рис. 1. Экспериментальная установка дисмембраторного типа с классификационной камерой:

1 – расходный бункер; 2 – шнековый питатель;

3 – дисмембраторная мельница с классификационной камерой;

4 – приемный бункер;

5 – частотный преобразователь привода мельницы;

6 – частотный преобразователь привода питателя

В работе использовали цемент, полученный в лабораторных условиях непосредственно перед экспериментом, и цемент со сроком хранения 1,5 мес. На первом этапе работы портландцемент подвергался механоактивации в дисмембраторной мельнице без классификационной камеры при частоте вращения ротора 2500–4000 об/мин.

На рис. 2 представлены зависимости коэффициента конструктивного качества (ККК) ячеистого бетона от частоты вращения ротора мельницы.

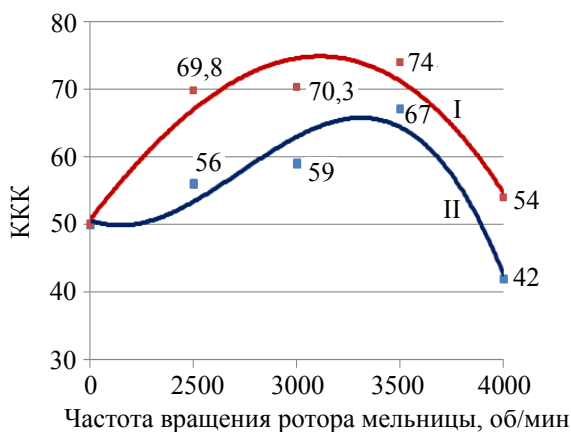


Рис. 2. Зависимость ККК ячеистого бетона от частоты вращения ротора мельницы:

I – ККК ячеистого бетона с использованием цемента, полученного непосредственно перед экспериментом;
 II – ККК ячеистого бетона с использованием цемента со сроком хранения 1,5 мес

Установлено, что прочность образцов ячеистого бетона при использовании механоактивированного цемента, полученного непосредственно перед экспериментом, и цемента со сроком хранения 1,5 мес, полученного в дисмембраторной мельнице при частоте вращения ротора мельницы 3500 об/мин, увеличилась по сравнению с контрольными образцами на 34% и 48% соответственно. Далее для получения ячеистобетонной смеси использовали МАЦ, полученный в дисмембраторной мельнице при частоте вращения ротора 2500–4000 об/мин с классификационной камерой, изменяя угол поворота лопаток в ней от (+15°) до (–30°) (рис. 3).

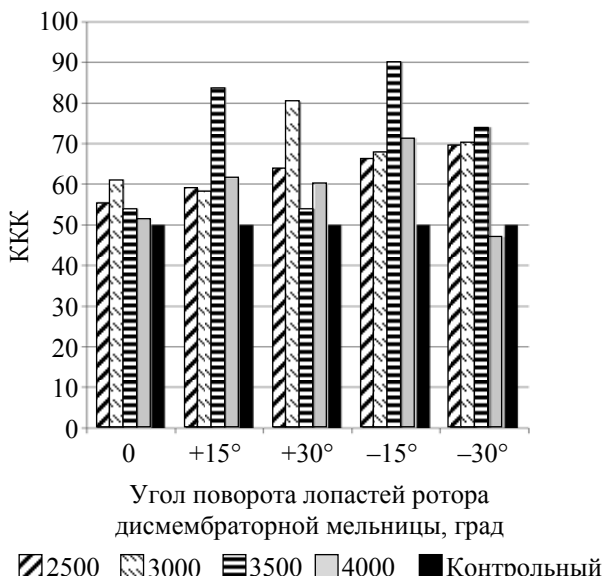


Рис. 3. Зависимость ККК ячеистого бетона с использованием МАЦ, полученного при разном угле поворота лопаток классификационной камеры дисмембраторной мельницы

Наиболее эффективной является механоактивация портландцемента при следующем режиме дисмембраторной мельницы: частота вращения ротора 3000–3500 об/мин, угол поворота лопаток классификационной камеры (–15°). При этом ККК ячеистого бетона с использованием МАЦ увеличивается по сравнению с контрольным образцом (К) в 1,8 раза.

Согласно данным дифференциально-термического анализа (рис. 4), продукты твердения и структура образцов ячеистого бетона с использованием МАЦ характеризуются более высоким содержанием низкоосновных гидросиликатов кальция (тоберморита и ксонотлита) по сравнению с контрольными образцами.

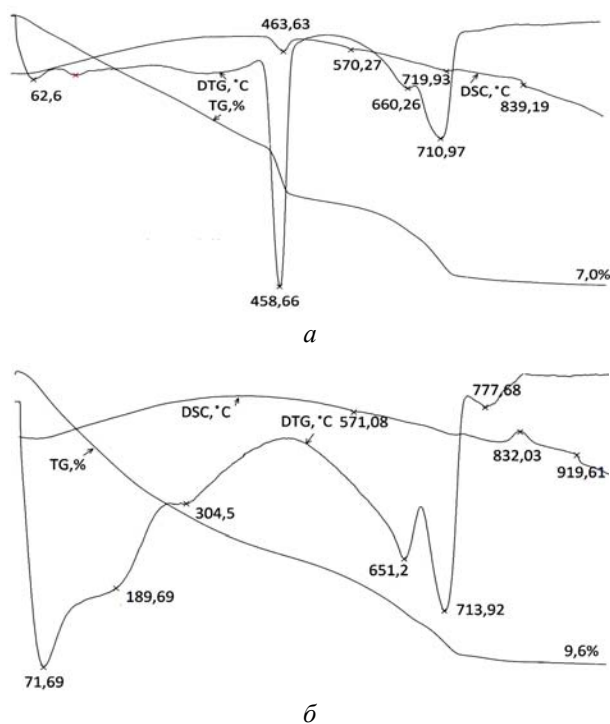


Рис. 4. Дериватограммы образцов ячеистого бетона:
 а – контрольный образец;
 б – образец с использованием МАЦ

Эндоэффект в области температур 305–465°C характерен для дегидратации высокоосновных гидросиликатов кальция типа C₂SH различных модификаций, образующихся при гидратации портландцемента. У образца ячеистого бетона с использованием МАЦ данный эффект отсутствует, что свидетельствует об изменении механизма гидратации механоактивированного цемента в составе ячеистого бетона с образованием преимущественно низкоосновных гидросиликатов кальция, отвечающих за прочностные характеристики готовых изделий. Экзоэффект при 832°C соответствует кристаллизации волластонита, образовавшегося

при дегидратации тоберморитоподобных гидросиликатов кальция. У образца с использованием МАЦ данный эффект интенсивнее, что свидетельствует о более высоком содержании тоберморита.

Основные физико-механические свойства ячеистого бетона с использованием МАЦ представлены в таблице.

Основные физико-механические свойства ячеистого бетона с использованием МАЦ

Состав	Физико-механические свойства		
	марка по плотности	класс по прочности	марка по морозостойкости
Контрольный	D300	B0,5	Не менее F15
С использованием МАЦ	D300	B0,75	Не менее F25

Улучшение физико-механических свойств ячеистого бетона является следствием изменения механизма гидратации цемента, обусловленного его механоактивацией, что приводит к образованию дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция.

Заключение. Проведенные исследования показали эффективность применения механоактивации цемента в технологии теплоизоля-

ционного ячеистого бетона. Использование МАЦ при получении ячеистого бетона оказывает существенное влияние на процессы формирования гидросиликатной матрицы при тепловлажностной обработке, что позволяет оптимизировать микроструктуру цементирующего вещества и улучшить физико-механические свойства автоклавного ячеистого бетона. В результате проведенных исследований разработаны технологические параметры и оптимальные режимы механоактивации портландцемента в дисмембраторной мельнице с классификационной камерой. Установлено, что наиболее эффективным является использование механоактивированного цемента, полученного при частоте вращения ротора мельницы 3000–3500 об/мин и угле поворота лопатки классификационной камеры (–15°). За счет использования МАЦ коэффициент конструктивного качества образцов ячеистого бетона увеличивается в 1,8 раза по сравнению с контрольными образцами.

Разработка технологии высокопрочного теплоизоляционного ячеистого бетона автоклавного твердения с марками по плотности D250–D350 обеспечит уменьшение энергозатрат при его производстве на 20–30% и снижение теплопотерь через ограждающие конструкции зданий на 30–35%.

Литература

1. Соколовский Л. В. Энергосбережение в строительстве. Минск: Стринко, 2000. 46 с.
2. Мечай А. А., Барановская Е. И. Модифицированный автоклавный ячеистый бетон на основе электросталеплавильного шлака: материалы III Междунар. симпоз. «Проблемы современного бетона и железобетона». Минск. 2011. Т. 2. С. 369–387.
3. Воробьев В. В., Таболич А. В. Процессы механической активации компонентов бетона и влияние различных способов активации на его механические свойства: сб. материалов 4-й Междунар. науч.-техн. конф. «Переработка минерального сырья. Инновационные технологии и оборудование». Минск. 2012. С. 54–57.
4. Толмачев С. Н., Беличенко Е. А. Повышение активации тяжелого бетона путем комплексной активации структурных уровней // Строительные материалы. 2012. № 9. С. 76–78.
5. Гарабажиу А. А. Применение дисмембраторной мельницы со встроенным классификатором для исследования процесса активации вяжущих материалов // Вестник ПГУ. 2014. С. 80–88.
6. Мурог В. Ю., Вайтехович П. Е., Костюнин Ю. М. Влияние использования активированного цемента на прочностные характеристики бетонных изделий // Труды БГТУ. Серия 3, Химия и технология неорган. в-в. 2002. Вып. X. С. 233–237.

References

1. Sokolovskiy L. V. *Energoberezhnie v stroitel'stve* [Energy saving in the building industry]. Minsk, Strinko Publ., 2000. 46 p.
2. Mechay A. A., Baranovskaya Ye. I. [Modified autoclaved aerated concrete based on electric furnace slag]. *Materialy III Mezhdunarodnogo simpoziuma («Problemy sovremennogo betona i zhelezobetona»)* [Materials of International symposium (“Issues of modern concrete and reinforced concrete”)]. Minsk, 2011, vol. 2, pp. 369–387 (In Russian).
3. Vorob'yev V. V., Tabolich A. V. [The processes of mechanical activation of concrete components and the effect of different activation methods on its mechanical properties]. *Sbornik materialov 4-y Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii («Pererabotka mineral'nogo syr'ya. Innovatsionnye tekhnologii i oborudovanie»)* [Materials of the 4-th International scientific and technical conference (“Pro-

cessing of mineral raw materials. Innovative technologies and equipment”)]. Minsk, 2012, pp. 54–57 (In Russian).

4. Tolmachev S. N., Belichenko Ye. A. Increase of the activation of heavy concrete by the complex activation of structural levels. *Stroitel'nye materialy* [Constructional materials], 2012, no. 9, pp. 76–78 (In Russian).

5. Garabazhiu A. A. Application of dismembratory mill with integrated classifier for activation process of binding materials researching. *Vestnik PGU* [Bulletin of the Polotsk State University], 2014, pp. 80–88 (In Russian).

6. Murog V. Yu., Vaytekhovich P. Ye., Kostyunin Yu. M. The influence of activated cement usage on strength characteristics of concrete products. *Trudy BGTU* [Proceedings of the BSTU], series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2002, issue X, pp. 233–237 (In Russian).

Информация об авторах

Мечай Александр Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: AA_M@tut.by

Барановская Екатерина Ивановна – кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elf01@tut.by

Попова Марина Витальевна – научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: marinnova@tut.by

Гарабажу Александр Андреевич – кандидат технических наук, доцент кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: garazh@tut.by

Жишко Роман Валерьевич – студент факультета химической технологии и техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: romi4 94@mail.ru

Information about the authors

Mechay Aleksandr Anatol'yevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Head of the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: AA_M@tut.by

Baranovskaya Yekaterina Ivanovna – PhD (Engineering), Researcher, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elf01@tut.by

Popova Marina Vital'yevna – Researcher, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marinnova@tut.by

Garabazhiu Aleksandr Andreevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: garazh@tut.by

Zhishko Roman Valer'yevich – student, the Faculty of Chemical Technology and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: romi4 94@mail.ru

Поступила 04.03.2016

УДК 620.193.26 + 544.636

И. М. Жарский, И. И. Курило, Д. С. Харитонов, А. С. Варламова
Белорусский государственный технологический университет

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АМЦ В КИСЛЫХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ОРТОВАНАДАТА НАТРИЯ

Методом электрохимической импедансной спектроскопии изучено коррозионное поведение сплава АМЦ в 0,05 М растворах хлорида натрия (рН 6), а также в растворах, дополнительно содержащих 0,003 моль/дм³ ортованадата натрия. Показано, что процесс коррозии сплава АМЦ в 0,05 М NaCl при рН 6 на начальном этапе контролируется стадией диффузии кислорода к поверхности сплава, а при увеличении продолжительности выдержки более 8 ч – стадией переноса заряда. Для всех образцов, выдержанных в ванадийсодержащих растворах хлорида натрия с рН 6, значения сопротивления переноса заряда выше, чем у образцов, выдержанных в фоновом электролите при той же продолжительности эксперимента, что свидетельствует об ингибирующих свойствах ортованадата натрия по отношению к марганецсодержащим сплавам алюминия.

Ключевые слова: коррозия, ортованадат натрия, ингибитор, бестоковый потенциал, электрохимическая импедансная спектроскопия.

I. M. Zharskiy, I. I. Kurilo, D. S. Kharitonov, A. S. Varlamova
Belarusian State Technological University

CORROSION BEHAVIOR OF AMC ALLOY IN ACIDIC MEDIUMS WITH SODIUM ORTHOVANADATE ADDITION

Corrosion behavior of AMC alloy in 0.05 M NaCl solutions (pH 6) and in solutions with 0.003 mole/l sodium orthovanadate addition has been studied by electrochemical impedance spectroscopy technique. It has been shown, that AMC alloy corrosion in 0.05 M NaCl solutions with pH 6 at first is controlled by the stage of oxygen diffusion to the alloy surface and by charge transfer stage after 8 hours of exposure in investigated solution. For all samples, exposed in vanadium-containing sodium chlorine solutions, values of charge transfer resistance are higher, than for samples, exposed in reference solutions with equal time of exposure, indicating inhibition of manganese-containing aluminum alloys corrosion by sodium orthovanadate.

Keywords: corrosion, sodium orthovanadate, inhibitor, open-circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy.

Введение. Сплавы алюминия благодаря своей прочности, коррозионной стойкости, тепло- и электропроводности, нетоксичности и высоким декоративным качествам находят широкое применение во многих областях промышленности [1]. Прежде всего, их используют в качестве конструкционного материала в авиационной и автомобильной отраслях, машино- и приборостроении, промышленном и гражданском строительстве.

Несмотря на относительно высокую устойчивость к негативному воздействию окружающей среды, наличие в сплавах алюминия интерметаллических частиц приводит к формированию на границе раздела фаз микрогальванических пар и способствует развитию локальных видов коррозии [2–5]. Для защиты от коррозии теплообменной аппаратуры, изготовленной из сплавов алюминия, долгое время применяли водорастворимые ингибиторы на основе соединений хрома (VI) [1]. Однако из-за ужесточения экологических норм в последнее время ведется активный поиск менее токсичных альтернатив хромсодержащим соединениям, среди которых

можно выделить ингибиторы на основе ванадатов. В зарубежной литературе большое внимание уделяется использованию ванадатов для защиты от коррозии медьсодержащих сплавов алюминия, которые широко применяются в аэрокосмической отрасли [6–8]. Однако при этом практически отсутствуют данные о возможности использования этих соединений в качестве ингибиторов коррозии марганецсодержащих сплавов алюминия с низким содержанием меди, которые наиболее часто применяются при изготовлении радиаторов, теплообменников, различных емкостей для хранения химических веществ, бензобаков [5].

Целью данного исследования было изучение коррозионного поведения марганецсодержащего сплава алюминия марки АМЦ в слабокислых средах в присутствии ортованадата натрия.

Основная часть. Объектом исследований в данной работе является сплав алюминия марки АМЦ (АА3003). Номинальный состав сплава по ГОСТ 4784–97, мас. %: Si – 0,60; Fe – 0,7; Cu – 0,05–0,20; Mn – 1,00–1,50; Mg – 0,20; Zn – 0,1; Ti – 0,10; Al – баланс. В исследованиях ис-

пользовали предварительно подготовленные образцы размером $20 \times 20 \times 2$ мм.

Подготовка образцов алюминия включала следующие операции:

1) полирование в водной среде поверхности образцов на полировальной машине LaboPol 5 с последовательным использованием наждачной бумаги #250, #500, #800 и #1200;

2) промывка образцов в $18,2 \text{ M}\Omega$ деионизированной воде (система деионизации Milli-Q). Для дальнейшего хранения образцы помещали в 99,9%-ный этанол;

3) финишная полировка с применением алмазной пасты с размером зерна $1 \text{ }\mu\text{m}$ в среде 99,9%-ного этанола;

4) ультразвуковая очистка в течение 20 мин для удаления остатков полировальной пасты в среде 99,9%-ного этанола;

5) очистка поверхности сплава сжатым азотом.

Исследования проводили в $0,05 \text{ M}$ растворе NaCl (pH 6) без добавки и с добавкой ортованадата натрия в количестве $0,003 \text{ моль/дм}^3$. Корректировку pH растворов выполняли $0,1 \text{ M}$ раствором HNO_3 (х. ч).

Снятие спектров импеданса осуществляли на потенциостате Solartron 1287A в комплекте с модулем анализа импеданса Solartron 1260A. Спектры импеданса снимали при значении бестокового потенциала через 1; 8 и 24 ч после погружения образцов сплава АМЦ в исследуемые растворы, диапазон частот измерения составлял 10^5 – 10^{-2} Гц, амплитуда колебаний – 10 мВ , количество точек на декаду колебаний – 7. Количество параллельных опытов составляло не менее трех.

Измерения проводили в трехэлектродной ячейке с боковым креплением рабочего электрода и хлорсеребряным электродом сравнения. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка. Площадь рабочего электрода во всех исследованиях составляла 1 см^2 . Все потенциалы, представленные в работе, переведены в шкалу стандартного водородного электрода.

Анализ спектров импедансной спектроскопии, подбор эквивалентных схем и расчет параметров их элементов проводили с использованием программного обеспечения «ZView» и «Nova 1.11».

Построение диаграмм Пурбе, фазовых и фракционных диаграмм для ванадийсодержащих систем проводилось с применением программного обеспечения «Medusa».

Для установления ионных форм ванадия в исследуемых растворах с помощью ПО «Medusa» построена диаграмма Пурбе, которая представлена на рис. 1. Полученные данные показывают, что даже незначительное изменение pH раствора и электродного потенциала в процессе коррозии сплавов алюминия оказывает

существенное влияние на состав ванадийсодержащих растворов и приводит к протеканию окислительно-восстановительных реакций и реакций полимеризации-деполимеризации ионов ванадия у поверхности электрода.

Начальное значение pH приготовленных растворов NaCl, содержащих ортованадат натрия, составляло 11. Согласно данным диаграммы (рис. 1), при этих значениях pH наиболее устойчивой ионизированной формой ванадия (V) являются тетраэдрически координированные монованадаты, которые являются хорошими ингибиторами коррозии медьсодержащих сплавов алюминия [7, 9]. Отсутствие окраски у ванадийсодержащих растворов также может свидетельствовать о присутствии в них бесцветных форм ванадия (V) состава $\text{VO}_3\text{OH}^{2-}$, $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ и VO_4^{3-} [7, 8].

Корректировка pH до 6 приводит к образованию ярко-желтых растворов, что объясняется полимеризацией монованадатов и образованием три- и тетраванадатов, имеющих тетраэдрическое строение (рис. 1). При дальнейшем снижении pH образуются гидратированные в различной степени октаэдрически координированные декаванадаты, которые обладают наименьшими защитными свойствами по отношению к алюминию [7–9].

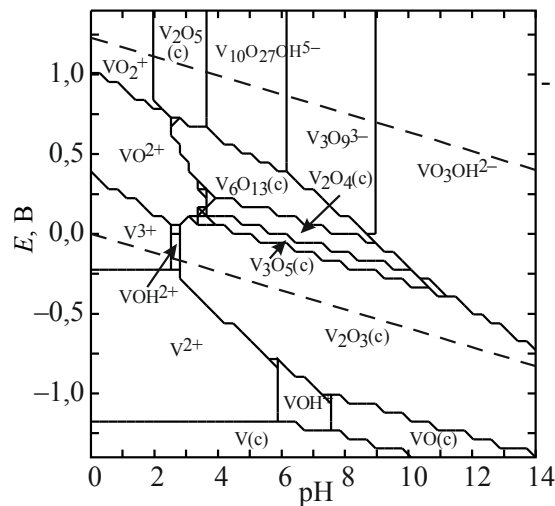


Рис. 1. Диаграмма Пурбе для соединений ванадия в растворе состава, моль/дм³: NaCl – 0,05; Na₃VO₄ – 0,003

При значениях pH растворов менее 6 возможно образование катионных форм V^{2+} , VO_2^+ , V^{3+} и VO_2^+ , а также малорастворимых оксидов ванадия (II, III, IV, V).

При погружении исследуемых образцов в $0,05 \text{ M}$ раствор NaCl с pH 6 наблюдаются осцилляции электродного потенциала в области $-0,463$ – $(-0,475) \text{ В}$, обусловленные протеканием конкурирующих процессов образования и рас-

творения пассивной оксидной пленки на поверхности сплава в кислых средах (рис. 2а). После первого часа эксперимента наблюдается уменьшение частоты осцилляций потенциала, что, вероятно, свидетельствует об установлении химического равновесия на границе раздела фаз электрод – электролит.

При погружении сплава АМЦ в 0,05 М раствор NaCl, содержащий ортованадат натрия, существенные осцилляции потенциала поверхности образца наблюдаются в течение первых 2,5 ч опыта (рис. 2б). Смещение электродного потенциала в катодную область в течение первого часа опыта объясняется, по-видимому, адсорбцией на поверхности сплава триванадатов, которые снижают скорость катодной реакции восстановления кислорода [7, 9].

Кроме того, растворение оксидной пленки и алюминиевой матрицы приводит к локальному увеличению pH в приэлектродном слое. Это, в свою очередь, способствует протеканию процессов деполимеризации поливанадатов и образованию монованадатов, обладающих большими защитными свойствами [7, 9]. Дальнейшее увеличение значений стационарного потенциала может быть связано с растворением защитной пленки и металлической матрицы, а также протеканием процесса полимеризации монованадатов с образованием поливанадат-ионов. По истечении 2,5 ч процессы формирования защитной пленки завершаются, скорости процессов образования и растворения защитной пленки становятся равными и устанавливается постоянное значение бестокового потенциала в области $-0,401$ В (рис. 2б).

Для установления устойчивых форм соединений ванадия в исследуемых системах при стационарном потенциале $-0,401$ В с помощью ПО «Medusa» были построены фракционные и фазовые диаграммы (рис. 3а, б).

Согласно полученным данным, в области стационарного потенциала снижение pH приводит к восстановлению адсорбированных ванадат-ионов до соединений ванадия (III). При pH 6 преобладающей формой является оксид ванадия (III), который при pH менее 3–4 восстанавливается до V^{2+} (рис. 3а). В приповерхностном слое наряду с V_2O_3 может существовать гидроксид ванадия (III), который при снижении pH постепенно нейтрализуется и переходит в основные и средние соли V^{3+} , а также восстанавливается до VOH^+ (рис. 3б).

Результаты импедансной спектроскопии поверхности образцов сплава АМЦ после их выдерживания в исследуемых растворах хлорида натрия с pH 6 представлены на рис. 4.

Анализ диаграмм Найквиста (рис. 4а) показал, что на спектре импеданса для образцов сплава АМЦ, выдержанных в 0,05 М растворе NaCl в течение 1 ч, можно выделить два участка: полуокружность, отвечающую Рэндовской части, и прямую под углом около 45° к оси абсцисс, характеризующую коррозионный процесс, протекающий с диффузионными ограничениями. Спектр характеризуется двумя временными константами, что указывает на присутствие на поверхности сплава естественной оксидной пленки Al_2O_3 , имеющей неоднородную пористую структуру. При выдержке образцов в растворе в течение 8 ч наблюдается увеличение амплитуды спектра почти в три раза (рис. 4а), что свидетельствует о возрастании сопротивления поверхности сплава за счет формирования более компактной защитной пленки.

Спектры образцов, выдержанных в 0,05 М растворе NaCl в течение 24 ч, представляют собой слабо искаженную полуокружность, что характерно для процессов с лимитирующей стадией переноса заряда, и характеризуются одной временной константой.

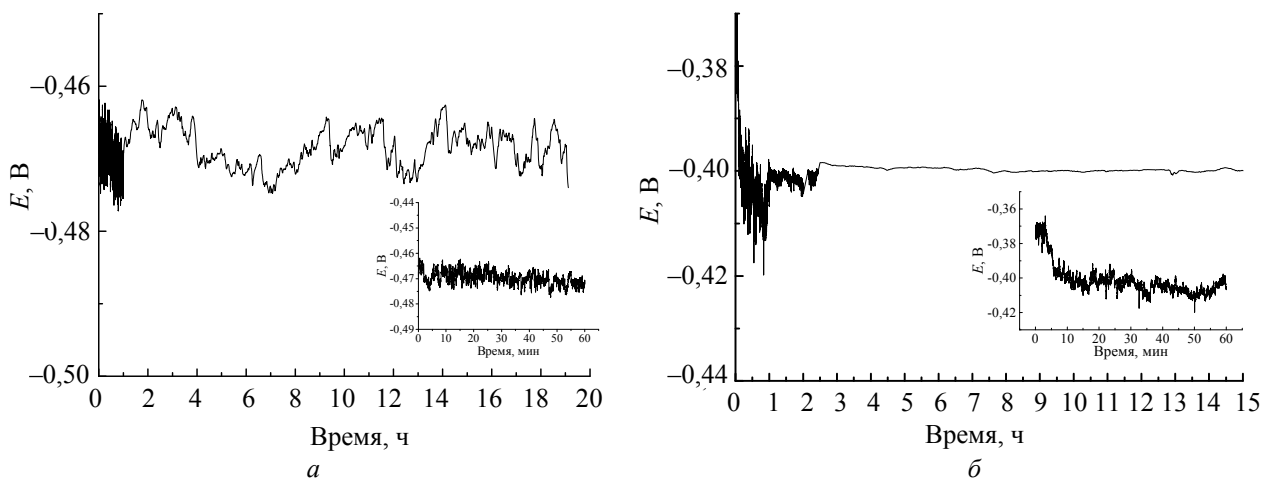


Рис. 2. Динамика изменения бестокового потенциала сплава АМЦ: Состав растворов, моль/дм³: а – 0,05 NaCl; б – 0,05 NaCl + 0,003 Na₃VO₄. pH 6

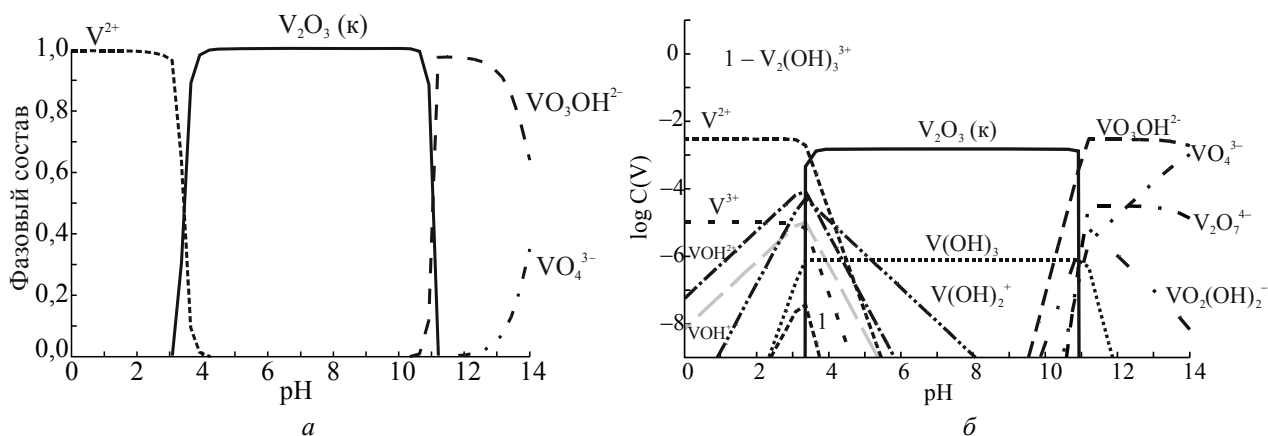


Рис. 3. Диаграммы для соединений ванадия в 0,003 М Na₃VO₄ в 0,05 М растворе NaCl при стационарном потенциале -0,401 В: а – фазовая; б – фракционная

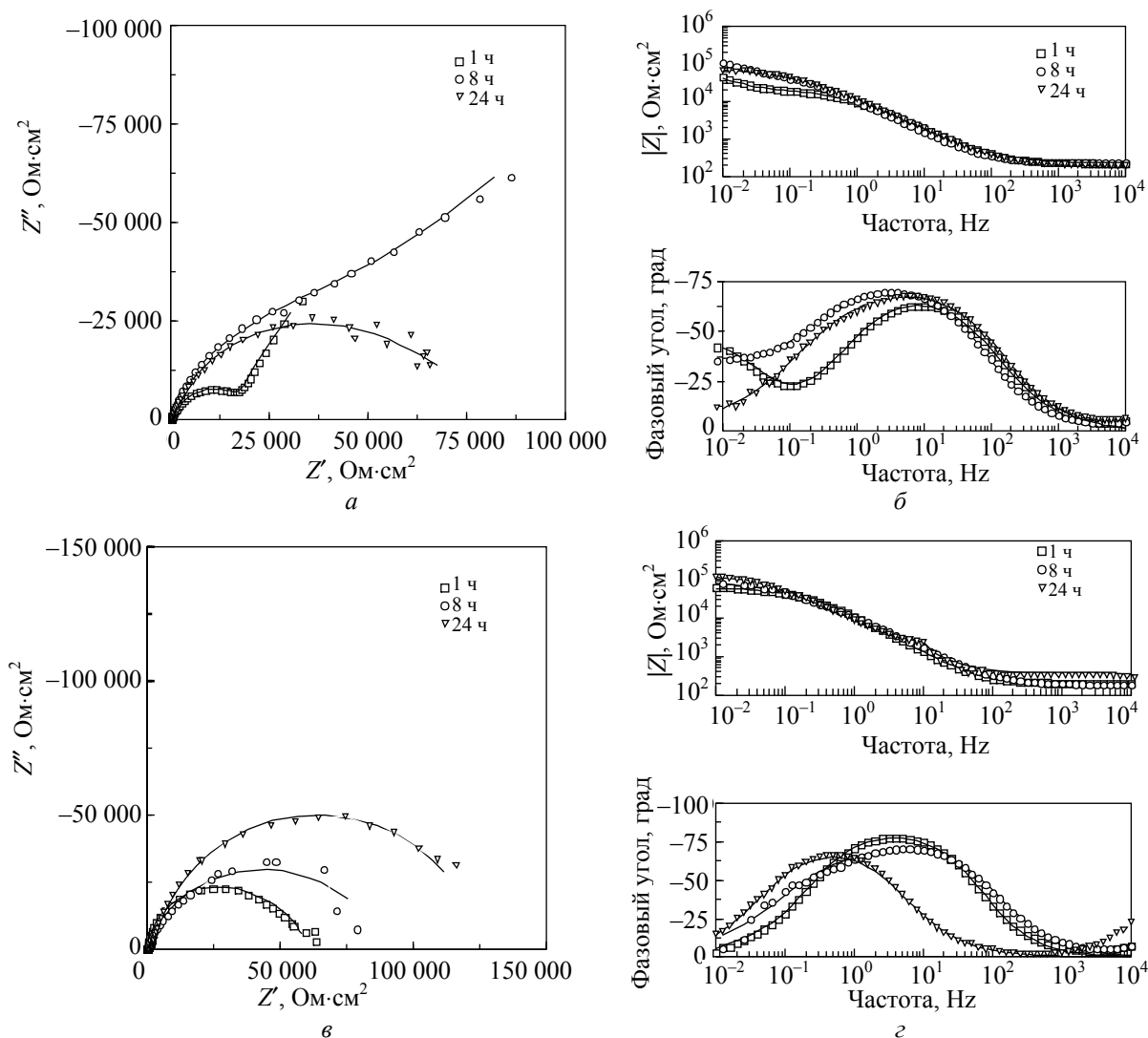


Рис. 4. Результаты импедансной спектроскопии сплава АМЦ в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б) после выдерживания в течение 1; 8 и 24 ч в 0,05 М растворах NaCl без (а, б) и с добавкой 0,003 моль/дм³ Na₃VO₄ (в, г) при pH 6. Символами обозначены экспериментальные данные; линиями – результаты подбора параметров эквивалентных схем

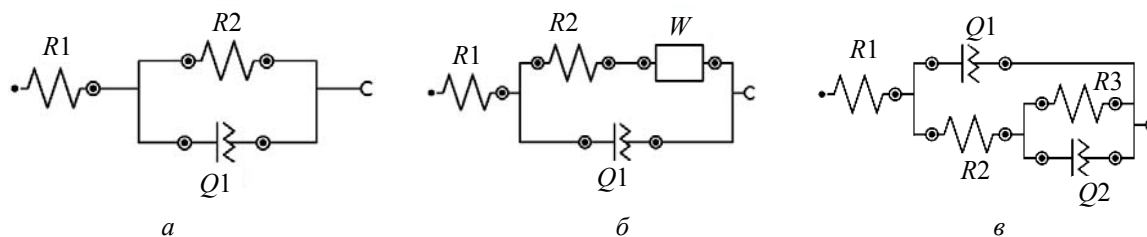


Рис. 5. Эквивалентные схемы, использовавшиеся для интерпретации спектров импеданса:
 $a - [R(RQ)]$; $б - [R(Q[RW])]$; $в - [R(Q[R(RQ)])]$

Снижение амплитуды спектра с увеличением времени выдержки от 8 до 24 ч объясняется частичным разрушением защитной пленки, приводящем к увеличению скорости коррозии сплава.

Анализ диаграммы Боде (рис. 4б) показывает, что в течение опыта не происходит изменения сопротивления коррозионной среды (участок высоких частот), при этом общее сопротивление поверхности сплава (участок низких частот) при увеличении продолжительности выдержки от 1 до 8 ч возрастает с $3 \cdot 10^4$ до 10^5 Ом/см², что свидетельствует о повышении антикоррозионной стойкости сплава. Увеличение значений модуля общего сопротивления при частотах 10^{-1} – $8 \cdot 10^{-1}$ Гц можно объяснить возрастанием толщины защитной пленки во времени.

Диаграммы Найквиста для образцов сплава АМц, выдержанных в 0,05 М растворе хлорида натрия с добавкой 0,003 моль/дм³ ортованадата натрия, имеют вид искаженных полуокружностей с двумя константами времени (рис. 4в). Наличие двух временных констант указывает на формирование на поверхности образцов пористых пленок. Анализ диаграмм показывает, что при увеличении продолжительности выдержки образцов в ванадийсодержащем электролите наблюдается возрастание амплитуды спектра, что свидетельствует об ингибировании процесса коррозии сплава и хорошо согласуется с динамикой изменения величины стационарного электродного потенциала (рис. 2).

Анализ диаграмм Боде (рис. 4з), показывает, что общее сопротивление поверхности образцов с увеличением продолжительности вы-

держки незначительно возрастает от $4 \cdot 10^4$ до 10^5 Ом/см². Это согласуется с данными диаграмм Найквиста и объясняется экранированием поверхности образца защитной ванадийсодержащей пленкой, обладающей относительной коррозионной устойчивостью.

Для определения параметров двойного электрического слоя на границе электрод – электролит использовали эквивалентные схемы, представленные на рис. 5. Схема 5а описывает полученные спектры с одной временной константой, схема 5б – спектр с диффузионными ограничениями, схема 5в – спектры с двумя временными константами. В используемых схемах R1 соответствует сопротивлению раствора; R2 – сопротивлению переноса заряда, Q1 – емкости барьерного слоя на поверхности сплава; W – диффузионному элементу Варбурга; R3 и Q2 – сопротивлению и емкости пленки на поверхности сплава соответственно.

В предложенных эквивалентных схемах вместо конденсатора использовали элемент постоянной фазы Q, учитывающий дефекты поверхности сплава, возникающие в ходе процесса коррозии. Значения параметров эквивалентных схем представлены в таблице.

Полученные данные показали (таблица), что для всех образцов, выдержанных в ванадийсодержащих растворах хлорида натрия с pH 6, значения сопротивления переноса заряда несколько выше, чем у образцов, выдержанных в фоновом электролите. Наибольшая степень защиты от коррозии наблюдается при выдержке сплава АМЦ в ванадийсодержащих растворах хлорида натрия в течение 24 ч.

Параметры эквивалентных схем спектров импеданса

Состав р-ра, моль/дм ³	Время выдержки в р-ре, ч	R1, Ом·см ²	Q1, μСм·с ⁿ /см ²	R2, кОм·см ²	Q2, μСм·с ⁿ /см ²	R3, кОм·см ²
0,05 NaCl	1	216,25	18,60	30,50	–	–
0,05 NaCl	8	212,78	16,70	48,40	–	–
0,05 NaCl	24	192,31	16,60	100,70	2,05	160,00
0,05 NaCl + + 0,003 Na ₃ VO ₄	1	201,45	15,90	49,40	8,54	36,10
0,05 NaCl + + 0,003 Na ₃ VO ₄	8	187,80	12,20	74,20	10,50	91,50
0,05 NaCl + + 0,003 Na ₃ VO ₄	24	170,10	13,12	109,90	14,20	71,40

Выводы. 1. В водных растворах 0,003 М Na_3VO_4 в 0,05 М NaCl изменение pH с 11 до 6 приводит к постепенной полимеризации монованадат-ионов и образованию три- и тетраванадатов а также гидратированных в различной степени декаванадатов. В приэлектродной области при стационарном потенциале $-0,401$ В возможно протекание процессов восстановления адсорбированных ванадат-ионов до соединений ванадия (III).

2. Процесс коррозии сплава АМЦ в 0,05 М NaCl при pH 6 на начальном этапе лимитируется стадией диффузии кислорода к поверхности сплава. Увеличение продолжительности выдержки сплава в этом растворе до 8 ч приводит к формированию более компактной защитной пленки и снижению скорости коррозии. Дальнейшее увеличение продолжительности выдержки приводит к возрастанию дефектности пленки, что существенно снижает ее защитную способность. Сопротивление переноса заряда в этих растворах составляет $3 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^5$ Ом/см².

3. В слабокислых (pH 6) растворах NaCl , содержащих 0,003 моль/дм³ Na_3VO_4 , наблюда-

ется адсорбция соединений ванадия на поверхности сплава АМЦ, что приводит к снижению скорости его коррозии. Увеличение продолжительности выдержки образцов в этих растворах от 1 до 24 ч приводит к формированию более компактных защитных ванадийсодержащих пленок и увеличению сопротивления переноса заряда от $4 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^5$ Ом/см².

4. Для всех образцов, выдержанных в ванадийсодержащих растворах хлорида натрия с pH 6, значения сопротивления переноса заряда выше, чем у образцов, выдержанных в фоновом электролите при той же продолжительности эксперимента.

Благодарности. Авторы выражают благодарность компании Тасро (г. Минск) за предоставленные для исследований образцы алюминия и профессору Пэру Клаессону, профессору Джишану Пану (кафедра химии поверхностных явлений и коррозионных проблем Королевского Технологического Института, г. Стокгольм, Швеция) за помощь в организации и проведении исследований.

Литература

1. Féron D. Corrosion behavior and protection of copper and aluminium alloys in seawater. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2007.
2. Electrochemical Characterization of Intermetallic Phases Common to Aluminum Alloys as a Function of Solution Temperature / M. K. Cavanaugh [et al.] // Journal Electrochem. Soc. 2014. Vol. 161, issue 12, pp. 535–543.
3. Birbilis N., Buchheit R. G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys: An Experimental Survey and Discussion // Journal Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152, issue 4, pp. 140–151.
4. Birbilis N., Buchheit R. G. Investigation and Discussion of Characteristics for Intermetallic Phases Common to Aluminum Alloys as a Function of Solution pH // Journal Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155, issue 3, pp. 117–126.
5. Davis J. R. Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. OH: ASM International, 2000.
6. Iannuzzi M., Kovac J., Frankel G. S. A study of the mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates using the split cell technique // Electrochem. Acta. 2007. Vol. 52, issue 12, pp. 4032–4042.
7. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Aqueous Vanadium Species / K. D. Ralston [et al.] // Journal Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155, issue 7, pp. 350–359.
8. Iannuzzi M., Young T., Frankel G. S. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates // Journal Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153, issue 12, pp. 533–541.
9. Ralston K. D., Buchheit R. D. An Initial Exploration of Corrosion Inhibition of AA6061 and AA7075 by Aqueous Vanadates // ECS Electrochem. Lett. 2013. Vol. 2, issue 9, pp. 35–38.

References

1. Féron D. *Corrosion behavior and protection of copper and aluminium alloys in seawater*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2007.
2. Cavanaugh M. K., Li J. C., Birbilis N., Buchheit R. G. Electrochemical Characterization of Intermetallic Phases Common to Aluminum Alloys as a Function of Solution Temperature. *Journal Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, issue 12, pp. 535–543.
3. Birbilis N., Buchheit R. G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys: An Experimental Survey and Discussion. *Journal Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, issue 4, pp. 140–151.
4. Birbilis N., Buchheit R. G. Investigation and Discussion of Characteristics for Intermetallic Phases Common to Aluminum Alloys as a Function of Solution pH. *Journal Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, issue 3, pp. 117–126.

5. Davis J. R. *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*. OH: ASM International, 2000.
6. Iannuzzi M., Kovac J., Frankel G. S. A study of the mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates using the split cell technique. *Electrochem. Acta*, 2007, vol. 52, issue 12, pp. 4032–4042.
7. Ralston K. D., Chrisanti S., Young T. L., Buchheit R. G. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Aqueous Vanadium Species. *Journal Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, issue 7, pp. 350–359.
8. Iannuzzi M., Young T., Frankel G. S. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates. *Journal Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, issue 12, pp. 533–541.
9. Ralston K. D., Buchheit R. D. An Initial Exploration of Corrosion Inhibition of AA6061 and AA7075 by Aqueous Vanadates. *ECS Electrochem. Lett.*, 2013, vol. 2, issue 9, pp. 35–38.

Информация об авторах

Жарский Иван Михайлович – кандидат химических наук, профессор, профессор кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. 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

Харитонов Дмитрий Сергеевич – магистр технических наук, аспирант 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

Варламова Анна Сергеевна – студентка факультета химической технологии и техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nyoura@list.ru

Information about the authors

Zharskiy Ivan Mikhaylovich – PhD (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Materials Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: root@belstu.by

Kurilo Irina Iosifovna – PhD (Chemistry), Assistant 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

Kharitonov Dmitriy Sergeevich – Master of engineering, PhD student, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kharitonov@belstu.by

Varlamova Anna Sergeevna – student, the Faculty of Chemical Technology and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nyoura@list.ru

Поступила 20.02.2016

УДК 661.185:648.18-492

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

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ «СУХИМ» СПОСОБОМ

На основании проведенных лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний на ОАО «БЗПИ» (г. Борисов) установлены основные технологические параметры «сухого» способа получения нового типа экологически безопасного малофосфатного синтетического моющего средства (СМС), содержащего в зависимости от природы исходных компонентов и их соотношения 10–20 мас. % сесквикарбоната натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Показано влияние повышения температуры реакционной солевой смеси за счет протекания экзотермических процессов гидратации соды, нейтрализации протонсодержащих реагентов, в частности щавелевой кислоты содой, кристаллизации двойного карбоната натрия на процесс получения и свойства моющего средства. Установлена зависимость между физико-техническими, потребительскими свойствами моющего средства, его составом и условиями получения. На основе солевой смеси – отхода ОАО «БМЗ» (г. Жлобин), включающего хлорид, сульфат и карбонат натрия, разработана технология получения моющего средства, основными стадиями которой являются последовательное смешение сырьевых компонентов, в ходе которого происходит гидратация кальцинированной соды, «сухая» нейтрализация протонсодержащих реагентов и кристаллизация солей соответствующих кислот, «вызревание» полученной смеси и грануляция конечного продукта. Показано, что малофосфатное сесквикарбонатсодержащее СМС является гранулированным, малогигроскопичным и отвечает всем требованиям, предъявляемым к порошкообразным моющим средствам.

Ключевые слова: синтетическое моющее средство, солевая композиция, «сухой» способ, «сухая» нейтрализация, сесквикарбонат натрия.

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

SPECIFIC TECHNOLOGICAL FEATURES OF PRODUCTION BY DRY METHOD OF GRANULAR DETERGENTS BASED ON LOCAL RAW MATERIAL

On the basis of laboratory investigations and pilot tests at JSC “BPP” (Borisov) the basic technological parameters are determined of the “dry” method for producing of ecologically-safe low-phosphatic new synthetic detergent (SD) containing 10–20 wt % of sodium sesquicarbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) depending on the nature of initial components and their ratios. The influence of the reaction salt mixture’s temperature increase due to exothermic hydration soda, neutralization of proton-containing reagents, in particular oxalic acid by soda, double sodium carbonate crystallization on production process and detergents properties is shown. The dependence between the physicochemical and customer properties, composition and synthesis conditions of detergent is established. The detergent production technology is developed on the bases of salt mixture which is a waste of OJSC “BSW” (Zhlobin) and contains NaCl , Na_2SO_4 and Na_2CO_3 . It includes such basic stages as raw materials’ consistent mixing accompanied by the hydration of soda, dry neutralization of proton-containing reagents and salts crystallization of the corresponding acids, aging of the mixture and the granulation of the final product. It is shown that low-phosphatic sesquicarbonate containing SD is the granular, low hygroscopic and one corresponds to the all requirements for powdered detergents.

Key words: synthetic detergent, builder, dry method, dry neutralization, sodium sesquicarbonate.

Введение. К синтетическим моющим средствам предъявляется ряд требований, в частности по моющей способности, гранулометрическому составу, слеживаемости, сыпучести, растворимости, содержанию фосфатов и др., которые определяют качество порошков и их конкурентоспособность на внутреннем и внешнем рынках. Как уже отмечалось [1–2], СМС представляют собой сложные по составу сме-

си, включающие до 20–25 компонентов. При этом на долю солей органических и неорганических кислот (базовая солевая композиция), повышающих моющее действие поверхностно-активных веществ (ПАВ), приходится до 80–90 мас. %. Вплоть до 90-х гг. прошлого столетия в странах Западной Европы, США, Японии и других преобладающим способом получения СМС являлась распылительная сушка, позво-

ляющая получать гранулированные моющие средства с равномерным распределением всех входящих в состав компонентов по объему гранулы и требуемыми свойствами [3]. Однако ввиду высоких энергетических затрат данного способа активно разрабатываются новые технологии, основанные на «сухом» смещении компонентов СМС [4]. Особо можно отметить способы с применением «сухой» нейтрализации растворов протонсодержащих реагентов (H_xAn) твердыми нейтрализующими веществами – карбонатами, силикатами щелочных металлов. Использование реакционно-способных кислот при получении СМС позволяет осуществлять синтез активных компонентов – ПАВ, веществ, регулирующих рН моющего раствора, устраняющих общую жесткость воды, регулировать физико-технические свойства конечного продукта.

В Республике Беларусь, как и во многих странах постсоветского пространства, СМС преимущественно получают механическим смещением всех необходимых компонентов, что не обеспечивает их равномерного распределения по объему солевой смеси. Многие производители увеличивают содержание фосфатов, что, в конечном счете, отрицательно сказывается на экологии водных биосистем. Высокая доля импортного сырья для составов СМС обуславливает высокую их себестоимость при низкой конкурентоспособности.

С целью разработки новых видов СМС и способов их получения на кафедре технологии неорганических веществ и общей химической технологии в течение ряда лет в рамках государственной программы проводились исследования по разработке физико-химических основ получения солевых композиций для СМС «сухой» нейтрализацией протонсодержащих реагентов такими нейтрализующими веществами, как жидкое стекло [5], карбонат натрия [6–7]. Показано [6–7], что в системах $H_xAn - Na_2CO_3 - H_2O$ при определенных молярных соотношениях реагентов образуется сесквикарбонат натрия, который, по литературным данным, являясь безаллергенным, негигроскопичным веществом, находит применение в бесфосфатных моющих средствах.

Целью работы на данном этапе явилась отработка технологии СМС применительно к существующему промышленному оборудованию на ОАО «БЗПИ» (г. Борисов).

Основная часть. Отработку технологии осуществляли на ОАО «БЗПИ» с использованием в качестве одного из сырьевых компонентов – солевой смеси, образующейся на ОАО «БМЗ» (г. Жлобин) в результате упаривания раствора, полученного путем обессоливания

регенерационных вод методом обратного осмоса и представляющей смесь хлорида, сульфата и карбоната натрия – традиционных компонентов СМС. Дополнительно вводили следующие сырьевые компоненты: кальцинированную соду; натрий двууглекислый; триполифосфат натрия; жидкое стекло (ОАО «Домановский» производственно-торговый комбинат); синтанол (неионогенное ПАВ); протонсодержащие реагенты – алкилбензолсульфоновую (АБСК), щавелевую кислоты; другие активные добавки, повышающие моющую способность СМС. Основными аппаратами, в которых осуществляли процесс получения СМС, явились тихоходный шнековый смеситель типа ЗЛ-250 и высокоскоростной смеситель-гранулятор ФКМ (Германия) с лемехообразными лопастями. Нарботку осуществляли по одной из рецептур, разработанных на основании ранее проведенных исследований [1]. Расходные коэффициенты основных сырьевых компонентов приведены в табл. 1.

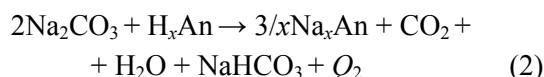
Таблица 1

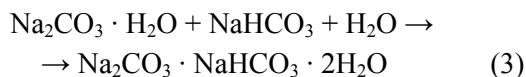
Расходные коэффициенты сырьевых компонентов

Сырье	кг/т СМС
Солевая смесь	340
Кальцинированная сода	325
Натрий двууглекислый	30
Триполифосфат натрия	50
АБСК	40
Щавелевая кислота	20
Жидкое стекло	40

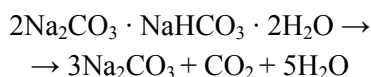
Выполнен комплекс исследований состава и свойств полученных СМС, который включал определение насыпной плотности, гранулометрического состава, рН 1%-го раствора, моющей способности в соответствии с ГОСТ 22567.15, гигроскопической точки, поверхностной активности, которую рассчитывали на основании данных по поверхностному натяжению, определенных сталагмометрическим методом по методике [8]. Фазовый состав устанавливали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре «Bruker» AXS (Германия), содержание фосфатов натрия – по СТБ ГОСТ Р 51123.

При смешении исходных компонентов, как было установлено ранее [6–7], протекают следующие процессы:





Процессы (1)–(3), а также кристаллизация производных протонсодержащих реагентов на межфазной поверхности сопровождаются интенсивным выделением тепла, что приводит к разогреву реакционной смеси. Данное явление отрицательно сказывается на процессе получения СМС по следующим причинам. Образующиеся гидратированные производные протонсодержащих реагентов – кристаллогидраты натриевой соли АБСК, оксалатов натрия плавятся в собственной кристаллогидратной воде уже при температурах 45–50°C, вследствие чего реакционная масса увлажняется, налипает на стенки, движущиеся части аппарата. После охлаждения до температуры окружающей среды (12–30°C) отмечается уплотнение солевой массы, связанное с кристаллизацией на межфазной поверхности гидратированных карбонат- и оксалатсодержащих соединений. Кроме того, в соответствии с [9], при интенсивном разогреве возможно разложение сесквикарбоната натрия по схеме



что обуславливает уменьшение его содержания в продукте.

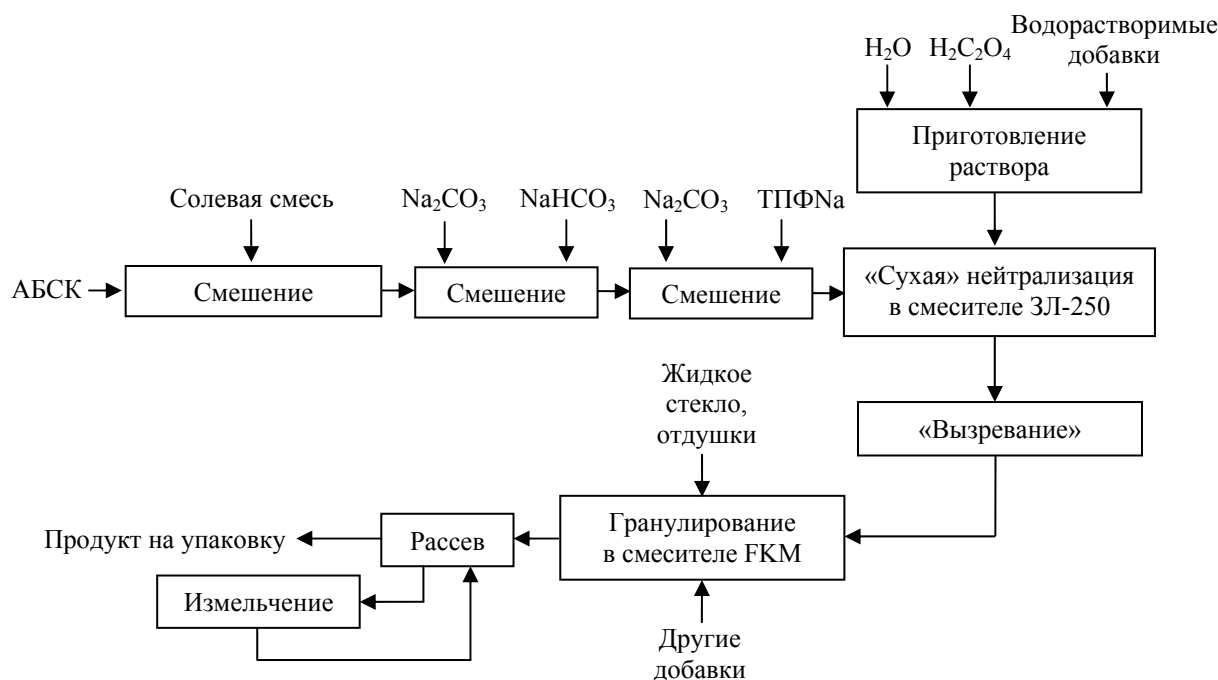
Учитывая вышеизложенное, при обработке технологического режима получения СМС в производственных условиях с целью постепенного повышения температуры до допустимого

предела, равного 50–60°C, гидратацию карбоната натрия и нейтрализацию протонсодержащих реагентов осуществляли в две стадии, кальцинированную соду вводили в два приема. Для завершения процесса кристаллизации солей из жидкой фазы, содержащейся на поверхности частиц солевой композиции и предотвращения тем самым слеживаемости продукта, солевую композицию подвергали «вызреванию» в течение 18–24 ч.

На рисунке представлена функциональная схема получения сесквикарбонатсодержащего СМС, основанная на «сухой» нейтрализации протонсодержащих реагентов. Основными технологическими параметрами, определяющими состав и физико-технические свойства получаемого продукта, являются:

- 1) порядок ввода и смешения исходных компонентов;
- 2) молярное соотношение $\text{H}_x\text{An} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3 : \text{H}_2\text{O}$, определяющее выход сесквикарбоната натрия по реакциям (1)–(3);
- 3) температура разогрева реакционной массы.

На первой стадии получения СМС в шнековый смеситель подают солевую смесь с содержанием влаги 10–15 мас. % и при постоянном перемешивании вносят АБСК в течение 2–3 мин. После этого загружают расчетные количества кальцинированной соды, натрия двууглекислого и воды, необходимые для нейтрализации АБСК и синтеза гидратированных простых и двойных карбонатов натрия в соответствии с реакциями (1)–(3).



Функциональная схема получения СМС

В результате протекания экзопроцессов происходит разогрев реакционной массы до 50–55°C. Далее к полученной смеси добавляют оставшуюся часть кальцинированной соды, необходимой для нейтрализации щавелевой кислоты, и триполифосфат натрия, вследствие чего наблюдается снижение температуры до 40–45°C. При напылении на порошкообразную смесь раствора щавелевой кислоты реакционная масса вновь разогревается до 50–60°C. После этого полученную солевую композицию с целью охлаждения и кристаллизации кристаллогидратов солей выгружают и оставляют на «вызревание» в течение одних суток. Затем осуществляют грануляцию продукта в высокоскоростном смесителе-грануляторе, куда с этой целью подают жидкое стекло, отдушки и другие порошкообразные добавки.

По предложенной схеме на ОАО «БЗПИ» разработаны опытно-промышленные партии СМС общей массой 500 кг. Согласно рентгенофазовому анализу в составе СМС присутствуют следующие кристаллические фазы: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaCl , Na_2SO_4 , $\text{NaHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Содержание сесквикарбоната натрия находится на уровне 15 мас. %, а $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 20 мас. %. Как показали результаты химического анализа, массовая доля фосфатов в пересчете на P_2O_5 составляет 2,7 мас. %, вследствие чего данное синтетическое моющее средство можно отнести к классу малофосфатных СМС.

В соответствии с результатами исследования физико-технических свойств, представленными в табл. 2, наработанный образец СМС представляет гранулированный сыпучий порошок. Высокая гигроскопическая точка на уровне 70% характеризует низкую его слеживаемость, что обусловлено наличием в составе СМС гидратированных карбонат- и фосфатсодержащих водорастворимых солей.

Таблица 2
Физико-технические свойства
опытного образца СМС

Показатели	Значение
Поверхностная активность*, мДж/(м ² ·%)	1680
Поверхностное натяжение*, Дж/м ²	0,29
Критическая концентрация мицеллообразования, мас. %	0,055
Моющая способность, %	95
Насыпная плотность, г/см ³	0,96
pH 1%-го раствора	10,2
Гигроскопическая точка, %	70,0
Содержание свободной влаги, мас. %	7,0
Преобладающий размер частиц, мкм	100–1000

* Поверхностную активность и поверхностное натяжение определяли для 1%-го раствора СМС.

По значению pH 1%-го раствора и содержанию свободной влаги данное моющее средство соответствует требованиям ГОСТ 25644. Моющая способность, обусловленная высокой поверхностной активностью раствора СМС, равной 1680 мДж/(м²·%), находится на уровне 95%, что также отвечает требованиям ГОСТ 25644.

Состав СМС в зависимости от соотношения исходных сырьевых компонентов может изменяться в пределах, приведенных в табл. 3.

Таблица 3
Содержание основных компонентов
разработанных малофосфатных СМС

Компонент	Содержание, мас. %
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	15,0–30,0
Сесквикарбонат натрия	10,0–20,0
Вода	
В том числе:	
свободная	5,0–10,0
кристаллогидратная	7,0–15,0
Оксалат натрия	до 5,0
Натриевая соль АБСК	до 6,0
NaCl	15–25
Na_2SO_4	15–25
Триполифосфат натрия	до 5,0

* В пересчете на безводный.

Таким образом разработанный процесс получения СМС включает три стадии, на одной из которых осуществляют смешение сырьевых компонентов, сопровождающееся процессами гидратации Na_2CO_3 , «сухой» нейтрализации щавелевой и алкилбензолсульфоновой кислот, кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; на второй – стабилизация состава солевой смеси за счет более полного протекания физико-химических превращений; на третьей – грануляция полученной солевой композиции, сочетаемая с введением требуемых активных добавок.

Заключение. Впервые на основе солевого отхода ОАО «БМЗ» разработан состав нового вида экологически-безопасного малофосфатного СМС, содержащего сесквикарбонат натрия. Установлено влияние технологических параметров процесса, позволяющих регулировать состав и физико-технические свойства СМС. Разработана технология получения моющего средства, которая может быть реализована на предприятиях Республики Беларусь, выпускающих порошкообразные синтетические моющие средства, в частности на ОАО «БЗПИ» (г. Борисов).

Литература

1. Разработка состава солевой композиции для малофосфатных моющих средств / Л. С. Ещенко [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 3. Химия и технология неорган. в-в. С. 64–69.
2. Ещенко Л. С., Лис А. В., Сумич А. И. Оценка состояния производства синтетических моющих средств и их качества // Труды БГТУ. 2009. Серия III, Химия и технология неорган. в-в. С. 89–91.
3. Handbook of detergents / Ed.-in-Chief U. Zoller. Part F: Production Israel: CRC Press, 2009. 579 p.
4. Appel P. W. Modern methods of detergent manufacture // Journal of Surfactant and Detergents. 2000. Vol. 3, no. 3. P. 395–405.
5. Сумич А. И., Ещенко Л. С. Особенности золь-гель превращений и кристаллизации фосфатов натрия в системе H_3PO_4 – жидкое стекло – H_2O // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, № 8. С. 1169–1173.
6. Сумич А. И., Ещенко Л. С. Исследование условий образования сесквикарбоната натрия в системе H_3PO_4 – Na_2CO_3 – H_2O // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, № 5. С. 698–694.
7. Сумич А. И., Ещенко Л. С. Исследование состава и свойств продуктов, образующихся при взаимодействии Na_2CO_3 с протонсодержащими реагентами // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, № 12. С. 130–134.
8. Зимон А. Д., Лещенко И. Ф. Коллоидная химия. М.: Агар, 2003. 320 с.
9. Thermal decomposition of solid sodium sesquicarbonate, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ / M. C. Ball [et al.] // Journal Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. Vol. 88, no. 4. P. 631–636.

References

1. Eshchenko L. S., Alekseev A. D., Sumich A. I., Zhuk G. M. Builder composition development for low-phosphatic detergents. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 64–69 (In Russian).
2. Eshchenko L. S., Lis A. V., Sumich A. I. Evaluation of the production of synthetic detergents and their quality. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2009, series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 89–91 (In Russian).
3. Handbook of detergents. Ed.-in-Chief U. Zoller. Part F: *Production Israel*: CRC Press, 2009. 579 p.
4. Appel P. W. Modern methods of detergent manufacture. *Journal of Surfactant and Detergents*. 2000, vol. 3, no. 3, pp. 395–405.
5. Sumich A. I., Eshchenko L. S. Specific features of sol-gel transformation and crystallization of sodium phosphates in the H_3PO_4 – liquid glass – H_2O system. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2013, vol. 86, no. 8, pp. 1169–1173 (In Russian).
6. Sumich A. I., Eshchenko L. S. Study of formation conditions of sodium sesquicarbonate in H_3PO_4 – Na_2CO_3 – H_2O system. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2015, vol. 88, no. 5, pp. 698–694 (In Russian).
7. Sumich A. I., Eshchenko L. S. Study of the composition and properties of product formed in interaction of Na_2CO_3 with proton-containing reagents. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2015, vol. 88, no. 12, pp. 130–134 (In Russian).
8. Zimon A. D. *Kolloidnaya khimiya* [Colloid chemistry]. Moscow, Agar Publ., 2003. 320 p.
9. Ball M. C., Snelling Ch. M., Strachan A. N., Strachan R. M. Thermal decomposition of solid sodium sesquicarbonate, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. *Journal Chem. Soc. Faraday Trans*. 1992, vol. 88, no. 4, pp. 631–636.

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

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

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

Eshchenko Lyudmila Semenovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the 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

Sumich Andrey Ivanovich – assistant lecturer, the 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

Alekseev Anatoliy Dmitrievich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ada@belstu.by

Zhuk Galina Mikhaylovna – researcher, the 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 03.03.2016

УДК 54-386.001.5:544.015.2

А. И. Сумич, Л. С. Ещенко, Д. А. Цуркану
Белорусский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И ПРОДУКТОВ КАРБОНИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Исследованы физико-химические превращения, протекающие на межфазной поверхности в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Показано, что прирост массы образца карбоната натрия в исследуемой системе связан с образованием гидрокарбонатсодержащих соединений, массовая доля которых, согласно химическому анализу, достигает 30%. Установлена экстремальная зависимость скорости процесса карбонизации, выраженная как отношение изменения массы образца к промежутку времени. Исследован фазовый состав продуктов, образующихся в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, и показано наличие фаз, идентифицированных как $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и неидентифицированных по набору межплоскостных расстояний. Высказано предположение, что неидентифицированными фазами являются двойные карбонатсодержащие соединения переменного состава, которые, скорее всего, образуются в результате перестройки первичной структуры карбоната натрия по мере его карбонизации в присутствии H_2O . Методом химического анализа установлено, что молярное соотношение гидрокарбонатсодержащих соединений к карбонатсодержащим в составе продуктов карбонизации близко к 1,0.

Полученные результаты позволяют объяснить механизм образования двойных карбонатов, в частности $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при «сухой» нейтрализации протонсодержащих реагентов карбонатом натрия, применяемой для получения синтетических моющих средств.

Ключевые слова: сесквикарбонат натрия, «сухая» нейтрализация, межфазная поверхность, перестройка структуры, карбонизация.

A. I. Sumich, L. S. Eshchenko, D. A. Tsurkanu
Belarusian State Technological University

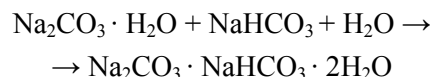
STUDY OF CARBONIZATION PROCESS AND ITS PRODUCTS IN $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ SYSTEM

Physicochemical transformations that occur at the interfacial surface in $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system are investigated. It is shown that the mass increase of sodium carbonate in the system under study is due to form of hydrocarbonate-containing compounds and according to chemical analysis their content is reached 30 wt %. The extreme dependence of the rate carbonization calculated as the ratio of the sample mass for a time interval is determined. The phase composition of the carbonization products produced in the $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system is investigated and using the set-spacings the presence of both the identified ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and unidentified phases are shown. It is suggested that the unidentified phases are double sodium carbonates of variable composition and during of the carbonization in the presence of water the ones are probably formed as a result of the transformation of sodium carbonate's primary structure. Using the chemical analysis we established that the molar ratio of hydrocarbonate-containing compounds to the carbonate-containing compounds in the composition of the carbonization products is close to 1.0.

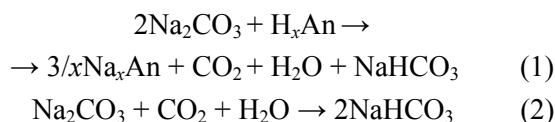
These results help to explain the formation mechanism of double carbonates, such as $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, during the produce of synthetic detergents by “dry” neutralization of proton reagents with sodium carbonate.

Key words: sodium sesquicarbonate, “dry” neutralization, interfacial surface, structure transformation, carbonization.

Введение. Ранее в работах [1–2] было показано, что при напылении на поверхность порошкообразного карбоната натрия растворов протонсодержащих реагентов при определенных молярных соотношениях $\text{H}_x\text{An} / \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{CO}_3$ образуются порошкообразные продукты, содержащие сесквикарбонат натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), образование и формирование структуры которого происходит вследствие взаимодействия образующихся $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 с водой по схеме:



Появление в исследуемых системах гидрокарбоната натрия может быть связано, как отмечено в [2], с протеканием в жидкостной пленке на границе раздела фаз следующих процессов:



Предположение об осуществлении реакции (2) базируется на экспериментальных данных, согласно которым содержание CO_2 в продуктах синтеза превышает его расчетное содержание с учетом протекания процесса (1) и выделения CO_2 в газовую фазу. Показано [1], что степень удаления диоксида углерода при взаимодействии Na_2CO_3 с протонсодержащими реагентами не превышает 1–2% по сравнению с теоретической, равной 4–5%. Для объяснения химизма и механизма образования $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при получении синтетических моющих средств (СМС) «сухой» нейтрализацией протонсодержащих реагентов, в частности кислот кальцинированной содой, особый интерес представляет изучение процесса карбонизации, протекающего согласно уравнению (2).

В связи с этим целью работы явилось исследование физико-химических и фазовых превращений, протекающих в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, и состава образующихся продуктов.

Основная часть. Исходный реагент – декагидрат карбоната натрия, который дополнительно смешивали с водой до содержания в нем свободной воды 2–3 мас. %. Полученный таким образом влажный карбонат натрия помещали на стеклянный фильтр с размером пор 160 мкм и через него пропускали CO_2 , получаемый разложением мела соляной кислотой в аппарате Киппа. Схема лабораторной установки приведена на рис. 1.

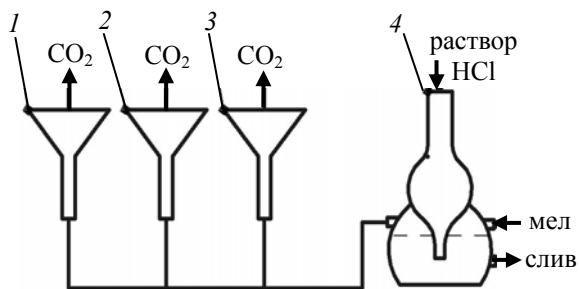


Рис. 1. Схема лабораторной установки:
1, 2, 3 – стеклянные фильтры
с влажным карбонатом натрия;
4 – аппарат Киппа

Прирост массы (Δm , %) определяли периодическим взвешиванием образца карбоната натрия. Скорость процесса карбонизации ($\Delta m / \Delta t$) рассчитывали как отношение прироста массы образца к промежутку времени (Δt). Опыты проводили до тех пор, пока масса образца карбоната натрия практически не изменялась. После этого карбонизированный карбонат натрия высушивали при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ до постоянной массы и подвергали исследованию. Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового

анализа на дифрактометре «Bruker» AXS (Германия), содержание карбоната натрия и гидрокарбоната натрия – по стандартной методике кислотно-основным титрованием в присутствии фенолфталеина и метилоранжа, соответственно.

Зависимость изменения массы карбоната натрия от продолжительности карбонизации представлена на рис. 2.

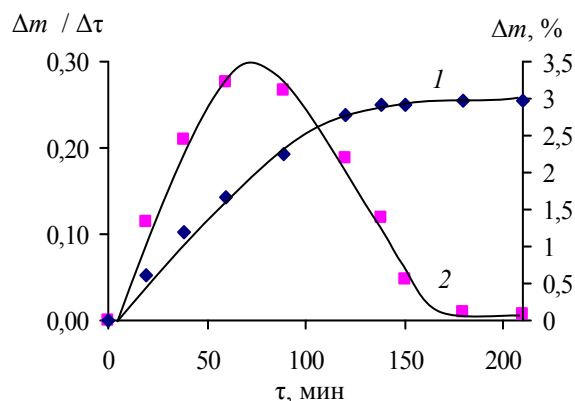


Рис. 2. Зависимость изменения массы образца (1) и скорости его карбонизации (2) от продолжительности процесса

Прирост массы образца является следствием протекания физико-химических превращений на межфазной поверхности в тонком слое раствора карбоната натрия с образованием новой гидрокарбонатсодержащей фазы за счет реакции (2). Скорость процесса, как следует из рис. 2, существенно изменяется в ходе карбонизации. На кривой 2 имеется ярко выраженный максимум, соответствующий продолжительности карбонизации, равной 70 мин. В первые минуты наблюдается резкое увеличение скорости, поскольку процесс лимитируется химической реакцией, протекающей в слое жидкой фазы между карбонатом натрия и CO_2 , что приводит к накоплению ионов HCO_3^- и, вероятно, к последующей кристаллизации гидрокарбонатсодержащих соединений на межфазной поверхности. В результате происходит изменение состава твердой и жидкой фаз и, следовательно, скорости физико-химических превращений уже в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Резкая убыль скорости процесса, рассчитанной по изменению массы образца за промежуток времени, можно объяснить как снижением концентрации CO_3^{2-} -ионов в жидком слое на межфазной поверхности, так и снижением скорости диффузии CO_2 через слой образовавшихся твердых продуктов. Изменение массы образца, практически равное нулю (рис. 2) по истечении 180 мин карбонизации, свидетельствует об относительно низкой

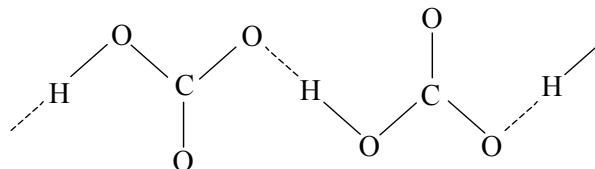
скорости физико-химических превращений на поверхности карбоната натрия.

На рентгенограммах образцов, отобранных на 120-й и 210-й минутах карбонизации (рис. 3), отмечаются как малоинтенсивные, так и интенсивные дифракционные максимумы, сравнение межплоскостных расстояний (d , Å) которых с литературными данными (таблица) позволяет идентифицировать лишь $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Большинство интенсивных пиков с d , равными 7,701; 3,842; 3,117; 2,820; 2,317; 1,919 Å и 7,706; 3,834; 2,862; 2,817; 2,740; 1,919 Å, на рентгенограммах 1 и 2 (рис. 3), соответственно, отнести к известным карбонатсодержащим соединениям не предоставляется возможным. Сравнительно высокая интенсивность рефлексов, отвечающих данным фазам, свидетельствует об их преобладании в составе карбонизированного образца. Наличие дифракционных максимумов в малоугловой области 2Θ , соответствующих $d = 7-14$ Å (таблица), может быть основанием, как отмечено в [3], для заключения о том, что неидентифицированные кристаллические фазы имеют слоистую структуру.

Согласно химическому анализу в продуктах карбонизации влажного карбоната натрия обнаружены как карбонат-, так и гидрокарбонатсодержащие соединения. При этом содержание гидрокарбонатсодержащих соединений в пересчете на NaHCO_3 составляет 33,6 и 35,5 мас. %

при 120 и 210 мин карбонизации, соответственно, что отвечает молярному соотношению $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$, близкому к 1,0.

Как отмечено в работах [4–6], для кристаллических решеток карбоната и гидрокарбоната натрия характерно структурное подобие, обусловленное наличием графитоподобных анионных слоев из CO_3 -групп. В кристаллической решетке NaHCO_3 CO_3 -группы посредством водородной связи образуют непрерывные цепочки вида



Карбонат-анионы в структуре Na_2CO_3 образуют бесконечные анионные слои, в плоскости которых расположены Na^+ (рис. 4). Авторы [4] отмечают, что в этих бесконечных слоях Na^+ может замещаться на протон H^+ . Способность Na^+ к замещению в соответствии с [6] связана с их координационной ненасыщенностью. Это объясняет существование соединений переменного состава $(\text{Na}_{1,956}\text{H}_{0,044})\text{CO}_3$ и $(\text{Na}_{1,94}\text{H}_{0,058})\text{CO}_3$ [4], которые могут образовываться на поверхности карбоната натрия при его хранении в атмосфере, содержащей водяные пары и диоксид углерода [4, 7–8].

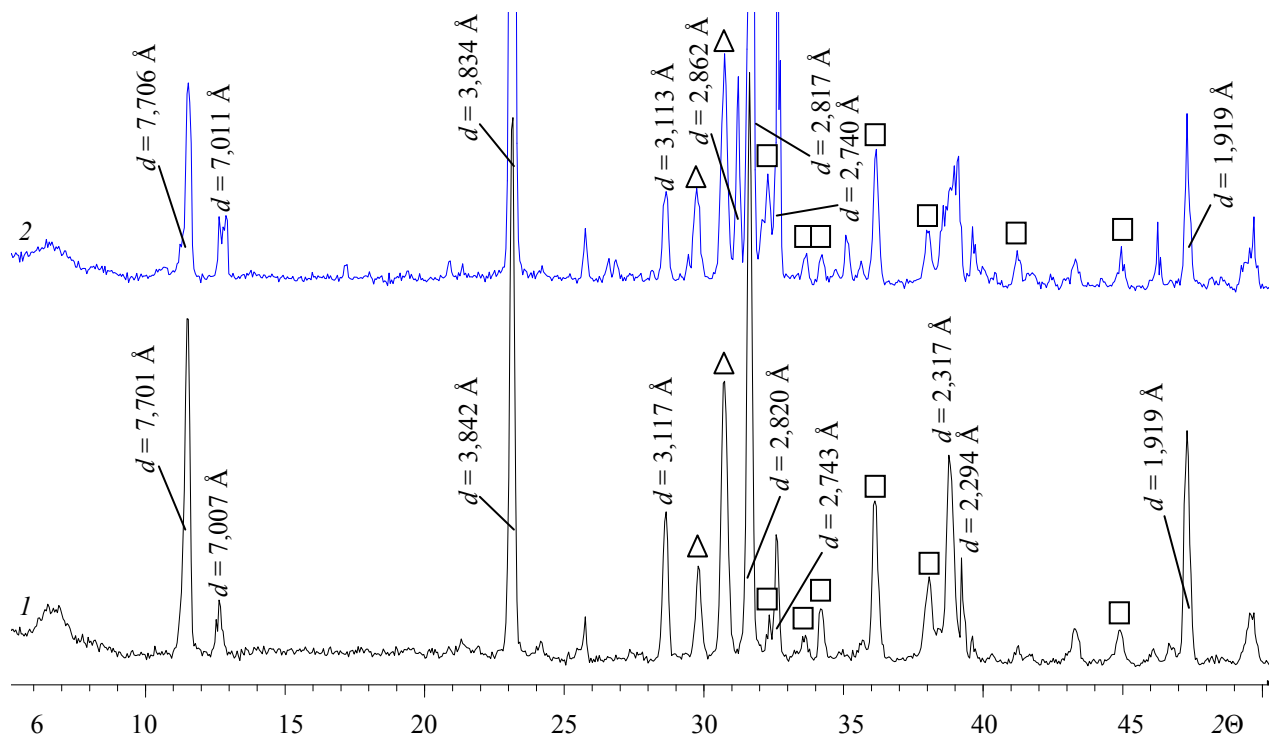


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов карбонизации:
1 – 120 мин; 2 – 210 мин; Δ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; \square – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Экспериментальные и литературные данные значений межплоскостных расстояний карбонатсодержащих соединений

Продолжительность карбонизации, мин	Набор межплоскостных расстояний, Å		Идентифицированные фазы
	экспериментальные данные	литературные данные для карбонатсодержащих фаз*	
120	13,863; 12,885; 7,701; 7,007; 4,055; 3,842; 3,455; 3,117; 2,907; 2,820; 2,812; 2,770; 2,749; 2,743; 2,686; 2,619; 2,373; 2,317; 2,294; 1,918	2,768; 2,753; 2,684; 2,372	Na ₂ CO ₃ · H ₂ O
		5,300; 4,480; 4,050; 2,908; 2,809; 2,438	Na ₂ CO ₃ · 7H ₂ O
		5,370; 3,036; 3,015; 2,894	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O
210	7,706; 7,011; 4,051; 3,834; 3,458; 3,113; 2,904; 2,862; 2,817; 2,813; 2,768; 2,750; 2,740; 2,681; 2,368; 2,331; 2,308; 2,295; 1,919	3,059; 2,956; 2,936; 2,600; 2,212; 2,035	NaHCO ₃
		3,680; 2,950; 2,910; 2,800; 2,660; 2,640; 2,473; 2,214	Na ₂ CO ₃ · 3NaHCO ₃
		9,880; 4,920; 3,210; 3,080; 2,659; 2,447; 2,259; 2,040; 2,032	Na ₂ CO ₃ · NaHCO ₃ · 2H ₂ O

* Приведены межплоскостные расстояния с интенсивностью рефлексов 50% и более.

Данные факты, а также факт наличия модификаций карбоната натрия (α -, β -, γ - и δ '-Na₂CO₃, [5–6]) и возможность перехода его из одной модификации в другую, свидетельствуют, как отмечено в [5–6], о нестабильности первичной структуры карбоната натрия. Учитывая это, можно полагать, что при пропускании диоксида углерода через влажный карбонат натрия, кроме процессов образования на межфазной поверхности новой гидрокарбонатсодержащей фазы в результате протекания реакции (2), происходит и перестройка первичной структуры Na₂CO₃ с формированием двойных карбонат-гидрокарбонатсодержащих соединений переменного состава с мольным соотношением Na₂CO₃ / NaHCO₃, близким к 1,0.

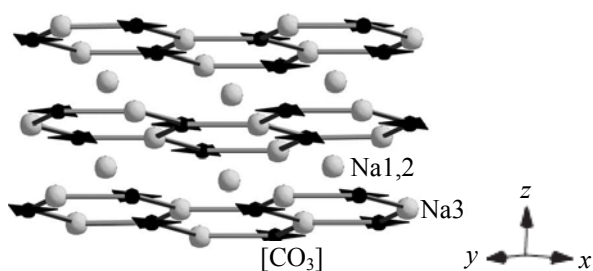


Рис. 4. Кристаллическая структура Na₂CO₃ (перспективный вид) по данным [4]

Рентгенограммы образцов, отобранных на 120-й минуте и по окончании опыта, мало чем отличаются друг от друга (рис. 3). Отмечено незначительное перераспределение интенсивностей и появление на рентгенограмме образца после окончания опыта неидентифицированного рефлекса при $d = 2,862$ Å. Незначительное изменение дифракционной картины спустя 90 мин после первого отбора пробы позволяет сделать вывод о завершении основных процессов фазообразования уже на 120-й минуте эксперимента. Процессы, протекающие при последующей карбонизации образца, скорее всего, связаны с совершенствованием дефектной структуры образующихся двойных карбонатсодержащих кристаллических соединений.

Заключение. На основании экспериментальных данных по карбонизации влажного карбоната натрия установлено образование двойных карбонатсодержащих фаз переменного состава за счет физико-химических превращений в жидкостном слое на границе раздела фаз. Данный факт подтверждает высказанные ранее [1–2] предположения о роли CO₂, выделяющегося при «сухой» нейтрализации протонсодержащих реагентов, в частности кислот с Na₂CO₃, в образовании как NaHCO₃, так и двойных карбонатсодержащих соединений.

Литература

1. Сумич А. И., Ещенко Л. С. Исследование условий образования сесквикарбоната натрия в системе H₃PO₄ – Na₂CO₃ – H₂O // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, № 5. С. 698–694.
2. Сумич А. И., Ещенко Л. С. Исследование состава и свойств продуктов, образующихся при взаимодействии Na₂CO₃ с протонсодержащими реагентами // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, № 12. С. 130–134.

3. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. 2-е изд. М.: Изд-во Московского ун-та, 1976. 158 с.
4. The incommensurately modulated structures of natural natrite at 120 and 293K from synchrotron X-ray data / A. Arakcheeva [et al.] // *Am. Mineralogist*. 2010. Vol. 95. P. 574–581.
5. Arakcheeva A., Chapuis G. A reinterpretation of the phase transitions in Na_2CO_3 // *Acta Cryst.* 2005. B. 61. P. 601–607.
6. Sodium carbonate revisited / M. Dusek [et al.] // *Acta Cryst.* 2003. B. 59. P. 337–352.
7. Галогаж В. М., Митрович М. В. Образование и разложение троны на поверхности кристаллов бикарбоната натрия // *Весці АН БССР*. 1981. Сер. хим. наук. № 2. С. 80–84.
8. Галогаж В. М., Митрович М. В., Продан Е. А. Кинетика термического разложения троны, покрывающей поверхность кристаллов бикарбоната натрия // *Весці АН БССР*. 1981. Сер. хим. наук. № 3. С. 69–72.

References

1. Sumich A. I., Eshchenko L. S. Study of formation conditions of sodium sesquicarbonate in $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2015, vol. 88, no. 5, pp. 698–694 (In Russian).
2. Sumich A. I., Eshchenko L. S. Study of the composition and properties of product formed in interaction of Na_2CO_3 with proton-containing reagents. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2015, vol. 88, no. 12, pp. 130–134 (In Russian).
3. Kovba L. M., Trunov V. K. *Rentgenofazovyy analiz* [X-ray analysis]. Moscow, Izdatel'stvo Moskovskogo Universiteta Publ., 1976. 158 p.
4. Arakcheeva A., Bindi L., Pattison Ph., Meisser N., Chapuis G., Pekov I. The incommensurately modulated structures of natural natrite at 120 and 293K from synchrotron X-ray data. *Am. Mineralogist*, 2010, vol. 95, p. 574–581.
5. Arakcheeva A., Chapuis G. A reinterpretation of the phase transitions in Na_2CO_3 . *Acta Cryst.* 2005. B. 61. P. 601–607.
6. Dusek M., Chapuis G., Meyer M., Petricek V. Sodium carbonate revisited. *Acta Cryst.* 2003. B. 59. P. 337–352.
7. Galogazha V. M., Mitrovic M. V. Formation and decomposition of trona on the surface of sodium carbonate crystals. *Vestsi AN BSSR* [Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR], 1981, ser. of Chem. Sciences, no. 2, pp. 80–84.
8. Galogazha V. M., Mitrovic M. V., Prodan Ye. Ar. Kinetic of thermal decomposition of trona covering the surface of sodium bicarbonate crystals. *Vestsi AN BSSR* [Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR], 1981, ser. of Chem. Sciences, no. 3, pp. 69–72.

Информация об авторах

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

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

Цуркану Денис Артурович – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tuman2@tut.by

Information about the authors

Sumich Andrey Ivanovich – assistant lecturer, the 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

Eshchenko Lyudmila Semenovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the 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

Tsurkanu Denis Arturovich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tuman2@tut.by

Поступила 03.03.2016

УДК 666.223.9

И. А. Левицкий, Л. Ф. Папко, М. В. Дяденко

Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СТЕКОЛ
НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ**

Представлены результаты исследований стекол для жесткого многожильного оптического волокна, используемых в качестве световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек, согласование которых по совокупности оптических, термических и реологических свойств определяет качество волоконно-оптических изделий.

Изложены сведения о разработке стекол для защитной оболочки жесткого оптического волокна, синтезированных на основе системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Исследовано влияние комбинации оксидов $\text{CoO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ с целью обеспечения высокой поглощающей способности стекол в видимой области спектра; при введении комбинации красителей $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ достигается высокая оптическая плотность стекол как в видимой, так и в ближней ИК-области спектра.

Проведена оптимизация составов стекол для защитной оболочки многожильного оптического волокна по вязкостным характеристикам в диапазоне $10^9 - 10^4$ Па·с. Установлено, что вязкостные характеристики стекол для защитной оболочки оптического волокна являются определяющими в отношении геометрических параметров волоконно-оптических изделий и, как следствие, влияют на их пропускную способность, контрастность и чистоту поля зрения. Определено, что при изготовлении твистеров в интервале температур прессования ($630 - 680^\circ\text{C}$) требуется использование стекол для защитной оболочки с более высокими показателями вязкости, чем у стекол световедущей жилы.

Ключевые слова: оптическое волокно, световедущая жила, светоотражающая оболочка, защитная оболочка, вязкость, оптическая плотность.

I. A. Levitskiy, L. F. Papko, M. V. Dyadenko

Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF GLASS VISCOSITY CHARACTERISTICS
ON TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF RECEPTION
OF FIBER-OPTICAL PRODUCTS**

The results of research of glass for the rigid multicore optical fiber, used as lightguiding core, reflective and protective coats is presented. Their coordination according to set optical, thermal and rheological properties determines quality of fiber-optical products.

The data of the glass development for the protective environment of the rigid optical fiber, synthesized based on $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system are presented. The influence of oxides $\text{CoO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ combinations with the purpose of maintenance of high absorbing ability of glass in visible area of a spectrum is investigated; high optical density of glass in visible and near IR-area of a spectrum at introduction of oxides $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ combinations is reached.

The optimization of glass compositions for a protective coat of multicore optical fiber according to viscosity characteristics in the range of $10^9 - 10^4$ Pa·s is carried out. It is established, that viscosity characteristics of glass for a protective coat of an optical fiber determine geometrical parameters of fiber-optical products, their capacity, contrast and purity of a field of vision. It is defined, that at production of twisters in the range of pressing temperatures ($630 - 680^\circ\text{C}$) use of glass for a protective coat with higher parameters of viscosity, than is required from glass of lightguiding core.

Keywords: an optical fiber, lightguiding core, reflective coat, protective coat, viscosity, optical density.

Введение. Многожильное оптическое волокно находит широкое применение при изготовлении волоконно-оптических изделий (пластин, твистеров, фоконов), применяемых в оптоэлектронных устройствах.

Процесс изготовления волоконно-оптических элементов является многостадийным и включает

следующие этапы: варку стекол в электрической печи в платиновом тигле; вытягивание одножильного жесткого оптического волокна методом двойного тигля, перетяжку пакета одножильных волокон в многожильное волокно; спекание пакета многожильных волокон; механическую обработку волоконно-оптических элементов.

Одножильное оптическое волокно состоит из световедущей жилы, светоотражающей оболочки и интенсивно окрашенной защитной оболочки. Рабочей характеристикой оптического волокна является его числовая апертура A , которая определяет его пропускную способность при передаче световой энергии и для жесткого оптического волокна должна составлять не менее 1,0 [1]:

$$A = \sqrt{(n_1^2 - n_2^2)},$$

где n_1 – показатель преломления световедущей жилы; n_2 – показатель преломления светоотражающей оболочки.

Для достижения величины числовой апертуры $A \geq 1$ показатель преломления стекла световедущей жилы должен составлять не менее 1,80. Показатель преломления стекла защитной оболочки не влияет на рабочие характеристики оптического волокна, поскольку назначение такой оболочки состоит в предупреждении нежелательного попадания светового луча в соседний световод.

Для обеспечения термомеханической прочности жесткого оптического волокна необходимо согласовать по температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) стекла световедущей жилы и защитной оболочки, в то время как ТКЛР стекла светоотражающей оболочки должен быть ниже, чем ТКЛР стекла световедущей жилы на $(10-15) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Процессы формирования многожильного оптического волокна и изделий на его основе осуществляются при температурах, ниже температуры ликвидуса, поэтому одним из основных требований является высокая устойчивость стекол для оптического волокна к фазовому разделению в процессе длительных (до 24 ч) изотермических выдержек.

Геометрические параметры и качество многожильного оптического волокна и волоконно-оптических изделий на его основе, стабильность технологических процессов их изготовления определяются реологическими свойствами стекол для световедущей жилы и оболочек жесткого оптического волокна [2].

Нами разработан состав стекла для световедущей жилы жесткого оптического волокна на основе системы $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ при содержании оксидов, мол. %: BaO 20–35; B_2O_3 20–45; La_2O_3 5–30; TiO_2 0–15, SiO_2 20–50, со следующими характеристиками: показателем преломления $1,8050 \pm 0,0005$, показателем ослабления $0,0041 \text{ см}^{-1}$, величиной ТКЛР $77,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, устойчивостью к кристаллизации при длительной термообработке [3].

Синтез стекол для светоотражающей оболочки проводили на основе системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при следующем содержании

оксидов, мол. %: SiO_2 65–80; B_2O_3 10–25; K_2O 10–25; Na_2O 10–25. Высокая устойчивость стеклообразного состояния и регулирование реологических свойств стекол достигались за счет совместного введения оксидов K_2O и Na_2O в соотношении 1,0–1,2. Разработанное стекло для светоотражающей оболочки имеет следующие характеристики: показатель преломления 1,4887; ТКЛР $63,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; отсутствие признаков кристаллизации при изотермической выдержке в интервале температур 600–1100°C [3, 4].

В зависимости от назначения к волоконно-оптическим изделиям предъявляются различные требования по контрастности и чистоте поля зрения. В связи с этим составы стекол для защитной оболочки подвергаются корректировке с целью регулирования их поглощающей способности и реологических свойств.

Целью настоящего исследования является оптимизация составов стекол для защитной оболочки жесткого оптического волокна и технологических параметров получения волоконно-оптических изделий.

В отличие от стекол для световедущей жилы и светоотражающей оболочки оптические постоянные стекла защитной оболочки не нормируются. Это позволяет регулировать реологические и термические свойства данного стекла путем варьирования содержания основных компонентов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, а также введением оксидов-модификаторов, таких как BaO , CaO , MgO и Al_2O_3 .

Основная часть. Экспериментальные составы стекол для защитной оболочки оптического волокна включают, мол. %: SiO_2 67,5–72,5; B_2O_3 10–15; Na_2O 7,5–12,5; K_2O 5–10.

Ранее нами установлено [5], что реологические свойства боросиликатных стекол зависят не только от концентрационных, но и от структурных факторов, связанных с изменением координационного состояния ионов бора в зависимости от соотношения модификаторов и оксида бора. Поэтому при выборе экспериментальных составов стекол варьировали соотношение компонентов $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O}$. Для обеспечения высокой поглощающей способности стекол в их состав вводились следующие комбинации красителей: $\text{CoO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$.

Синтез опытных стекол осуществлялся в газовой печи периодического действия при максимальной температуре $1450 \pm 10 \text{ °C}$.

Кристаллизационную способность опытных стекол изучали методом градиентной термообработки.

Поглощающую способность стекол оценивали по спектральному показателю ослабления $\mu(\lambda)$, который выражает оптическую плотность

образца толщиной 1 мм. Для определения спектральных характеристик использовали фотометр фотоэлектрический Proscan MC 122.

ТКЛР стекол измеряли на электронном горизонтальном dilatометре DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (Германия).

Структуру многожильного оптического волокна и волоконно-оптических изделий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (JEOL, Япония).

Определение вязкостных характеристик стекол осуществляли методом деформации стеклянного цилиндра с применением вискозиметра PPV-1000 фирмы «Orton» (США).

По результатам градиентной термической обработки образцов стекол в интервале температур 600–1100°C в течение 6 ч установлено, что опытные стекла характеризуются высокой устойчивостью стеклообразного состояния.

Одним из критериев оптимизации составов стекол для защитной оболочки являются показатели ТКЛР, которые должны быть согласованы с ТКЛР стекла световедущей жилы и составлять $(73–77) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Данные показатели обеспечиваются при следующем содержании компонентов, мол. %: SiO₂ не более 70; B₂O₃ не более 12,5; K₂O 7,5–9,0; Na₂O 10–12,5.

Для обеспечения высокой поглощающей способности стекол в их состав вводились красители, обеспечивающие интенсивное поглощение в различных диапазонах длин волн. Совместное введение CoO, Cr₂O₃ и Mn₂O₃ в количестве по 0,2 мас. % (композиция 1) и по 0,40 мас. % (композиция 2) каждого компонента обеспечивает интенсивное поглощение в видимой части спектра. Результаты определения оптической плотности окрашенных стекол, выражаемой спектральным показателем ослабления, представлены в таблице.

Спектральный показатель ослабления $\mu(\lambda)$ стекол для защитной оболочки

Длина волны, нм	Спектральный показатель ослабления стекол, мм^{-1} , для композиций			
	1	2	3	4
400	0,70	1,25	1,81	1,52
450	0,77	1,45	1,72	1,63
500	0,81	1,50	1,59	1,71
550	0,95	1,58	0,92	1,60
600	0,71	2,08	0,81	1,48
650	0,66	1,86	0,91	1,41
700	0,28	1,34	1,04	1,50
750	0,17	0,42	1,23	1,62
800	0,12	0,20	1,44	1,74
850	0,11	0,10	1,60	1,81
900	0,08	0,18	1,76	1,87
950	0,08	0,20	1,92	1,93
1000	0,09	0,22	1,95	1,95

Введение комбинации красителей CoO, Cr₂O₃ и Mn₂O₃ обеспечивает высокий уровень поглощения в видимой области спектра. Варьирование содержания красителей в составе стекол защитной оболочки связано с различием в требованиях по контрастности волоконно-оптического изделия.

С целью регулирования спектральных характеристик стекол защитной оболочки в их составе использовали в качестве красителей оксиды титана и железа в суммарном количестве 3 мол. % при их молярном соотношении 0,8 : 1 (композиция 3) и 1 : 1 (композиция 4). Коэффициент ослабления таких стекол в видимой области спектра возрастает с увеличением соотношения Fe₂O₃ : TiO₂. Совместное введение данных компонентов обуславливает образование железотитанатных комплексов, обеспечивающих высокую поглощающую способность стекол, отличительной особенностью которых являются высокие показатели коэффициента ослабления как в видимой, так и ближней ИК-области спектра.

Использование стекол, содержащих в качестве красителей оксиды титана и железа, для формирования защитной оболочки жесткого оптического волокна позволяет получить волоконно-оптические изделия, работающие в ИК-области спектра.

С целью получения согласованных по реологическим свойствам стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек проводилось сопоставление их показателей вязкости в диапазоне $10^9–10^{14} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

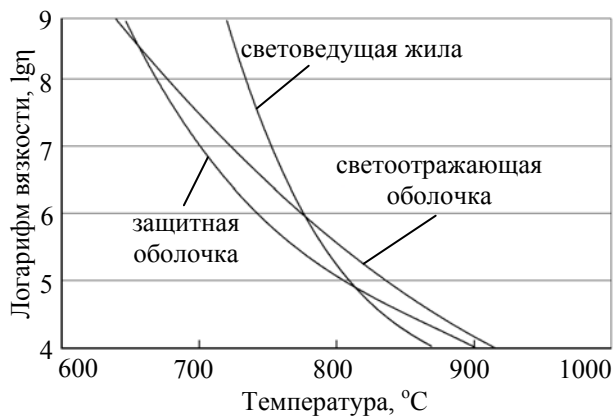
Принципы подбора стекол для защитной оболочки оптического волокна по вязкостным характеристикам на основе экспериментально установленных взаимосвязей вязкости стекол и качества волоконно-оптических изделий, изготавливаемых на ОАО «Завод “Оптик”», иллюстрирует рис. 1

Как следует из рис. 1а, вязкость стекла для защитной оболочки ниже вязкости стекла для световедущей жилы и светоотражающей оболочки в интервале температур 650–800°C, отвечающем вытягиванию многожильного волокна и прессования пакета многожильных волокон. В области температур более 800°C показатели вязкости стекла защитной оболочки выше, чем у стекла световедущей жилы.

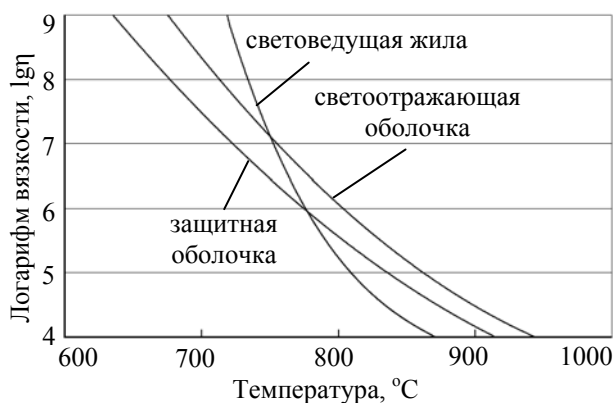
Соотношение вязкостных характеристик стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек в температурных интервалах, соответствующих стадиям перетяжки пакета одножильных волокон в многожильное (интервал значений вязкости $10^4–10^{5,5} \text{ Па}\cdot\text{с}$) и прессования пакета многожильных волокон (интервал значений вязкости $10^{6,5}–10^{8,5} \text{ Па}\cdot\text{с}$), пред-

ставленные на рис. 1а, являются условием формирования требуемых геометрических параметров волоконно-оптических элементов.

На рис. 2а представлена структура волоконно-оптического элемента, геометрические параметры которого обеспечивают требуемую пропускную способность.



а



б

Рис. 1. Температурные зависимости вязкости стекол для оптического волокна

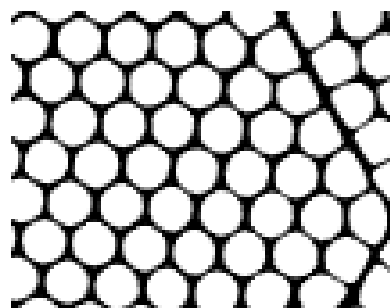
Напротив, более высокие показатели вязкости стекла защитной оболочки в сравнении со стеклом светоотражающей оболочки, что иллюстрирует рис. 1б, приводят к появлению неплотностей на границах контакта многожильных световодов в волоконно-оптическом изделии. Это является причиной отсутствия вакуумплотности готовых волоконно-оптических пластин.

Отсутствие согласования по показателям вязкости стекол в температурных интервалах, соответствующих технологическим стадиям изготовления волоконно-оптических изделий, приводит к нарушению их геометрии и, как следствие, к снижению их пропускной способности и чистоты поля зрения.

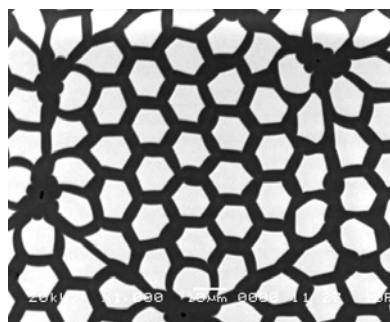
Структуру такой волоконно-оптической пластины демонстрирует рис. 2б. В данном случае вязкость стекла защитной оболочки в

температурном интервале вытягивания многожильного волокна ниже вязкости стекла световедущей жилы.

В случае изготовления твистеров – волоконно-оптических элементов, обеспечивающих поворот изображения на 180°, – следует учитывать следующие технологические особенности.



а



б

Рис. 2. Фрагменты структуры волоконно-оптических пластин

Увеличение разницы между показателями вязкости стекол световедущей жилы и оболочек в интервале температур прессования и изготовления твистера (630–680°C) вызывает увеличение диффузии красителей из защитной оболочки в световедущую жилу. Это наблюдается в случае использования защитной оболочки с более высокими показателями вязкости, чем у световедущей жилы. В образцах волоконно-оптических изделий, в которых толщины оболочек одинаковые вследствие соответствия показателей стекол световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек по вязкостным характеристикам, отсутствует структурная сетка в центральной зоне тех твистеров, для которых деформация световодов минимальна.

Закключение. Таким образом, вязкостные характеристики стекол для многожильного оптического волокна являются определяющими в отношении геометрических параметров волоконно-оптических изделий и во многом определяют их пропускную способность, контрастность и чистоту поля зрения. Проведенные ис-

следования показали, что существенное влияние на стабильность процесса формирования многожильного оптического волокна и волоконно-оптических элементов и, как следствие, на их качество оказывают характеристики сте-

кол для защитной оболочки жесткого оптического волокна, синтезированных на основе системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, составы которых выбираются применительно к виду и назначению волоконно-оптических изделий.

Литература

1. Стерлинг-младший Д. Дж. Волоконная оптика. М.: Изд-во ЛОРИ, 1998. 302 с.
2. Полухин В. Н. Стекла для волоконной оптики // Оптико-механическая промышленность. 1968. № 9. С. 34–38.
3. Левицкий И. А., Папко Л. Ф., Дяденко М. В. Стекловидные материалы для изделий волоконной оптики // Механика и технологии. Таразский государственный университет, 2014. № 1. С. 60–68.
4. Дяденко М. В. Особенности получения стекол для оболочек жесткого многомодового оптического волокна // Оптический журнал. 2014. № 8. С. 68–79.
5. Левицкий И. А., Папко Л. Ф., Дяденко М. В. Реологические свойства боросиликатных стекол и расплавов // Стекло и керамика. 2013. № 6. С. 6–10.

References

1. Sterling-m. D. Dj. *Volokonnaya optika* [Fiber optics]. Moscow, LORI Publ., 1998. 302 p.
2. Polukhin V. N. Glass for optical fiber. *Optiko-mekhanicheskaya promyshlennost'* [Mechano-optical industry], 1968, no 9, pp. 34–38 (In Russian).
3. Levitskiy I. A., Papko L. F., Dyadenko M. V. Glass material for fiber-optical products. *Mekhanika i tekhnologii. Tarazskiy gosudarstvennyy universitet* [Mechanics and technologies], 2014, no. 1, pp. 60–68 (In Russian).
4. Dyadenko M. V. Features of the production of glasses for claddings of rigid multimode optical fiber. *Opticheskiy zhurnal* [Journal of Optical Technology], 2014, no. 8, pp. 68–79 (In Russian).
5. Levitskiy I. A., Papko L. F., Dyadenko M. V. Rheological properties of borosilicate glasses and melts. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics], 2013, no. 6, pp. 208–212 (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, доцент 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

Levitskiy Ivan Adamovich – DSc (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 Lyudmila Fedorovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the 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 – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dyadenko@belstu.by

Поступила 22.03.2016

УДК 661.833

О. Б. Дормешкин

Белорусский государственный технологический университет

**ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ,
ПРОТЕКАЮЩИХ НА СТАДИИ ГРАНУЛИРОВАНИЯ
И СУШКИ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ KCl**

Работа посвящена изучению химических превращений, протекающих на стадии гранулирования и сушки комплексных удобрений в зависимости от условий введения хлорида калия. Установлено протекание процессов обменного разложения с участием хлорида калия как при его введении совместно с ретуром, так и при введении в аммонизированную суспензию перед стадией гранулирования. В зависимости от марок получаемых удобрений калий в составе продуктов присутствует в виде сингенита $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, KH_2PO_4 , двойных дигидрофосфатов или сульфатов калия-аммония, а также хлорида калия при введении его в избытке. Вследствие образования указанных соединений комплексные удобрения, полученные с введением хлорида калия перед стадией гранулирования и применением методов окатывания в аппаратах барабанного типа, по своим физическим и агрохимическим свойствам превосходят аналогичные марки удобрений, полученных на основе тукосмешения.

Ключевые слова: комплексные удобрения, хлорид калия, фазовый состав, химические превращения, гранулирование, сушка, ретур.

O. B. Dormeshkin

Belarusian State Technological University

**FEATURES OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS
AT THE STAGE OF GRANULATION AND DRYING
OF COMPLEX FERTILIZERS IN THE PRESENCE OF KCl**

The work is devoted to the study of the chemical reactions occurring at the stage of granulation and drying complex fertilizers depending on the conditions of introduction of potassium chloride. Set sequences of rate of decomposition involving potassium chloride as with its introduction in conjunction with returom, and with the introduction in ammoniated suspension before to stage of granulation. Depending on marks received fertilizer potassium in products is present in the form of singenita $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, KH_2PO_4 , double digidrofosphate or potassium ammonium sulfate, as well as potassium chloride when introducing it in excess. Due to formation of these compounds, compound fertilizers, obtained with the introduction of potassium chloride before the stage of granulation and applying methods of delamination in drum type, physical and agrochemical properties outperform similar brands of fertilizers obtained from other methods.

Key words: complex fertilizers, potassium chloride, phase composition, chemical transformations, granulating, drying, retour.

Введение. Основным направлением оптимизации ассортимента минеральных удобрений является увеличение объемов производства и применения комплексных удобрений. Так, доля простых фосфорных удобрений в России составляет всего 1,6% в общем объеме производства, а на европейском рынке предлагается свыше 200 марок комплексных удобрений.

С учетом требований основных потребителей – сельского хозяйства, а также мирового рынка минеральных удобрений, начиная с середины 80-х гг. фактически все комплексные удобрения выпускаются только в гранулированном виде.

Основными методами гранулирования комплексных удобрений являются: химическая грануляция; паровая грануляция; компактирование; балк-блендинг. Химическая грануляция,

как правило, включает стадию аммонизации промежуточных фосфорно- (азотно-кислых) суспензий перед подачей в гранулятор либо их непосредственную нейтрализацию в аммонизаторе-грануляторе. Химическая и паровая грануляция относятся к методам гранулирования путем окатывания, причем необходимая для этого пластичность материала создается за счет содержащейся в суспензии жидкой фазы либо путем дополнительного введения жидкой фазы с обратными стоками или в виде пара (паровая грануляция). В США наибольшее распространение получила система bulk-blending, предусматривающая смешение готовых гранулированных удобрений с последующим внесением тукосмесей на поля без перевозки на дальние расстояния. Для исключения эффекта сегрегации и получения гранул «три в одном» после

стадии смешения дополнительно вводятся стадии прессования и дробления. Этот принцип лежит в основе метода компактирования, предусматривающего компактирование предварительно измельченных однокомпонентных удобрений в прессах специальной конструкции с последующим дроблением, просеиванием и дополнительной обработкой. Один из наиболее известных европейских производителей установок компактирования – фирма Кёрперн (Германия). Практически все технологии получения полных комплексных удобрений предусматривают введение калийсодержащего компонента – хлорида калия на стадии гранулирования совместно с ретуром [1] или в аммонизированную суспензию перед ее подачей в гранулятор [2].

Как показал анализ литературы, а также технической документации предприятий, при описании качественного и минералогического составов продуктов указывается присутствие калия в составе хлорида калия [3]. В то же время наличие в гранулируемой смеси жидкой фазы (от 1,5 до 18% в зависимости от метода гранулирования), а также фосфатов аммония, сульфатов кальция и аммония, ряда других солей определяют вероятность протекания на стадии гранулирования и сушки взаимодействия между хлоридом калия, азот- и фосфорсодержащими компонентами. Не исключается протекание топочимических реакций. Необходимость наличия точной информации по минералогическому составу обусловлена также тем, что, согласно требованиям международного регламента REACH, для выхода на рынки стран ЕС необходимо точное указание всех идентификационных показателей, включая химический состав, молекулярную и структурную формулу одно- и многокомпонентных веществ (удобрений).

В связи с этим целью работы, результаты которой представлены в настоящей статье, явилось изучение химических превращений, протекающих на стадиях гранулирования и сушки при получении комплексных удобрений в присутствии хлорида калия.

Основная часть. Для проведения исследований были определены следующие базовые марки удобрений: 7:15:19; 10:15:15; 20:15:10;

16:12:20; 12:12:12; 13:13:13; 15:15:15. Выбор базовых марок обусловлен результатами анализа мирового рынка производителей фосфорсодержащих и комплексных удобрений, а также данными Института почвоведения и агрохимии НАН Беларуси о потребности сельского хозяйства Республики Беларусь в комплексных удобрениях. Химические процессы при введении хлорида калия на стадии гранулирования совместно с ретуром изучались на модельных смесях, полученных на основе индивидуальных солей реактивной квалификации. В качестве исходных веществ использовали дигидрофосфат кальция моногидрат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, хлорид калия KCl , карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч. д. а.».

Для получения указанных марок в качестве азотсодержащих компонентов, помимо аммиака и карбамида, предусмотрено использование сульфата аммония, образующегося в результате аммонизации серной кислоты. В качестве фосфорсодержащего компонента при введении хлорида калия в суспензию перед стадией гранулирования предусматривалось использование нерасфильтрованной фосфорно-кислой суспензии, образующейся на стадии разложения фосфатного сырья в экстракторе по технологии, разработанной с участием автора [4]. Корректировка состава отдельных марок осуществляется введением фосфогипса.

Рентгенографическое исследование проводили с использованием дифрактометра «D8 Advance» фирмы «Bruker» (США), ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре NEXUS в области $300\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. При расшифровке данных рентгенофазового анализа использовали базу данных [5], отнесение полос ИК-спектров проводили с использованием справочной литературы [6, 7].

Результаты исследований, представленные на рисунке и в табл. 1, 2, подтверждают протекание на стадии гранулирования и сушки конверсионных процессов с участием хлорида калия, а также существенное влияние способа введения KCl на химизм и фазовый состав образующихся продуктов.

Таблица 1

Фазовый состав комплексных удобрений, полученных при введении KCl на стадии гранулирования

Марка удобрения	Идентифицированные фазы
12:12:12	KCl ; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; NH_4Cl ; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; CaSO_4 ; $(\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
13:13:13	KCl ; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; NH_4Cl ; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
15:15:15	KCl ; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $(\text{K}, \text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; CaSO_4 ; $(\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Таблица 2

**Фазовый состав комплексных удобрений при введении KCl
перед стадией гранулирования в аммонизированную суспензию**

Марка удобрения	Идентифицированные фазы
7:15:19	$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$; NH_4Cl ; $(NH_4, K)H_2PO_4$
10:15:15	$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$; $NH_4H_2PO_4$; NH_4Cl ; $CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$; $(K, NH_4)_2SO_4$
15:15:15	$CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$; $CO(NH_2)_2$; $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$; $CaSO_4$; $(NH_4, K)H_2PO_4$; $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$
20:15:10	$CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$; $CO(NH_2)_2$; $CaSO_4$; $(NH_4, K)H_2PO_4$; $(K, NH_4)_2SO_4$; NH_4Cl
16:12:20	$CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$; $CO(NH_2)_2$; KH_2PO_4 ; $CaSO_4$; $(NH_4, K)H_2PO_4$; $(K, NH_4)_2SO_4$; KCl

Анализ фазового состава продуктов, полученных при введении хлорида калия совместно с ретуром непосредственно на стадии гранулирования, позволяет сделать вывод, что в этом случае разложение KCl протекает лишь частично (табл. 1). На это указывает наличие на рентгенограммах пиков высокой интенсивности, соответствующих KCl, а также сульфату и дигидрофосфату аммония. Очевидно, аналогичным будет фазовый состав комплексных удобрений, полученных методом компактирования, а также по балк-блендинг технологии.

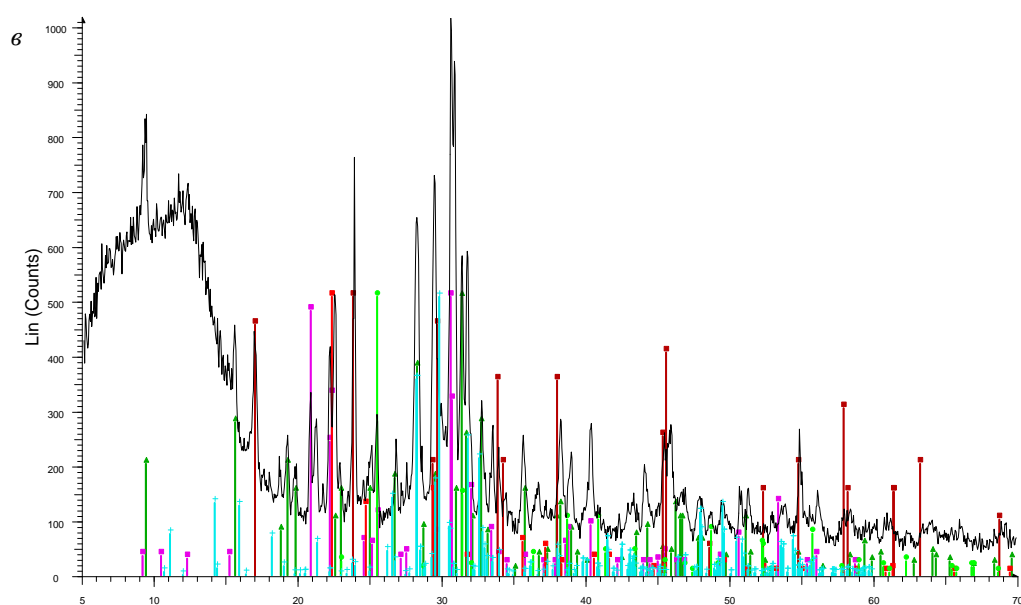
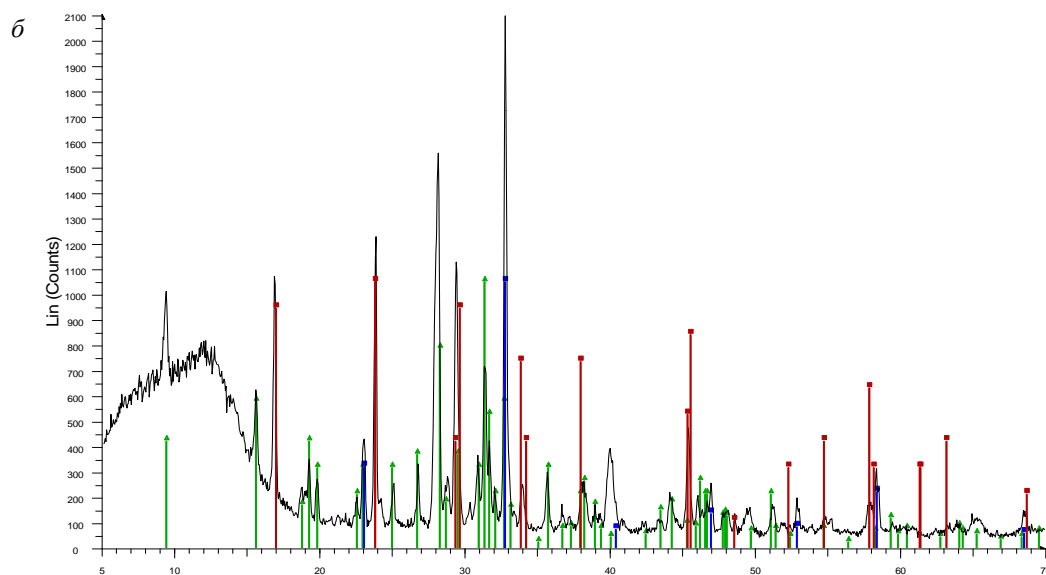
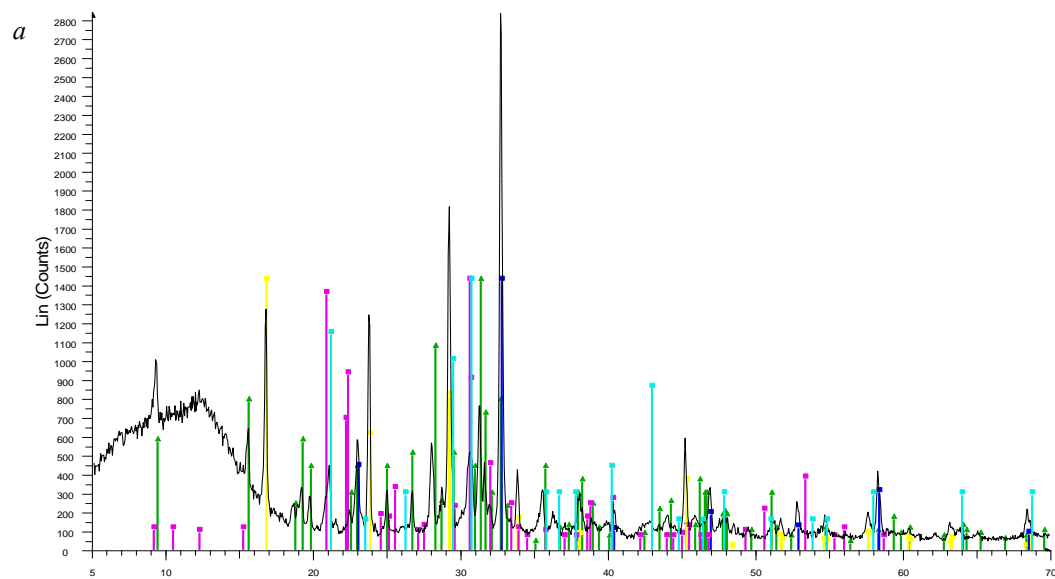
В то же время наличие в составе продуктов двойных солей сульфатов калия-аммония и дигидрофосфатов калия-аммония указывает на частичное протекание конверсии хлорида калия непосредственно в грануляторе. Появление пиков, характерных для гидрофосфата кальция, подтверждает предположение о протекании реакции между дигидрофосфатом аммония и сульфатом кальция. Последний частично может превращаться в гидроксилпатит.

Дополнительное образование гидрофосфата кальция и хлорида аммония будет происходить в результате превращения гипса в сингенит, а также конверсии хлорида калия. Образование гидрофосфата кальция и гидроксилпатита подтверждаются данными, приведенными в работе [8]. Таким образом, введение хлорида калия непосредственно на стадии гранулирования совместно с ретуром приводит к изменению химизма процесса и фазового состава продукта.

Результаты исследований и анализ фазового состава продуктов, полученных при введении хлорида калия в частично или полностью нейтрализованную суспензию перед стадией гранулирования и сушки, доказывают интенсивное протекание процессов между отдельными компонентами системы. В частности, обращает внимание отсутствие рефлексов, характерных для KCl (за исключением марки 16:12:20, содержащей избыточное количество хлорида калия по отношению к карбамиду), что позволяет сделать вывод о практически полной его конверсии.

Соли калия в продуктах представлены в виде сингенита $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, KH_2PO_4 , двойных дигидрофосфатов или сульфатов калия-аммония. Причем присутствие в марках удобрений 10:15:15, 15:15:15, 20:15:10 и 20:15:10 карбамида способствует ускорению процесса обменного разложения за счет связывания образующегося хлорида аммония в виде аддукта карбамида с хлоридом аммония и смещением равновесия в сторону продуктов реакции. Это подтверждается присутствием на рентгенограммах удобрений рефлексов, характерных для хлорида аммония или его соединения с карбамидом $CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$.

Как видно на рисунке, по центру рентгенограммы образцов удобрений марок 10:15:15, 7:15:19, 20:15:10 и 16:12:20 отличаются незначительно, тогда как рентгенограмма образца марки 15:15:15 существенно отличается. Взаимосвязь фазового состава и марки удобрения или, другими словами, зависимость химизма процесса конверсии от соотношения реагентов заключается в следующем. В удобрениях марок 7:15:19 и 10:15:15, в рецептуру которых входит серная кислота, присутствуют сингенит, хлорид аммония, дигидрофосфаты аммония и калия-аммония, а при высоком содержании серной кислоты – сульфаты калия-аммония, при этом сульфаты аммония и кальция не обнаруживаются. В удобрениях марок 20:15:10 и 16:12:20, в рецептуру которых входит карбамид и не входит серная кислота, присутствуют аддукт карбамида с хлоридом аммония, дигидрофосфаты аммония или калия-аммония, сульфаты кальция и калия-аммония, а при добавлении большого количества хлорида калия – дигидрофосфат калия. В то же время сингенит в этих образцах не обнаруживается. Вводимый в процесс карбамид и образующийся в процессе конверсии хлорида калия хлорид аммония в зависимости от условий проведения процесса, количества и соотношения исходных реагентов могут присутствовать в конечном продукте как индивидуально, так и в виде $CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$.



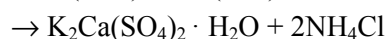
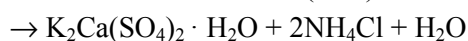
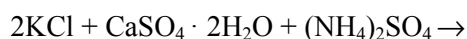
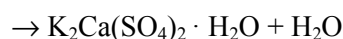
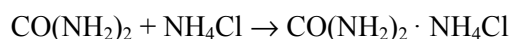
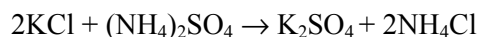
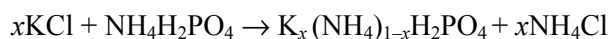
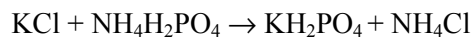
Рентгенограммы марок комплексных NPK удобрений:
a – 10:15:15; *б* – 7:15:19; *в* – 15:15:15

Удобрение марки 15:15:15 является промежуточным между указанными марками: для его получения используется и серная кислота, и карбамид. Фазовый состав этого удобрения наиболее сложен и представлен практически всеми упомянутыми соединениями: дигидрофосфатом и сульфатом калия-аммония, карбамидом и его аддуктом с хлоридом аммония, сингенитом и сульфатом кальция, возможно также присутствие гоергеита $\text{Ca}_5\text{K}_2(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – сульфата калия-кальция с более высоким, по сравнению с сингенимом, содержанием сульфата кальция. Следует отметить, что соединения $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KH_2PO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а также двойные соли разного состава $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{SO}_4$ характеризуются близкими межплоскостными расстояниями, и отличия на их рентгенограммах проявляются либо в положении рефлексов малой интенсивности, либо в различной интенсивности основных рефлексов. В особенности это относится к дигидрофосфатам аммония и калия-аммония. Поэтому не исключается присутствие в небольших количествах всех этих соединений. Есть и другие двойные соли, образование которых возможно в данных системах, имеющие близкие рентгенограммы или совпадающие основные межплоскостные расстояния, и поэтому трудно поддающиеся идентификации.

Таким образом, удобрения марок 7:15:19; 10:15:15; 20:15:10; 16:12:20, 15:15:15, полученные при введении хлорида калия перед стадией грануляции в частично либо полностью нейтрализованную фосфорно-кислую суспензию, можно разделить по фазовому составу на два вида. Удобрения, в которых азот присутствует главным образом в аммонийной форме, содержат калий преимущественно в виде сульфата калия-кальция – сингениита. В удобрениях, содержащих большее количество азота в амидной форме, калий присутствует в виде дигидрофосфатов и сульфатов, кроме того, в состав этих удобрений входит сульфат кальция. Фосфор во всех марках удобрений представлен дигидрофосфатами аммония, калия и их двойными солями. Удобрения марок 12:12:12, 13:13:13, 15:15:15, полученных при введении хлорида калия непосредственно на стадии гранулирования совместно с ретуром, содержат калий главным образом в виде хлорида калия. Частичное протекание процесса конверсии на стадии гранулирования и сушки приводит к образованию некоторого количества двойных солей сульфатов калия-аммония и дигидрофосфатов калия-аммония.

По результатам исследования можно сделать вывод, что при получении комплексных НРК удобрений на основе карбамидсодержа-

щей аммонизированной фосфорно-кислой суспензии и введении хлорида калия перед стадией гранулирования с последующей сушкой образующихся суспензий протекают следующие химические реакции:



Заключение. Химизм процесса получения комплексных удобрений при введении хлорида калия перед стадией гранулирования в частично или полностью аммонизированные фосфорно-кислые суспензии и фазовый состав образующихся продуктов существенно отличается от состава тукосмесей, смешанных комплексных удобрений, полученных методом компактирования, а также по bulk-blending технологии. Вследствие этого сложносмешанные комплексные удобрения, полученные с введением хлорида калия перед стадией гранулирования и применением методов окатывания в аппаратах барабанного типа по своим физическим и агрохимическим свойствам превосходят аналогичные марки удобрений. Так, прочность гранул составляет 2,5–2,8 МПа, скорость поглощения влаги не превышает 0,37 ммоль $\text{H}_2\text{O}/(\text{г} \cdot \text{час})$, т. е. удобрение практически не будет слеживаться при хранении. Поскольку растворимость в воде сингениита невелика (0,25 г/100 г H_2O), содержащие его удобрения будут обладать свойствами медленно действующих по калию. Полученные гранулы характеризуются однородным составом, без видимых вкраплений хлорида калия. Улучшение физических свойств, вероятно, обусловлено присутствием в исследуемой системе сульфата кальция, а также образованием двойных солей, содержащих сульфат кальция и способствующих формированию на поверхности твердой фазы (гранул) плотной пленки мелких кристаллов сульфатов кальция, которая препятствует выходу на поверхность гранул карбамида и хлорида аммония, в наибольшей степени способствующих возрастанию гигроскопичности и слеживаемости комплексных удобрений.

Литература

1. Кононов А. В., Стерлин В. Н., Евдокимова Л. И. Основы технологии комплексных удобрений. М.: Химия, 1988. 320 с.
2. Малоотходная технология получения новых видов серосодержащих комплексных NPKS удобрений / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ, Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2007. Вып. XV. С. 3–8.
3. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С. А. Эвенчика, А. А. Бродского. М.: Химия, 1987. 464 с.
4. Способ получения гранулированного сложного удобрения: пат. 11661 Респ. Беларусь, МКИ7 С 05В 1/00 / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, В. Е. Первинкин, А. А. Людков, Н. Н. Сеген, А. М. Козлова (РБ), В. Г. Казак, Н. М. Бризицкая, И. Г. Гришаев, А. С. Малявин (РФ). № а 20061142; заявл. 16.11.06; опубл. 30.06.2008 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2008. № 3. С. 99.
5. JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.
6. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии / И. М. Жарский [и др.]. Минск: Фонд фундамент. исслед., 1996. 386 с.
7. Lehr J. R. Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds. Chem. Eng. Bull, 1967. No. 6. P. 37.
8. Разработать и освоить в опытно-промышленных условиях технологию получения новых марок комплексных удобрений на Гомельском химическом заводе: отчет о НИР (заключ.) / Белорус. гос. технол. ун-т; рук. темы Н. И. Воробьев. Минск, 1998. 35 с. № ГР 19973189.

References

1. Kononov A. V., Sterlin V. N., Yevdokimova L. I. *Osnovy tekhnologii kompleksnykh udobreniy* [The basic technology of complex fertilizers]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 320 p.
2. Dormeshkin O. B., Vorobyov N. I., Cherches G. H., Gavrilyuk A. N. Low-technology for producing new types of sulfur-containing complex NPKS fertilizers. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2007, issue XV, pp. 3–8 (In Russian).
3. Evenchik S. A., Brodskiy A. A. *Tekhnologiya fosfornykh i kompleksnykh udobreniy* [Technology of phosphoric and complex fertilizers]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 464 p.
4. Dormeshkin O. B., Vorobyov N. I., Pervinkin V. Ye., Lyudkov A. A., Segen N. N., Kozlova A. M. (BY), Kazak V. G., Brizitskaya N. M., Grishaev I. G., Malyavin A. S. (RF). *Sposob polucheniya granulirovannogo slozhnogo udobreniya* [Way of getting of granulated complex fertilizers]. Patent BY, no. 11661, 2008.
5. JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.
6. Zharskiy I. M., Vorobyov N. I., Mel'nikova R. J. *Svoystva i metody identifikatsii veshchestv v neorganicheskoy khimii* [The properties and methods of the identification of substances in inorganic technology]. Minsk, Fond fundament. issled. Publ., 1996. 386 p.
7. Lehr J. R. Crystallographic properties of fertilizer compounds. *Chem. Eng. Bull.*, 1967. no. 6, p. 37.
8. *Razrabotat' i osvoit' v opytno-promyshlennykh usloviyakh tekhnologiyu polucheniya novykh marok kompleksnykh udobreniy na Gomel'skom khimicheskoy zavode* [Develop and master in experimental-industrial conditions of acquiring new technology marks of complex fertilizers in Gomel chemical plant]: research report (final.). Minsk, 1998. 35 p. No. SR. 19973189.

Информация об авторах

Дормешкин Олег Борисович – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и общей химической технологии, проректор по научной работе. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Dormeshkin@yandex.ru

Information about the authors

Dormeshkin Oleg Borisovich – DSc (Engineering), Assistant Professor, Head of the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology, Vice-Rector for research. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Dormeshkin@yandex.ru

Поступила 29.02.2016

УДК 661.824 + 661.846

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

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО УДОБРЕНИЯ – СУЛЬФАТА МАГНИЯ ИЗ ДОЛОМИТА

Установлена возможность получения сульфата магния с использованием в качестве сырья доломита месторождения Руба (Республика Беларусь) путем его разложения серной кислотой с последующей фильтрацией образующейся суспензии, кристаллизацией сульфата магния из фильтрата, отделением и сушкой продукта.

Выполнены технологические расчеты и разработана технологическая схема производства семиводного сульфата магния. Проведены опытно-промышленные испытания, результаты которых, а также установленные оптимальные технологические параметры хорошо коррелируются с данными лабораторных исследований. Доказана осуществимость циклического процесса, по которому маточный раствор после отделения продукта и промывной фильтрат после промывки осадка полностью возвращаются на стадию разложения в качестве раствора разбавления. Результаты испытаний подтвердили возможность реализации разработанной технологии и получения продукта, удовлетворяющего требованиям нормативной документации.

Проведены агрохимические испытания опытной партии сульфата магния, которые показали, что питательные растворы, используемые в системах капиллярного полива, на фоне применения полных доз NPK удобрений оказывают положительное действие как на увеличение урожайности плодов, так и качество продукции. При этом отрицательного влияния на работу капиллярной системы не выявлено.

Разработанная безупрочная технология получения сульфата магния из доломита обеспечивает получение продукта высокого качества с более низкой стоимостью по сравнению с импортными аналогами.

Ключевые слова: сульфат магния, магнийсодержащие удобрения, тепличное хозяйство, капельный полив, доломит, серная кислота, технология, производство.

O. B. Dormeshkin, A. N. Hauryliuk, N. I. Varabyou, G. Kh. Chermes
Belarusian State Technological University

WATER-SOLUBLE FERTILIZER – MAGNESIUM SULFATE OBTAINING FROM DOLOMITE

The possibility of magnesium sulfate obtaining using dolomite deposit Ruba (Republic of Belarus) as a raw material by means of sulfuric acid decomposition of dolomite which followed by filtration of obtained suspension, magnesium sulfate crystallization from the filtrate, isolation and drying of the product is established.

Technological calculations, developed a technological scheme of production of magnesium sulfate heptahydrate are implemented. A pilot tests of process are conducted. The results and optimal process parameters of which are correlated with laboratory data. The possibility of the cyclic process, in which the solution after the separation of the product and filtrate after the washing of the gypsum is completely return to the stage of acid decomposition as a diluting solution are proved. The results confirmed the feasibility of the technology and produce a product that meets the requirements of normative documents.

Agrochemical testing of an experimental batch of magnesium sulfate are conducted, which showed that the nutrient solutions used in capillary irrigation systems during treatment with full doses of NPK fertilizers have a positive effect both on the increase in the yield of fruit, and product quality. The negative impact on the work of the capillary system is not revealed.

Technology without evaporation for production of magnesium sulfate from dolomite gives high-quality product with a lower cost compared to foreign analogs.

Key words: magnesium sulfate, magnesium-containing fertilizers, greenhouses, drip irrigation, dolomite, sulfuric acid, technology, production.

Введение. Потребление магния и магниесодержащих соединений является неотъемлемой частью современного химического производства. В настоящее время в Республике Бела-

русь нет своего производства сульфата магния и все потребители должны закупать его за рубежом. Поэтому, располагая на территории республики собственным магниесодержащим ис-

точником сырья (доломит в Витебской области), а также мощностями по производству серной кислоты, наиболее перспективным и экономически целесообразным направлением обеспечения потребностей сельского и тепличных хозяйств Республики Беларусь в магнийсодержащих удобрениях является организация производства водорастворимого семиводного сульфата магния на ОАО «Гомельский химический завод».

Основными производителями сульфата магния в настоящее время выступают Россия, Китай, Турция. В России выпускается сульфат магния на основе магнезита по техническим условиям «ТУ 2141-016-32496445-00 Магний сернокислый 7-водный», разработанным ОАО «Буйский химический завод» и зарегистрированным в Республике Беларусь. По требованиям этих технических условий массовая доля $MgSO_4$ в продукте должна быть не менее 48,3%. Нормируется также содержание примесей, включающих соединения Na, Cl, Fe, Mn, нерастворимого остатка. Теоретическое содержание $MgSO_4$ в $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ составляет 48,8%. Это указывает на то, что в продукте $MgSO_4 \cdot nH_2O$, удовлетворяющем требованиям ТУ, допускается присутствие кристаллогидратов сульфата магния с n менее 7.

По результатам проведенного нами исследования [1–3] процесс получения сульфата магния на основе доломита включает следующие стадии:

- разложение доломита серной кислотой;
- фильтрация образующейся суспензии и промывка осадка с получением раствора сульфата магния (основного фильтрата), осадка гипса и промывного фильтрата;
- кристаллизация $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ из основного фильтрата и отделение кристаллов от маточного раствора;
- сушка продукта;
- возврат маточного раствора и промывного фильтрата на стадию разложения доломита в качестве раствора разбавления.

При исследовании условий проведения процесса установлено, что содержание воды в кристаллогидрате сульфата магния зависит от pH основного фильтрата: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ кристаллизуется из растворов с pH 4–5, при значениях pH менее 3 в продукте присутствует также $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, возможно, $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ и примесь серной кислоты. Продукт, представляющий собой смесь кристаллогидратов, будет удовлетворять требованиям технических условий и может быть получен при стехиометрической норме расхода серной кислоты. Для получения продукта, состав которого соответствует семиводному сульфату магния, серная кислота на стадии разложения должна использоваться

практически полностью. Это, как показали исследования, достигается в том случае, когда при длительности разложения около 3 ч норма расхода серной кислоты составляет 85–90% от стехиометрической.

Оптимальная концентрация сульфата магния в жидкой фазе суспензии, образующейся на стадии разложения, обусловлена последующими процессами фильтрации суспензии и кристаллизации продукта и составляет 30%.

Маточный раствор после отделения продукта, содержащий 20–25% $MgSO_4$, и промывной фильтрат после промывки осадка гипса, содержащий 20–30% $MgSO_4$, направляются на стадию разложения доломита в составе раствора разбавления.

Температура, при которой осуществляются все стадии процесса, обусловлена свойствами сульфата магния и его кристаллогидратов: растворимостью [4] и дегидратацией [5].

Установленные оптимальные технологические параметры обеспечивают цикличность процесса и получение водорастворимого семиводного сульфата магния по безударочной технологии. Продукт предназначен для использования главным образом в качестве бесхлорного водорастворимого удобрения в тепличном овощеводстве.

Целью данного этапа работы явилось исследование процесса получения сульфата магния в опытно-промышленных условиях, разработка технологической схемы и расчета технологических балансов, требуемых для организации производства $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ на ОАО «Гомельский химический завод».

Основная часть. Сырьем для производства сульфата магния является доломитовая (известняковая) мука, выпускаемая по ГОСТ 14050–93 ОАО «Доломит» на базе доломита месторождения Руба (Республика Беларусь).

В ходе проведения лабораторных исследований наблюдались явления, которые могут вызвать осложнения при промышленной реализации процесса: интенсивное пенообразование на стадии разложения и проросок темного осадка в фильтрат на стадии фильтрации суспензии с использованием промышленной фильтровальной ткани ВФ-21.

Для предотвращения отрицательных последствий пенообразования исследована возможность применения пеногасителя NovoFoam 11X072. При этом установлено, что добавка пеногасителя перед смешением реагентов с расходом 5 кг/т доломита в виде 1%-ного водного раствора практически полностью предотвращает пенообразование.

Исследования используемых образцов доломитовой муки показали, что в их состав входят

не растворимые в кислотах мелкодисперсные примеси с размером частиц 0,3–20,0 мкм, содержание которых составляло от 2,7 до 13% [1]. Именно этот нерастворимый остаток оказывает негативное влияние на процесс фильтрации суспензии. Даже в случае небольшого содержания нерастворимого остатка в доломите примеси будут накапливаться в растворе разбавления по мере его циркуляции и приводить к загрязнению продукта. Кроме того, с содержанием нерастворимого остатка в исходном доломите отчасти связано свойство отфильтрованного осадка гипса удерживать значительное количество основного фильтрата.

С целью оптимизации процесса фильтрации и исключения проскока осадка в фильтрат исследована возможность применения анионного флокулянта Praestol 2515. Флокулянт вводили в суспензию перед стадией основной фильтрации в виде 0,5%-ного раствора в 20%-ном растворе сульфата магния. Норму расхода флокулянта варьировали в пределах от 0,25 до 1,0 г/кг доломита. Пеногаситель в этом случае не добавляли.

При введении флокулянта в суспензию наблюдалось образование флокул и отделение их от жидкой фазы. Визуально размер флокул уменьшался с уменьшением расхода флокулянта. Фильтрация сфлокулированной суспензии протекала с высокой скоростью (табл. 1) и без проскока осадка в фильтрат. Поры фильтровальной ткани не забивались мелкой фракцией темного осадка, и регенерации ткани для повторного использования не требовалось.

Таблица 1
Влияние модифицирующих добавок на процесс фильтрации

Условия получения осадка	Без модифицирующих добавок	С добавкой пеногасителя	С добавкой флокулянта с нормой расхода, г/кг доломита		
			0,25	0,50	1,00
Скорость фильтрации, м ³ /(ч·м ²)	0,94	6,16	4,98	8,23	8,47

Пеногаситель, используемый на стадии разложения, оказывает положительное влияние и на свойства осадка. Фильтрация суспензии с добавкой пеногасителя протекала с высокой скоростью, мелкая фракция темного цвета не проходила через поры фильтрующей ткани, а оставалась в объеме осадка.

Полученные осадки исследованы методами дисперсного анализа с использованием лазерного микроанализатора размеров частиц «ANALYSETTE 22 NanoTec plus» фирмы FRITSCH

GmbH и электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM – 5610LV.

Ранее было установлено [1], что осадки, образующиеся при сернокислотном разложении различных образцов доломита, являются полидисперсными и включают частицы с размерами от (0,1–0,3) до (300–450) мкм, причем доля частиц с размером менее 5 мкм может составлять 7,5–30%. При исследовании осадков, полученных при разложении доломита с введением модифицирующих добавок, установлено, что при добавлении флокулянта или пеногасителя фракционный состав частиц сужается (табл. 2, рис. 1). Мелкие фракции частиц практически исчезают, и размер частиц основной фракции в присутствии флокулянта с расходом 0,25 г/кг доломита находится в интервале 5–30 мкм, в присутствии пеногасителя – 50–200 мкм. При использовании флокулянта с расходом 0,5 и 1 г/кг доломита в осадке присутствуют частицы с размерами более 600 мкм. Оптимальная доза флокулянта составляет 0,5 г/кг доломита.

Таблица 2
Распределение по размерам частиц осадков, полученных при сернокислотном разложении доломита с использованием модифицирующих добавок

Размер частиц, мкм	Содержание частиц, %, в осадках, полученных при добавлении	
	флокулянта (0,25 г/кг доломита)	пеногасителя
≤1	0	0,9
1–5	0,2	0,3
5–10	42,8	0,4
10–50	57,0	6,1
50–100	0	64,4
100–200	0	27,9

При интерпретации результатов исследования дисперсности следует иметь в виду, что в использованном методе не учитывается фактор формы частиц, результат зависит от их пространственной ориентации относительно источника излучения и, кроме того, при склонности частиц к слипанию определяется размер образовавшихся агломератов. Вследствие этого при исследовании осадков, включающих пластинчатые или игольчатые кристаллы гипса и нерастворимые примеси из доломита, метод может быть использован для сравнительного анализа размеров частиц, полученных в различных условиях.

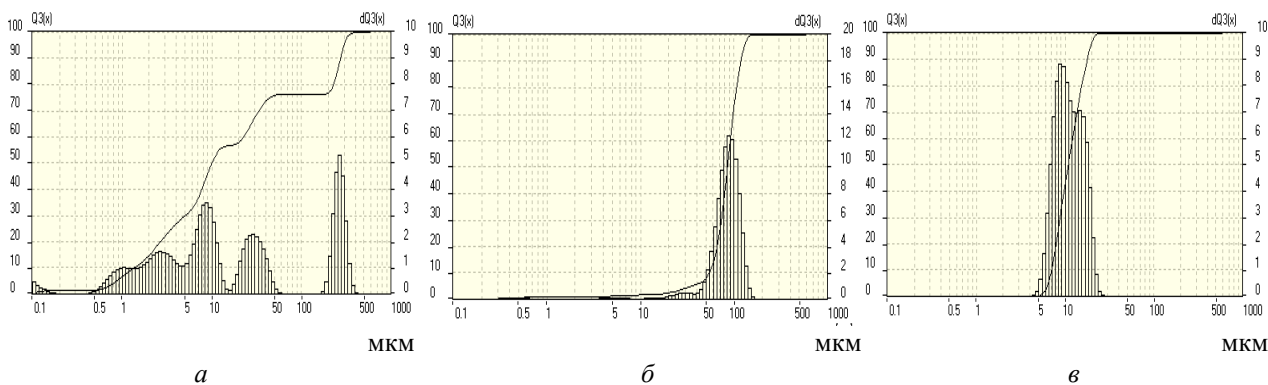


Рис. 1. Гистограммы распределения размера частиц осадков, полученных при разложении доломита серной кислотой:
 а – без добавок; б – с добавкой пеногасителя;
 в – с добавкой флокулянта (0,25 г/кг доломита)

По данным метода электронной микроскопии, который демонстрирует более наглядное представление о форме и размерах частиц, в осадке, полученном при использовании флокулянта с расходом 1 г/кг доломита, присутствуют более крупные частицы, чем в осадках, полученных с добавкой пеногасителя и без добавок (рис. 2).

Таким образом, комплексное введение флокулянта и пеногасителя обеспечивает существенную интенсификацию процесса фильтрации и исключение проскока мелкодисперсных фракций осадка в фильтрат.

На основании проведенных исследований предложена технология производства семяночного сульфата магния. Выполнен расчет материального баланса процесса получения $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, расчет и подбор технологического оборудования, разработана технологическая схема производства.

Для расчета материального баланса использованы следующие исходные данные:

- состав доломита, %: MgO – 20,8; CaO – 29,2; Fe_2O_3 – 0,3; Al_2O_3 – 0,4; H_2O – 0,4; н. о. – 3,0;
- концентрация серной кислоты – 92,5%;
- норма расхода серной кислоты – 90%;

- коэффициент разложения доломита – 90%;
- коэффициент использования серной кислоты – 100%;
- содержание $MgSO_4$ в жидкой фазе суспензии после разложения – 30%;
- содержание основного фильтрата в осадке гипса после фильтрации – 53%;
- содержание воды в промытом осадке гипса – 40%;
- содержание $MgSO_4$ в маточном растворе после кристаллизации – 25%;
- содержание маточного раствора во влажном продукте после центрифугирования – 6,7%.

Поскольку процесс является циклическим, то массу раствора разбавления и расход воды на промывку осадка рассчитывали исходя из материального баланса при условии полного возврата маточного раствора и промывного фильтрата на стадию разложения доломита.

Схема материальных потоков на 1 т $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в циклическом процессе представлена на рис. 3.

Процесс получения сульфата магния осуществляется в непрерывном режиме. Для реализации технологии может быть использовано стандартное оборудование.

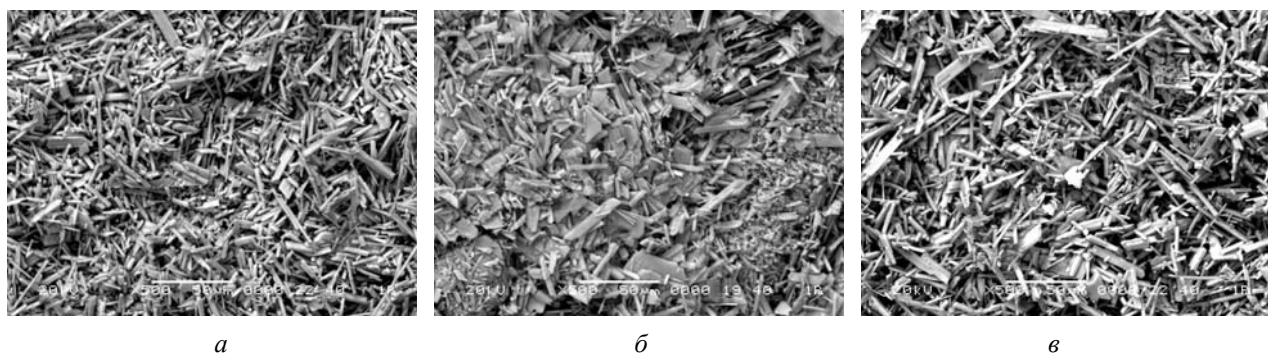


Рис. 2. Микрофотографии (×500) осадков, полученных при разложении доломита серной кислотой:
 а – с добавкой пеногасителя; б – с добавкой флокулянта (1 г/кг доломита); в – без добавок

Рис. 3. Схема материальных потоков получения сульфата магния на 1 т $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

При производстве сульфата магния по разработанной технологии твердым отходом является гипс, содержащий 30–40% влаги, который может быть использован в промышленности строительных материалов [6]. В зависимости от условий проведения процесса осадок может содержать некоторое количество неразложившегося доломита, что, очевидно, не будет создавать препятствий для использования такого гипса в качестве вяжущего.

Для установления возможности осуществления процесса получения сульфата магния по безударочной технологии в производственных условиях и отработки отдельных технологических стадий в цехе сульфата натрия ОАО «Гомельский химический завод» была смонтирована опытно-промышленная установка, схема которой представлена на рис. 4. В качестве исходных компонентов использовали муку известняковую (доломитовую) ГОСТ 14050–93 марки А производства ОАО «Доломит» и серную кислоту контактную техническую первого сорта ГОСТ 2184–77 собственного производства.

Для отработки технологического режима получения сульфата магния из доломита разработана программа испытаний, предусматривающая проведение двух серий экспериментов. В первой серии в качестве раствора разбавления использовался модельный раствор сульфата магния с массовой долей 25%, полученный путем растворения семиводного сульфата маг-

ния в воде. Норма расхода серной кислоты составляла 78–85% от стехиометрии. Во второй серии экспериментов в качестве раствора разбавления использовался маточный раствор сульфата магния с массовой долей 25%, образующийся на стадии кристаллизации в первой серии экспериментов, и промывные воды, образующиеся при промывке гипса на нутч-филт্রে (поз. 6); норма расхода серной кислоты – стехиометрическая. Кроме того, были проведены эксперименты с использованием добавок пеногасителя NovoFoam и флокулянта Praestol.

Процесс получения сульфата магния включает следующие стадии и осуществляется с использованием следующих технологических параметров:

- приготовление раствора сульфата магния с массовой долей 25% путем растворения $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в воде при температуре 70–80°C для первой серии экспериментов;
- приготовление суспензии доломита в растворе сульфата магния в реакторе с добавлением необходимого количества воды;
- разложение доломита серной кислотой в реакторе при температуре 70–80°C с получением раствора сульфата магния с массовой долей 30%;
- отделение осадка гипса, путем горячего фильтрования суспензии на нутч-филт্রে (поз. 6) при температуре не менее 60°C и трехкратную промывку осадка горячей водой с температурой не менее 60°C;

– охлаждение раствора сульфата магния до 20–25°C в реакторе-кристаллизаторе (поз. 9) и кристаллизация;

– отделение кристаллического сульфата магния путем фильтрации на нутч-филт্রে (поз. 10);

– сушка на воздухе;

– рециркуляция маточного раствора и промывных вод для проведения второй серии экспериментов.

В ходе проведения опытно-промышленных испытаний была наработана партия продукта общей массой более 5 т и уточнены отдельные технологические параметры процесса получения сульфата магния. При использовании для фильтрации суспензии ткани ВФ-21 фильтрат получался мутным, однако при введении пеногасителя и флокулянта отделение осадка проходило более эффективно. Основные технологические показатели процесса составляли: коэффициент разложения 80,0–96,9% при различ-

ной норме расхода кислоты, коэффициент отмывки осадка гипса 97,0–98,4%; pH фильтрата 2,5–4,0.

Согласно результатам обследования, проведенного специалистами центральной заводской лаборатории ОАО «Гомельский химический завод», по своим физико-химическим показателям наработанная партия кристаллического сульфата магния полностью соответствует как разработанному для опытной партии техническим условиям ТУ 400069905.043–2012, так и действующим техническим условиям ТУ 2141–016–32496445–00 (табл. 3).

Результаты опытно-промышленных испытаний коррелируются с данными лабораторных исследований и подтверждают возможность промышленной реализации разработанного способа получения водорастворимого бесхлорного удобрения – сульфата магния по безупрочной технологии на основе республиканской сырьевой базы.

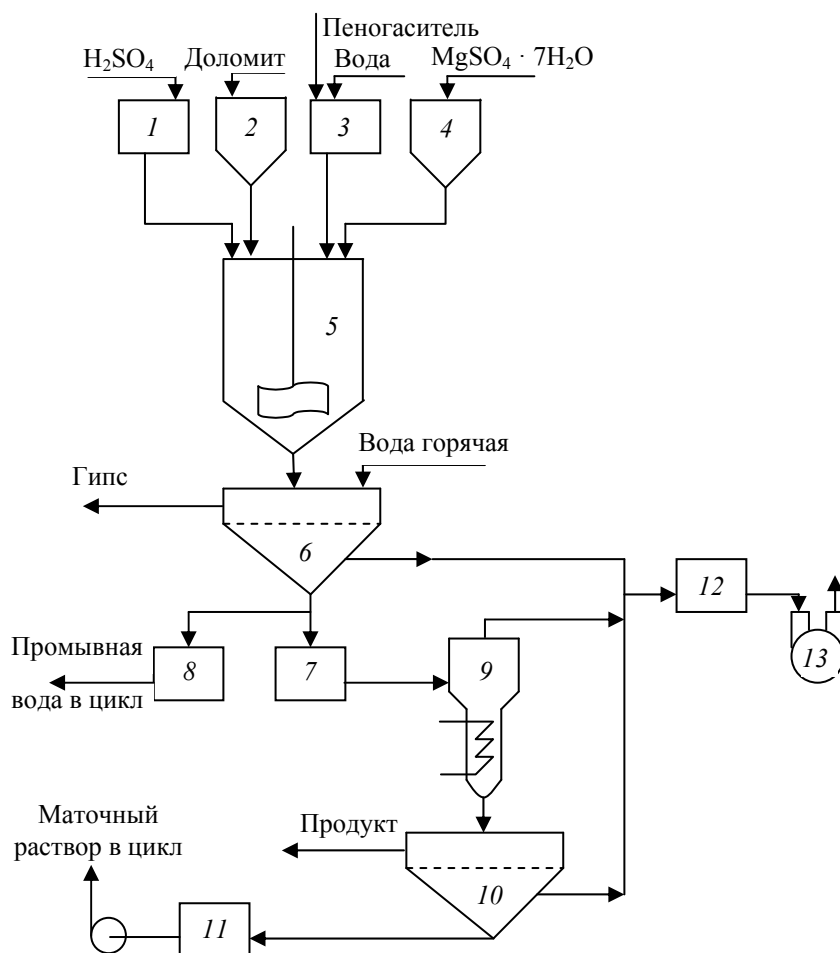


Рис. 4. Схема опытной установки по получению сульфата магния:

- 1 – расходный бак серной кислоты; 2 – бункер доломита;
- 3 – расходный бак воды (промывных вод); 4 – бункер сульфата магния;
- 5 – реактор; 6, 10 – нутч-филтър; 7 – сборник основного фильтрата;
- 8 – сборник промывных вод; 9 – кристаллизатор;
- 11 – сборник маточного раствора; 12 – ресивер; 13 – вакуум-насос

Таблица 3

Сравнительная характеристика опытной партии сульфата магния

Наименование показателей	ТУ 2141–016–32496445–00	ТУ 400069905.043–2012	Опытная партия
Внешний вид	Кристаллический порошок	Кристаллический порошок белого цвета	Кристаллический порошок белого цвета
Массовая доля сульфата магния (MgSO ₄), %	Не менее 48,3	Не менее 48,3	48,3
Массовая доля остатка, не растворимого в воде, %	Не более 0,4	Не более 0,4	0,0086
Массовая доля железа (Fe), %	Не более 0,01	Не нормируется	0,0075
Массовая доля хлоридов (Cl), %	Не более 0,2	Не нормируется	0,0013
Массовая доля натрия в пересчете на оксид натрия (Na ₂ O), %	Не более 0,1	Не нормируется	0,018
Массовая доля марганца (Mn), %	Не более 0,01	Не нормируется	0,01
Массовая доля оксида кальция (CaO), %	Не нормируется	Не нормируется	0,069
pH 1%-ного раствора	Не нормируется	Не нормируется	3,44

Для получения заключения о возможности использования полученного по разработанной технологии сульфата магния в качестве удобрения были проведены его агрохимические испытания.

Исследования проводились на опытном поле в условиях открытого грунта, а также в пленочных теплицах ангарного типа РУП «Институт овощеводства». Для основного внесения применялись следующие минеральные удобрения: карбамид, суперфосфат аммонизированный, калий хлористый, комплексное удобрение с содержанием азота, фосфора и калия соответственно 13:12:19. В качестве эталона применяли раствор сульфата магния с массовой долей 10%. В качестве объектов исследований использовали сорта овощных культур, включенные в «Государственный реестр сортов и древесно-кустарниковых пород Республики Беларусь»: томат – Вежа, огурец – Верасень. Исследование биохимических характеристик продукции овощных культур выполнены в аналитической лаборатории РУП «Институт овощеводства».

Результаты исследования агрохимических свойств опытной партии сульфата магния показали:

– при выращивании рассады огурца и томата: количество листьев и диаметр стебля увеличились, высота рассады огурца была на уровне эталона, высота рассады и масса надземного корня томата увеличилась, длина корней и их масса незначительно снизились; внесение сульфата магния при заправке субстрата под рассаду обеспечило дополнительный выход стандартной рассады огурца и томата соответственно 32 и 21 тыс. шт. с 1 га теплицы, при-

быль от его применения составила по огурцу и томату соответственно 2,8 и 1,6 млн руб.;

– при анализе показателей продукции огурца в открытом грунте и томата в защищенном грунте: урожайность плодов огурца увеличилась на 9% по сравнению с эталоном и на 19% относительно контрольного варианта, урожайность плодов томата увеличилась на 7% по сравнению с эталоном и на 14% относительно контрольного варианта; уровень товарности плодов томата на контрольном варианте составлял 88%, а для испытуемого образца увеличивался до 91–92%; биохимические показатели продукции огурца по сравнению с эталоном немного повысились, качество плодов томата не снизилось и находилось на уровне эталона;

– масса полученной дополнительной продукции при внесении 1 кг опытной партии сульфата магния составила: томата – 732 кг, огурца – 655 кг; прибыль – 5 млн 200 тыс. руб. с гектара для томата и 4 млн 360 тыс. руб. с 1 га для огурца.

Результаты агрохимических испытаний опытной партии сульфата магния, полученного по разработанной технологии, подтвердили его положительное действие как на увеличение урожайности плодов, так и на качество продукции.

Заключение. В результате выполненного комплекса исследований и проведенных технологических работ разработана технология получения сульфата магния на основе доломита месторождения Руба (Республика Беларусь). Процесс является циклическим и осуществляется в непрерывном режиме путем разложения

доломита серной кислотой с последующей фильтрацией образующейся суспензии, кристаллизацией и выделением продукта из полученного фильтра. Цикличность процесса обеспечивается возвратом маточного раствора после отделения продукта и промывного фильтра после промывки осадка гипса на стадию разложения доломита.

Отработан режим введения на стадии разложения доломита и перед фильтрацией образующейся суспензии добавок пеногасителя и флоку-

лянта, устраняющий пенообразование и улучшающий показатели фильтрации суспензии.

Результаты опытно-промышленных испытаний подтвердили возможность промышленной реализации разработанной технологии. Качество получаемого сульфата магния соответствует требованиям технических условий и по основным показателям не уступает зарубежным аналогам.

Выпущенная опытная партия сульфата магния успешно прошла агрохимические испытания.

Литература

1. Гаврилюк А. Н. Получение простых и комплексных магнийсодержащих удобрений с использованием республиканской сырьевой базы: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Минск, 2015. 30 с.

2. Получение сульфата магния на основе доломита / О. Б. Дормешкин [и др.] // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-практ. конф. Ч. 1. Минск, 22–23 ноября 2012 г. С. 126–129.

3. Способ получения сульфата магния: пат. 18888 Респ. Беларусь; МПК С 01F 5/40 / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, А. Н. Гаврилюк, Г. Х. Черчес, В. Е. Первинкин, А. А. Людков, И. Е. Подшивалова, Г. М. Бойко, Д. В. Черняков; заявители УО «Белорусский государственный технологический университет», ОАО «Гомельский химический завод». №а 20121312; заявл. 18.09.2012; зарегистр. 25.09.2014 // Нац. центр интеллектуал. собственности. 2014.

4. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Справочник по растворимости: в 3 т. Т. 1, кн. 1. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 960 с.

5. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии / И. М. Жарский [и др.]. Минск: Фонд фундамент. исслед., 1996. 372 с.

6. Кузьменков Д. М., Сакович А. А., Беланович О. В. Технология получения полиминерального гипсового вяжущего из доломита и серной кислоты // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-практ. конф. Ч. 1. Минск, 22–23 ноября 2012 г. С. 19–24.

References

1. Hauryliuk A. N. *Poluchenie prostykh i kompleksnykh magniysoderzhashchikh udobreniy s ispol'zovaniem respublikanskoy syr'yevoy bazy: Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [The receiving of simple and complex magnesium containing compound fertilizers using republican source of raw materials. Abstract of thesis cand. of leg. sci.]. Minsk, 2015. 30 p.

2. Dormeshkin O. B., Varabyou N. I., Cherches G. Kh., Hauryliuk A. N. [Production of magnesium sulfate on the basis of dolomite]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii («Noveyshie dostizheniya v oblasti importozameshcheniya v khimicheskoy promyshlennosti i proizvodstve stroitel'nykh materialov»)* [Materials of the International Scientific and Practical Conference (“The latest achievements in the field of import substitution in the chemical industry and production of construction materials”)]. Minsk, 2012, pp. 126–129 (In Russian).

3. Dormeshkin O. B., Varabyou N. I., Hauryliuk A. N., Cherches G. Kh., Pervinkin V. Ye., Lyudkov A. A., Podshivalova I. Ye., Boyko G. M., Chernyakov D. V. *Sposob polucheniya sul'fata magniya* [A method of producing magnesium sulfate]. Patent BY, no. 18888, 2014.

4. Kogan V. B., Fridman V. M., Kafarov V. V. *Spravochnik po rastvorimosti: v 3 tomakh. Tom 1, kn. 1* [Solubility reference. Vol. 1, b. 1]. Moscow; Leningrad, AN SSSR Publ., 1961. 960 p.

5. Zharskiy I. M., Barannikova T. T., Vorob'ev N. I., Malashonok I. Ye., Mel'nikova R. Ya. *Svoystva i metody identifikatsii veshchestv v neorganicheskoy tekhnologii* [Properties and methods of identifying substances in inorganic technology]. Minsk, Fond fund. issled. Publ., 1996. 372 p.

6. Kuz'menkov D. M., Sakovich A. A., Belanovich O. V. [The technology for producing a mineral gypsum binder of dolomite and sulfuric acid]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii («Noveyshie dostizheniya v oblasti importozameshcheniya v khimicheskoy promyshlennosti i proizvodstve stroitel'nykh materialov»)* [Materials of the International Scientific and Practical Conference (“The latest achievements in the field of import substitution in the chemical industry and production of construction materials”)]. Minsk, 2012, pp. 19–24 (In Russian).

Информация об авторах

Дормешкин Олег Борисович – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и общей химической технологии, проректор по научной работе. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Dormeshkin@yandex.ru

Гаврилюк Андрей Николаевич – кандидат технических наук, старший преподаватель 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

Воробьев Николай Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Varabyou@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 – DSc (Engineering), Assistant Professor, Head of the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology, Vice-Rector for research. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Dormeshkin@yandex.ru

Hauryliuk Andrey Nikolaevich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Gavriluk@belstu.by

Varabyou Nikolay Ivanovich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Varabyou@belstu.by

Cherches Galina Khaimovna – PhD (Chemistry), Senior Researcher, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gech@inbox.ru

Поступила 29.02.2016

УДК 667.26 + 502.174.1 + 628.54

И. Н. Кандидатова, Н. П. Иванова, Л. Н. Новикова, В. А. Ашуйко
Белорусский государственный технологический университет

**ИЗУЧЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ
МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА,
ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

В настоящей работе электрохимическим методом были изучены защитные свойства одно- и двухслойных грунтовочных покрытий, содержащих малорастворимые соединения цинка, которые были выделены из растворов промышленных отработанных электролитов цинкования. Защитная способность лакокрасочных покрытий изучалась путем снятия временной зависимости стационарного потенциала системы сталь – покрытие, а также путем регистрации потенциостатических анодных поляризационных кривых в растворе хлорида натрия. Было установлено, что однослойные грунтовочные покрытия, содержащие выделенные из отработанных электролитов цинкования оксид цинка, смесь фосфатов цинка, характеризуются баллами стойкости 2 и 4 и относятся к весьма стойким и стойким, соответственно. Был рассчитан защитный эффект однослойных грунтовочных покрытий, содержащих полученные осадки, который для покрытия, содержащего в составе оксида цинка, составил $(96,0 \pm 0,4)\%$. В работе показано, что выделенные из отработанных растворов промышленных электролитов цинкования цинксодержащие осадки, в частности оксид цинка и смесь фосфатов цинка, обладают высокими антикоррозионными свойствами и лишь незначительно уступают производимым в настоящее время антикоррозионным пигментам, к которым относится ортофосфат цинка.

Ключевые слова: переработка, отработанные растворы цинкования, оксид цинка, фосфат цинка.

I. N. Kandidatova, N. P. Ivanova, L. N. Novikova, V. A. Ashuyko
Belorussian State Technological University

**INVESTIGATION OF CORROSION RESISTANCE ZINC COMPOUNDS
OBTAINED FROM WASTE ZINC ELECTROLYTES**

This paper is devoted to investigation of protective properties of slightly soluble zinc compounds that were precipitated from the spent zinc electrolytes.

Protective properties of coatings containing the compounds obtained were revealed by electrochemical studies via time dependence of the stationary potential and potentiostatic polarization curves together with corrosion current in the steel – coating system. It was established that the protective coatings based on pigment compositions containing zinc oxide, zinc phosphates exhibit high resistance to corrosion. Protective coatings based on zinc oxide, zinc phosphates mixture are referred to highly resistant and resistant, respectively. Protective effect of coating based on zinc oxide was estimated to be $(96.0 \pm 0.4)\%$. It was shown that protective coatings based on zinc compounds obtained from spent zinc electrolytes exhibit high resistance to corrosion. Their corrosion resistance is comparable with that of well-known industrial pigments such as zinc orthophosphate.

Key words: recycling, spent zinc electrolytes, zinc oxide, zinc phosphate.

Введение. Цинковые покрытия широко применяются для защиты от коррозии стальных деталей. Гальванические цинковые покрытия также наносят в декоративных целях, для снижения трения, повышения износостойкости изделий, повышении коррозионной стойкости изделий в кислотах и щелочах. Защитное действие цинкового покрытия определяется его толщиной и равномерностью осаждения.

В зависимости от условий эксплуатации изделий скорость коррозии цинка (мкм/год) значительно различается и составляет: 0,5 в чистой сухой атмосфере; 1,0–1,5 – в сельской местности умеренного климата; 6–8 – в городах с ат-

мосферой, загрязненной газами (CO_2 , SO_2 , H_2S); до 20 – в городах с особо загрязненной атмосферой [1].

Разрушение цинковых покрытий обусловлено образованием сульфида ZnS при взаимодействии цинка с сероводородом H_2S и прочими сернистыми соединениями. Во влажном воздухе, а также в воде, содержащей CO_2 и O_2 , цинк покрывается пленкой, состоящей из карбоната ZnCO_3 . Образовавшаяся пленка защищает металл от дальнейшего разрушения.

Для нанесения цинковых покрытий на стальные изделия гальваническим способом наиболее широко применяются сульфатные,

фторборатные, хлораммонийные, цианидные, цинкатные и пирофосфатные электролиты [2]. Вместе с тем гальваническое производство, в котором используется электроосаждение цинка, является одним из опасных источников загрязнения окружающей среды.

Вторичная переработка отходов поможет одновременно решить несколько проблем: избежать загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, а также вернуть в производство ценные вещества и соединения, к которым относятся оксид и фосфат цинка, известные как пигменты с высокими антикоррозионными свойствами.

В настоящей работе изучались антикоррозионные свойства малорастворимых соединений цинка, выделенных из отработанных растворов промышленных электролитов цинкования.

Методика эксперимента. Соединения цинка получали методом осаждения из растворов отработанных электролитов цинкования ОАО «Сморгонский завод оптического станкостроения» следующего состава (г/л): $ZnCl_2$ (20–70), NH_4Cl (200–250); блескообразователи: ЛГ–50А (40–60), ЛГ–50Б (0,6–1,2), H_3BO_3 (20–30); pH = 4,5–5,5.

Состав конденсированной фазы, полученной упариванием исходных отработанных электролитов цинкования определяли методом элементного анализа с использованием системы электронного зондового энергодисперсного рентгено-флуоресцентного анализатора марки JED 22-01 с целью определения примесей, занесенных в электролит в ходе технологических операций.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием CuK_α -излучения в диапазоне углов 2θ 20–80° на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия). Для идентификации соединений использовали данные картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS).

Для получения покрытий композиции грунтовок разбавляли растворителями в соответствии с экспериментом до рабочей вязкости 18–23 с по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре $(20,0 \pm 0,5)^\circ C$, фильтровали через сетку № 02Н-01Н (ГОСТ 6613), наносили пневматическим распылением на подготовленные пластинки с последующей сушкой при $(20,0 \pm 0,5)^\circ C$ при относительной влажности воздуха не более $(65 \pm 5)\%$. Толщину покрытия измеряли портативным цифровым электромагнитным толщиномером Константа-К5 (АО «Константа», РФ).

Защитную способность полученных покрытий, а также токи коррозии системы сталь – пигментированное покрытие исследовали элект-

рохимическим методом. Метод заключался в определении временной зависимости стационарного потенциала и регистрации потенциостатических анодных поляризационных кривых. Измерение потенциалов системы сталь – покрытие проводили при температуре $20 \pm 2^\circ C$ в шкале хлорсеребряного электрода сравнения в течение 24 ч, затем значения пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода. Запись анодных поляризационных кривых в 3%-ном растворе хлорида натрия проводили с использованием потенциостата ПИ–50–1 и программатора ПР–8 в потенциостатическом режиме. Экстраполяция линейных участков анодных поляризационных кривых до значения измеренного стационарного потенциала позволяла определить скорость коррозии. Скорость коррозии оценивали исходя из весового K_m и глубинного P показателей [3], а также характеризовали величиной защитного эффекта Z . Объектами исследований являлись пластинки из углеродистой стали 08кп (толщина 0,8–1,0 мм размер 15×70 мм), с нанесенным с двух сторон одно- и двухслойным лакокрасочным покрытием толщиной от 18 до 24 мкм, содержащим полученные соединения. Расчет рецептур грунтовок осуществляли с учетом маслосмектоустойчивости таким образом, чтобы степень пигментирования всех лакокрасочных составов, а, следовательно, и структура покрытия, были приблизительно одинаковыми, что позволило оценить влияние природы пигмента на защитные свойства покрытия.

Основная часть. Согласно результатам элементного анализа во всех исследованных отработанных электролитах цинкования отсутствуют ионы других металлов, кроме цинка.

Из отработанных электролитов цинкования методом осаждения были получены цинксодержащие осадки [4, 5]. Фазовый состав термообработанных осадков приведен в табл. 1.

Таблица 1
Фазовый состав осадков, выделенных из отработанных электролитов цинкования

№ образца	Фазы, обнаруженные в образце	Обозначение образца в статье
1	$Zn_2P_2O_7$ (JCPDS 00-008-0238)	Пирофосфат цинка
2	ZnO (JCPDS 00-036-1451)	Оксид цинка
3	$Zn_2(PO_3)_4$ (JCPDS 00-021-1488) $Zn_2P_2O_7$ (JCPDS 00-034-1275) $Zn_3(PO_4)_2$ (JCPDS 00-030-1489)	Смесь фосфатов цинка

Согласно результатам рентгенофазового анализа, прокаленные образцы осадков 1 и 2 были однофазными и представляли собой ок-

сид ZnO и пирофосфат $Zn_2P_2O_7$ цинка соответственно (JCPDS 00-036-1451). Образец осадка 3 являлся неоднородным и представлял собой смесь различных фосфатов цинка. Рентгенограмма прокаленного осадка приведена на рис. 1.

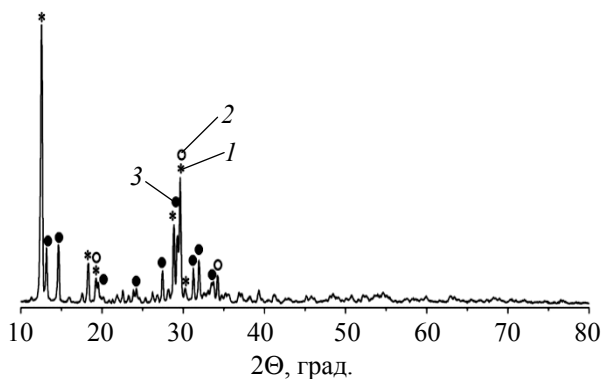
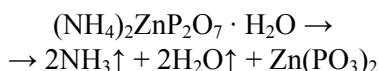
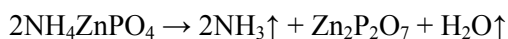
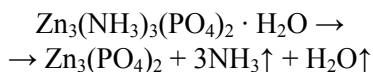


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма прокаленного образца осадка 3:
1 – фаза $Zn_2(PO_3)_4$ (JCPDS 00-021-1488);
2 – фаза $Zn_2P_2O_7$ (JCPDS 00-034-1275);
3 – фаза $Zn_3(PO_4)_2$ (JCPDS 00-030-1489)

Основной фазой, содержащейся в образце, являлся метафосфат цинка $Zn_2(PO_3)_4$ (JCPDS 00-021-1488). Помимо этого, образец содержал пирофосфат цинка $Zn_2P_2O_7$ (JCPDS 00-034-1275) и ортофосфат цинка $Zn_3(PO_4)_2$ (JCPDS 00-030-1489), образование которых возможно в результате протекания целого ряда реакций в зависимости от стехиометрии:



При исследовании защитных свойств покрытий данный образец осадка обозначали как смесь фосфатов цинка.

Образцы полученных осадков исследовались методом элементного анализа, результаты которого не противоречат данным рентгенофазового анализа и показывают, что в термообработанных осадках отсутствуют примеси других металлов, кроме цинка, и присутствуют только цинк, фосфор, кислород.

Исходя из проведенных ранее исследований таких технико-физических свойств, как маслоемкость, водорастворимость, pH водной вытяжки, все полученные цинксодержащие осадки могут быть использованы в качестве пигментной части лакокрасочных материалов [4, 5].

Электрохимическим методом были исследованы свойства полученных малорастворимых

соединений цинка с целью выявления возможности использования их в качестве антикоррозионных пигментов. Для сравнения также исследовались защитные свойства покрытия с пигментной частью из ортофосфата цинка х. ч., а также характеристики коррозионного процесса стали в среде раствора хлорида натрия в отсутствие пигмента.

Для одно- и двухслойных грунтовочных покрытий различной толщины, содержащих полученные малорастворимые соединения цинка, были определены токи коррозии системы сталь – покрытие, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

Толщина одно- и двухслойных грунтовочных покрытий, содержащих полученные малорастворимые цинксодержащие соединения, и соответствующие токи коррозии

№	Пигмент в грунтовочном покрытии	Толщина покрытия δ , мкм	Ток коррозии i , мкА/см ²
1	Пирофосфат цинка	22–24	0,8710
		40–45	0,0467
2	Оксид цинка	20–22	0,0031
		44–48	0,0214
3	Смесь фосфатов цинка	16–18	0,0014
		36–38	0,0028

На рис. 2 показаны анодные поляризационные кривые стали с однослойным покрытием, содержащим синтезированные в настоящей работе пирофосфат цинка, оксид цинка, смесь фосфатов цинка (кривые 1, 2, 3 соответственно), а также использовавшийся для сравнения ортофосфат цинка х. ч (кривая 4).

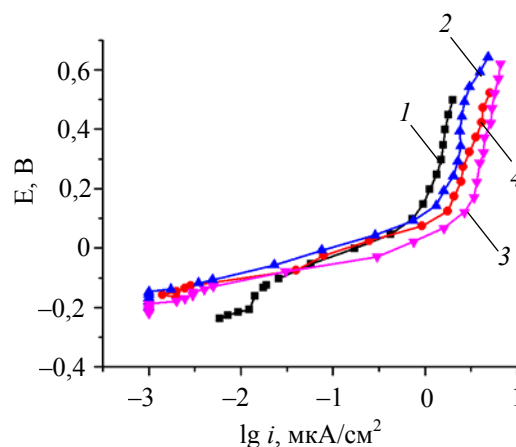


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые образцов с однослойным грунтовочным покрытием в 3%-ном растворе NaCl:
1 – пирофосфат цинка; 2 – оксид цинка;
3 – смесь фосфатов цинка;
4 – ортофосфат цинка х. ч

Таблица 3

Коррозионные показатели стали с однослойными грунтовочными покрытиями, содержащими полученные малорастворимые цинксодержащие соединения

№	Пигмент в грунтовочном покрытии	Толщина покрытия δ , мкм	Ток коррозии i , мкА/см ²	Скорость коррозии		Защитный эффект Z , %	Балл стойкости покрытия
				весовой показатель K_m , мг/м ² ·ч	глубинный показатель Π , мкм/год		
1	Пирофосфат цинка	22–24	0,8710	0,909	1,01	85,2 ± 0,2	7
2	Оксид цинка	20–22	0,0031	$3,23 \cdot 10^{-3}$	$3,59 \cdot 10^{-3}$	96,0 ± 0,4	2
3	Смесь фосфатов цинка	16–18	0,0304	$3,18 \cdot 10^{-2}$	$3,54 \cdot 10^{-2}$	86,2 ± 0,4	4
4	Ортофосфат цинка х. ч	18–22	0,0014	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$	97,6 ± 0,2	2
5	Сталь	–	5,6230	59,00	65,00	–	–

Количественные характеристики коррозионного процесса, протекающего в системе сталь – однослойное покрытие с различными пигментами толщиной 16 ± 8 мкм, представлены в табл. 3.

Минимальный ток коррозии стальных образцов с однослойным покрытием, а, следовательно, наилучшая защитная способность наблюдается для покрытия, содержащего ортофосфат цинка х. ч. Тем не менее защитная способность полученных из отработанных электролитов оксида цинка и смеси фосфатов цинка лишь незначительно ниже и тоже может быть охарактеризована как высокая. Анодные поляризационные кривые стальных образцов с грунтовочными покрытиями, содержащими перечисленные пигменты, в большей степени сдвинуты в область меньших токов по сравнению с аналогичной кривой для стального образца с грунтовочным покрытием, содержащим пирофосфат цинка (кривая 1).

Согласно представленной классификации [3], покрытия, содержащие полученные из отрабо-

ванных электролитов цинкования оксид цинка и смесь фосфатов цинка, характеризуются баллами стойкости 2 и 4 и относятся к весьма стойким и стойким, соответственно.

Заключение. Из отработанных растворов электролитов цинкования получены цинксодержащие осадки. Изучены физико-химические, технико-физические и антикоррозионные свойства полученных образцов. Определены токи коррозии стальных образцов, покрытых одно- и двухслойным грунтовочным лакокрасочным материалом, содержащим в качестве пигментов полученные в настоящей работе соединения цинка. Рассчитаны весовой и глубинный показатели коррозии. Проведенные исследования показали возможность использования отработанных электролитов гальванических производств Республики Беларусь для получения малорастворимых соединений цинка, которые проявляют высокие антикоррозионные свойства в составе лакокрасочных покрытий.

Литература

1. Шлугер М. А. Гальванические покрытия в машиностроении: в 2 т. Т. 1. М.: Машиностроение, 1985. 240 с.
2. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
3. Иванова Н. П., Жарский И. М. Коррозия и защита металлов: лаб. практикум. Минск: БГТУ, 2007. 94 с.
4. Ашуйко В. А., Кандидатова И. Н., Новикова Л. Н. Ресурсосберегающий способ получения антикоррозионных пигментов из отработанных электролитов цинкования: материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов». Минск, 2015. С. 214–216.
5. Кандидатова И. Н. Получение антикоррозионных пигментов переработкой отработанных электролитов цинкования: тезисы докладов XVIII Междунар. науч.-техн. конф. «Технология – 2015». Северодонецк, 2015. С. 169–171.

References

1. Shluger M. A. *Gal'vanicheskie pokrytiya v mashinostroenii: v 2 t. T. 1.* [Galvanic coatings in machine building. Vol. 1]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1985. 240 p.
2. Kudryavtsev N. T. *Electroliticheskie pokrytiya metallami* [Electrolytic coating of metals]. Moscow, Khimiya Publ., 1979. 352 p.
3. Ivanova N. P., Zharskiy I. M. *Korroziya i zashchita metallov* [Corrosion and metal protection]. Minsk, BGTU Publ., 2007. 94 p.

4. Ashuyko V. A., Kandidatova I. N., Novikova L. N. A resource saving way of protective pigments obtaining from spent zinc electrolytes. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii («Noveyshie dostizheniya v oblasti innovatsionnogo razvitiya v khimicheskoy promyshlennosti i proizvodstve stroitel'nykh materialov»)* [Materials of International Conference (“Innovations in chemical industry and building materials production”)]. Minsk, 2015, pp. 214–216 (In Russian).

5. Kandidatova I. N. Protective pigments obtaining by spent zinc electrolytes recycling. *Tezisy dokladov XVIII Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii («Tekhnologiya – 2015»)* [Materials of XVIII International Conference (“Technology – 2015”)]. Severodonetsk, 2015, pp. 169–171 (In Russian).

Информация об авторах

Кандидатова Ирина Николаевна – кандидат химических наук, ассистент кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kin1988@mail.ru

Иванова Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ivanova@belstu.by

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

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: ashuiiko@belstu.by

Information about the authors

Kandidatova Irina Nikolaevna – PhD (Chemistry), assistant lecturer, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kin1988@mail.ru

Ivanova Natal'ya Petrovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivanova@belstu.by

Novikova Larisa Nikolaevna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of General and Inorganic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: novikova@belstu.by

Ashuyko Valeriy Arkad'yevich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of General and Inorganic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ashuiiko@belstu.by

Поступила 29.02.2016

УДК 544.726; 621.039.735

Т. Г. Леонтьева, А. А. Баклай, Л. Н. МоскальчукГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны»
Национальной академии наук Беларуси**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ
ОАО «БЕЛАРУСЬКАЛИЙ» ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД
И ЭКОСИСТЕМ ОТ РАДИОЦЕЗИЯ**

Наиболее эффективными для очистки водных сред от ^{137}Cs являются сорбенты на основе ферроцианидов переходных металлов. Однако широкое практическое использование данных сорбентов сдерживается их высокой стоимостью. Перспективным сырьем для производства сорбентов радионуклидов являются глинисто-солевые шламы (ГСШ) – отходы производства калийных удобрений ОАО «Беларуськалий». В работе изучен дисперсный и фазовый составы нерастворимого остатка (н. о) образца ГСШ-1, его сорбционные свойства по отношению к ^{137}Cs . Образец ГСШ-2 получен путем водной промывки образца ГСШ-1. Размер частиц в образце ГСШ-2 варьирует от 0,25 до 25 мкм, а содержание основной фракции (0,25–1,50 мкм) составляет 59 мас. %. Установлено, что одним из возможных способов модификации образца ГСШ-2 является разрушение карбонатов. Частицы ГСШ-1 обладают слоистой структурой и состоят из плотноупакованных пластинчатых элементов. Удельная поверхность ГСШ-1 составляет $42,8 \pm 4,7 \text{ м}^2/\text{г}$. Образец ГСШ-1 обладает высокой селективностью по отношению к Cs^+ в интервале концентраций 10^{-6} – 10^{-3} г/л. Проведен сравнительный анализ значений потенциала связывания радиоцезия (RIP(K)) для ГСШ-1, ГСШ-2 и других сорбционных материалов, приведенных в работах других авторов: глауконита (ГЛ), клиноптилолита (КЛ), смешанного ферроцианида никеля-калия на основе глауконита (ГЛ-Ф) и клиноптилолита (КЛ-Ф), сорбентов «Экозоль-401» и «Миксорб». RIP(K) данных материалов изменяется в интервале от 330 до 40 000 ммоль/кг, RIP(K) для ГСШ-2 составляет 6600 ммоль/кг. В порядке уменьшения RIP(K) сорбенты можно расположить в ряд: КЛ-Ф > ГЛ-Ф > ГСШ-2 > ГСШ-1 > КЛ > «Экозоль-401» > «Миксорб» > ГЛ.

Ключевые слова: глинисто-солевые шламы, радиоцезий, радиоактивное загрязнение, селективная сорбция, потенциал связывания радиоцезия, очистка водных сред и экосистем.

T. G. Leont'eva, A. A. Baklay, L. N. Moskal'chukSSO “Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny”
of the National Academy of Sciences of Belarus**PERSPECTIVE OF CLAY-SALT SLIMES OF JSC “BELARUSKALI” USE
FOR CLEARING OF AQUATIC MEDIUM AND ECOSYSTEMS
FROM RADIOCAESIUM**

The most effective materials for water medium clearing from ^{137}Cs are ferrocyanide sorbents based on transition metals. However, the wide practical use of these sorbents is constrained by the high cost. Perspective basic materials for production effective sorbents of radionuclides are clay-salt slimes (CSS) – the waste of potassium fertilizers production at JSC “Belaruskali”. In this article composition and phase dispersion of the CSS-1 sample insoluble residue (i. r) are studied as well as its sorption properties in relation to ^{137}Cs . The sample CSS-2 was obtained by water washing of CSS-1 sample. The particle size of the CSS-1 i. r ranges from 0.25 to 25 microns, and the content of the main fraction (0.25–1.50 mm) is 59 wt. %. It is pointed out that one of the possible ways of CSS-2 modification is the destruction of carbonates. CSS particles have a layered structure and consist of closely packed lamellar elements. Specific surface of CSS-1 is $42.8 \pm 4.7 \text{ м}^2/\text{g}$. The CSS-1 sample has a high selectivity for Cs^+ in the concentration range 10^{-6} – 10^{-3} g/l. A comparative analysis of Radiocaesium Interception Potential (RIP(K)) values was carried out for CSS-1, CSS-2 and others sorption materials, given by other authors: glauconite (GL), clinoptilolite (CL), a mixed ferrocyanide nickel-based glauconite (GL-F) and clinoptilolite (KL-F), sorbents “Ekozol-401” and “Miksorb”. For given materials RIP(K) varies from 330 to 40 000 mmol/kg, RIP(K) for CSS-2 is 6600 mg/kg. The value of RIP(K) of the studied materials decreases in the following range: CR-F > GL-F > CSS-2 > CSS-1 > CL > “Ekozol-401” > “Miksorb” > > GL.

Key words: clay-salt slimes, radiocaesium, radioactive contamination, selective sorption, Radiocaesium Interception Potential, clearing of water medium and ecosystem.

Введение. В связи с резким обострением экологической ситуации в ряде регионов мира, вызванным радиационными авариями и катастрофами, актуальной задачей является поиск новых дешевых и эффективных сорбирующих материалов или разработка стандартной технологии их получения в больших количествах для применения при очистке водных сред и техногенных растворов различного состава от радионуклидов и тяжелых металлов. В Российской Федерации остро стоит вопрос о реабилитации водоемов, загрязненных радионуклидами (общий объем водной массы составляет около $3 \cdot 10^8 \text{ м}^3$) и разработке технологических методов их очистки [1, 2].

В результате аварии на Чернобыльской АЭС (ЧАЭС) значительному радиоактивному загрязнению подвергся целый ряд водных объектов и экосистем: пруд-охладитель ЧАЭС, водные экосистемы реки Днепр и каскад днепровских водохранилищ, озера Брянской области России, Беларуси, Швеции и др. [3]. Наибольшую радиоэкологическую опасность представляет биологически подвижный и долгоживущий радионуклид ^{137}Cs . Особенностью радиоактивного загрязнения различных объектов окружающей среды является тот факт, что его невозможно ликвидировать химическим путем. Основным определяющим фактором, позволяющим снизить уровень радиоактивного загрязнения, является время распада радионуклида (для ^{137}Cs – 30,2 года). В работе [4] показано, что период полураспада непроточных водоемов и озер средней полосы России от ^{137}Cs составляет 10–20 лет. В этой связи для снижения радиационного воздействия на население, обусловленного наличием ^{137}Cs , необходимо проведение мероприятий по очистке данных водоемов от ^{137}Cs путем его перевода в твердую фазу сорбента и безопасной изоляции образовавшихся радиоактивных отходов.

Согласно работе [5], к числу известных и применяемых на практике методов очистки водных сред от ^{137}Cs относится сорбционный метод с использованием органических и неорганических материалов. Эффективность очистки водных сред и различных природных экосистем от ^{137}Cs зависит от селективности сорбентов и присутствия органических и неорганических компонентов. К числу перспективных неорганических сорбентов для решения данной проблемы относятся природные тонкодисперсные алюмосиликатные сорбенты – клиноптилолит и глауконит [6, 7]. В работах [7, 8] показана эффективность сорбции ^{137}Cs сорбентами на основе природного минерального сырья, модифицированного кремнийсодержащими соединениями (торговая марка «Экозоль»), кли-

ноптилолита и глауконита, модифицированных смешанными ферроцианидами никеля-калия (Российская Федерация).

Проведенными ранее исследованиями установлена целесообразность использования крупнотоннажных отходов калийного производства ОАО «Беларуськалий» (глинисто-солевых шламов) в качестве сорбентов ^{137}Cs и ^{90}Sr для решения проблемы реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси [9].

Целью данной работы является оценка возможности использования глинисто-солевых шламов (ГСШ) для очистки водных сред и экосистем от радиоцезия.

Основная часть. В качестве объекта исследования использованы глинисто-солевые шламы (ГСШ-1), отобранные из шламохранилища 3-го рудоуправления ОАО «Беларуськалий». ГСШ-1 представляют собой взвешенный осадок глины в насыщенном растворе солей (KCl и NaCl) и относится к 4-му классу опасности [10].

Исследование образца ГСШ-1 проводили в соответствии с фундаментальным принципом физико-химического анализа материалов, который определяет взаимосвязь состав – морфология (структура) – свойства. Согласно данным работы [11], нерастворимый остаток (н. о) образца ГСШ-1 содержит в своем составе доломит, кальцит, кварц, калиевый полевой шпат и иллит в количестве $8,1 \pm 0,8$, $5,2 \pm 1,1$, $24 \pm 1,8$, $27,7 \pm 2,1$, $34,9 \pm 2,2$ мас. % соответственно. Образец ГСШ-2 получали в лабораторных условиях путем пятикратной промывки образца ГСШ-1 дистиллированной водой с последующей сушкой до постоянной массы при 50°C в течение 6 ч. Образец ГСШ-3 получали из образца ГСШ-2 путем разрушения карбонатов 0,1 М раствором соляной кислоты, промывкой дистиллированной водой и сушкой до постоянной массы при 50°C в течение 6 ч.

Гранулометрический анализ образцов ГСШ-2 и ГСШ-3 осуществляли на лазерном анализаторе размеров частиц Analysette 22 (Fritsch, Германия). Диапазон измерения прибора 0,1–602,5 мкм. Морфологию и размер частиц образца ГСШ-3 изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа JSM-5610LV (JEOL, Япония). Кратность увеличения варьировалась в диапазоне от $\times 500$ до $\times 11000$. Свободную удельную поверхность образца ГСШ-1 определяли методом БЭТ по адсорбции паров азота при -195°C на приборе ASAP-2010 (Micromeritics, США).

Распределение частиц по размерам для образцов ГСШ-2 и ГСШ-3 представлено на рис. 1 в виде интегральных и дифференциальных кривых.

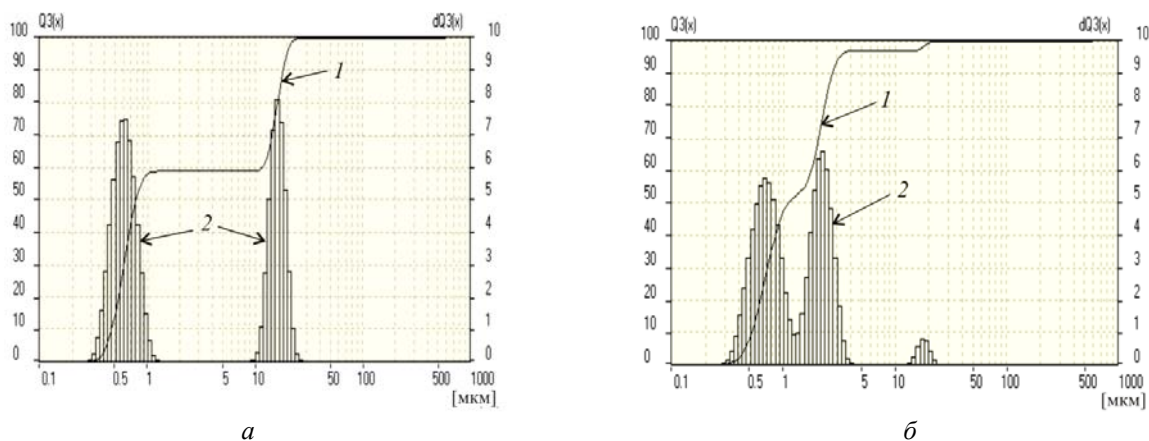


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) дисперсные кривые для образца ГСШ-2 (а) и ГСШ-3 (б)

Присутствие частиц различного размера в образцах ГСШ-2 и ГСШ-3 является следствием их многокомпонентного состава. Как следует из приведенных данных (рис. 1), размер частиц в образцах ГСШ варьирует от 0,25 до 25 мкм. Для образца ГСШ-2 содержание основной фракции размером 0,25–1,50 мкм составляет 59 мас. %, а для образца ГСШ-3 при вариации размеров частиц от 0,25 до 4,5 мкм – 97 мас. %. Разрушение карбонатов 0,1 М HCl в образце ГСШ-2 является одним из способов модификации, позволяющим повысить его дисперсность в 1,6 раза. Известно, что по размеру частиц к глинам относятся материалы, состоящие более чем на 50 мас. % из частиц размером до 10 мкм [12]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что образцы ГСШ-2 и ГСШ-3 можно отнести к глинистым материалам.

Известно, что водорастворимые соли значительно изменяют структуру глинистых минералов. В работе [13] показано, что для NaCl-сметита характерно образование микроагрегатов из плотноупакованных пластинчатых элементов. Согласно результатам электронно-микроскопического анализа, дисперсный состав образца ГСШ-3 (рис. 2) представлен как крупными агломератами, так и более мелкими частицами. Мелкие частицы имеют округлую форму. Размер частиц ГСШ-3 колеблется в пределах от 0,25 до 25 мкм (рис. 1б). Морфологическая структура частиц образца ГСШ-3 слоистая (рис. 2) и состоит из плотноупакованных пластинчатых элементов, что хорошо согласуется с данными работы [14].

Удельная поверхность ($S_{уд}$) ГСШ-1, определенная по тепловой десорбции азота, составляет $42,8 \pm 4,7$ м²/г. Значительная степень дефектности кристаллической структуры и высокое значение $S_{уд}$ образца ГСШ-1 обуславливают его высокую сорбционную способность.

Неорганические сорбционные материалы обладают высокой химической и радиационной

устойчивостью и проявляют селективность по отношению к ряду радионуклидов [6]. Также известно, что селективные свойства сорбционных материалов в значительной мере определяются природой матрицы сорбента и его функциональных групп. Помимо селективности, сорбционные материалы должны обладать высокой скоростью извлечения радионуклидов, что определяется природой сорбционного материала и возможной формой их использования (мелкодисперсная, волокнистая, гранулированная) [6]. В работе [14] показано, что перспективными природными материалами для селективной сорбции ионов цезия из растворов являются глинистые минералы группы иллита.

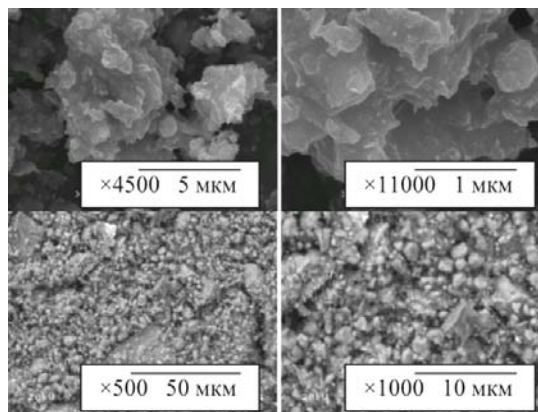


Рис. 2. Микроструктура образца ГСШ-3

С учетом микроструктурных данных и результатов анализа дисперсного и фазового состава с образцом ГСШ-1 проведены сорбционные эксперименты в соответствии с методикой [14] с целью оценки возможности его использования в качестве сорбционного материала для очистки водных сред и экосистем от ¹³⁷Cs. Водопроводную воду использовали в качестве аналога водной среды с низким содержанием. Согласно результатам исследований сорбция ¹³⁷Cs на образце ГСШ-1 из водопро-

водной воды происходит в течение первых 60 мин контакта и далее значение количества сорбированного ^{137}Cs практически не изменяется. Степень сорбции ^{137}Cs образцом ГСШ-1 при этом составляет $96,4 \pm 2,1\%$. По результатам эксперимента рассчитывали равновесную концентрацию Cs^+ в растворе $[C_p]$ и его концентрацию в твердой фазе ГСШ-1 $[C_T]$. Полученные результаты представлены на рис. 3.

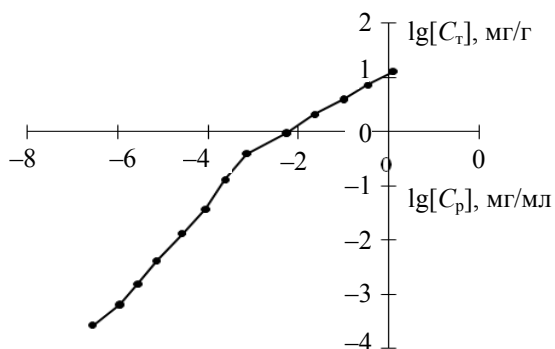


Рис. 3. Изотерма сорбции цезия на ГСШ-1 из водопроводной воды, рН = 7,8, ионная сила раствора $I = 0,1 \text{ M NaClO}_4$

Изотерма сорбции цезия на образце ГСШ-1 получена в широком диапазоне концентраций и имеет сложный вид (рис. 3), что свидетельствует о возможном присутствии в его структуре нескольких типов сорбционных центров, которые характеризуются различными коэффициентами распределения (K_d). Зависимость K_d от концентрации цезия в водопроводной воде $[C_p]$ приведена на рис. 4. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что при концентрациях цезия в диапазоне 10^{-6} – 10^{-3} г/л для данной системы выполняется закон Генри и ион Cs^+ является микрокомпонентом, а K_d характеризуется постоянством (рис. 4). В этом диапазоне концентраций ГСШ-1 обладает высокой селективностью по отношению к Cs^+ , что обусловлено наличием в нем активного компонента – иллита.

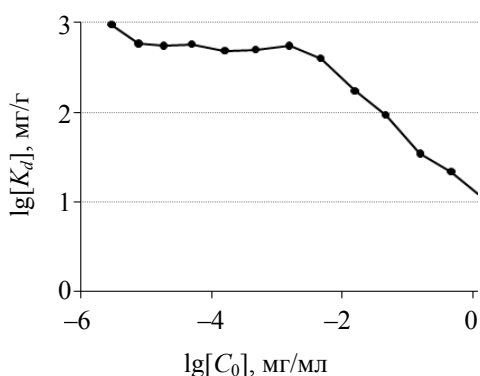


Рис. 4. Зависимость K_d от исходной концентрации ^{137}Cs в системе ГСШ-1 – водопроводная вода

При концентрациях Cs^+ менее 10^{-3} г/л наблюдается линейный участок изотермы:

$$\lg[C_T] = 2,63 + 0,95 \lg[C_p]. \quad (1)$$

Полученный из выражения (1) K_d составляет 426,6 л/кг при концентрации K^+ равной 15,2 ммоль/л.

Авторы работы [14] на основании изучения сорбции иона Cs^+ на иллите все многообразие сорбционных мест в порядке возрастания селективности разделили на три основных типа:

- RES (Regular Exchange Sites) – неселективные центры обменной сорбции, расположенные на плоских внешних гранях кристаллов минералов;

- FES (Frayed Edge Sites) – селективные центры сорбции, расположенные на ребрах и краевой (клиновидной) зоне кристаллической решетки минералов со слоистой структурой;

- HAS (High Affinity Sites) – высокоселективные участки межпакетного пространства слоистых алюмосиликатов.

В работе [14] получено выражение для системы сорбент – раствор, которое связывает емкость селективной сорбции [FES] и коэффициент селективности Cs^+ по отношению к K^+ ($K_c(\text{Cs}^+/\text{K}^+)$), коэффициент распределения ^{137}Cs (K_d) и концентрацию K^+ в растворе $[C_K]$:

$$K_c(\text{Cs}^+/\text{K}^+)[\text{FES}] = K_d[C_K]. \quad (2)$$

Величина $K_c(\text{Cs}^+/\text{K}^+)[\text{FES}]$ или $K_d[C_K]$ постоянна в широком интервале концентраций K^+ в растворе при условии, что доля K^+ на [FES] при следовых количествах Cs^+ стремится к единице.

Выражение (2) определяет такой показатель, как потенциал связывания радиоцезия (Radiocaesium Interception Potential – RIP), характеризующий способность сорбционных материалов в условиях контролируемых селективной сорбцией, удерживать катионы $^{137}\text{Cs}^+$ в присутствии конкурирующего катиона K^+ :

$$\text{RIP}(\text{K}) = K_c(\text{Cs}^+/\text{K}^+)[\text{FES}] = K_d[C_K]. \quad (3)$$

Значение RIP(K) используется для сравнения способности различных материалов сорбировать ^{137}Cs из растворов [15]. В результате сорбционных экспериментов установлено, что RIP(K) для ГСШ-1 составляет 6484 ммоль/кг при концентрации K^+ равной 15,2 ммоль/л, а RIP(K) для ГСШ-2 – 6600 ммоль/кг при $[C_K] = 0,1$ ммоль/л. Коэффициент распределения K_d для ГСШ-1 при $[C_K] = 0,1$ ммоль/л составляет $6,5 \cdot 10^4$ л/кг. С учетом одинаковых условий экспериментов проведен сравнительный анализ сорбционных свойств по отношению к ^{137}Cs образцов ГСШ-1, ГСШ-2 и других

неорганических материалов [7, 8] из водопроводной воды. Конкурирующий катион цезия в водопроводной воде – K^+ , концентрация которого составляет 0,1 ммоль/л. Полученные данные представлены в таблице.

Сравнительная характеристика различных сорбционных материалов

Наименование материала	$S_{уд}$, м ² /г	RIP(K), ммоль/кг	K_d ¹³⁷ Cs, л/кг
ГСШ-1	42,8	6484	$6,5 \cdot 10^4$
ГСШ-2	–	6600	$6,6 \cdot 10^4$
Глауконит (ГЛ)	38,9	330	$3,3 \cdot 10^3$
Клиноптилолит (КЛ)	19,1	3300	$3,3 \cdot 10^4$
Смешанный ферроцианид никеля-калия на основе глауконита (ГЛ-Ф)	35,4	10 000	10^5
Смешанный ферроцианид никеля-калия на основе клиноптилолита (КЛ-Ф)	56,7	40 000	$4 \cdot 10^5$
«Экозоль-401»	160	500	$5 \cdot 10^3$
«Миксорб»	160	480	$4,8 \cdot 10^3$

Примечание. Сравнение проведено с данными работ [7, 8], полученными для указанных сорбционных материалов (Российская Федерация).

Из приведенных в таблице данных следует, что по уменьшению сорбционных свойств в отношении ¹³⁷Cs из водопроводной воды различные материалы можно расположить в ряд: КЛ-Ф > ГЛ-Ф > ГСШ-2 > ГСШ-1 > КЛ > «Экозоль-401» > «Миксорб» > ГЛ.

Заключение. В работе проведены исследования структуры, дисперсного состава и сорбционных свойств глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий». Установлено, что размер частиц в образце ГСШ-2 варьирует в пределах от 0,25 до 25 мкм, а содержание основной фракции размером 0,25–1,50 мкм составляет

59 мас. %. Показано, что разрушение карбонатов в образце ГСШ-2 0,1М HCl является одним из возможных способов модификации, позволяющим повысить его дисперсность в 1,6 раза. Методом СЭМ установлено, что частицы ГСШ обладают слоистой структурой и состоят из плотноупакованных пластинчатых элементов. Удельная поверхность образца ГСШ-1 составляет $42,8 \pm 4,7$ м²/г. Установлено, что степень сорбции ¹³⁷Cs образцом ГСШ-1 из водопроводной воды при концентрации K^+ 15,2 ммоль/л достигает $96,4 \pm 2,1\%$ в течение 1 ч, K_d составляет $426,6$ л/кг. K_d ¹³⁷Cs для ГСШ-2 составляет $6,6 \cdot 10^4$ л/кг при концентрации K^+ 0,1 ммоль/л. Образец ГСШ-1 обладает высокой селективностью по отношению к Cs^+ при его концентрации в водопроводной воде от 10^{-6} до 10^{-3} г/л.

Сравнительный анализ значений потенциала связывания радиоцезия (RIP(K)) для ГСШ-1, ГСШ-2 и других неорганических материалов [7, 8]: глауконита (ГЛ), клиноптилолита (КЛ), смешанного ферроцианида никеля-калия на основе глауконита (ГЛ-Ф) и клиноптилолита (КЛ-Ф), сорбентов «Экозоль-401» и «Миксорб» показал, что в порядке уменьшения RIP(K) вышеперечисленные материалы можно расположить в ряд: КЛ-Ф > ГЛ-Ф > ГСШ-2 > ГСШ-1 > > КЛ > «Экозоль-401» > «Миксорб» > ГЛ. При этом RIP(K) для образца ГСШ-2 соответственно в 1,5 и 6 раз меньше, чем значения RIP(K) для ГЛ-Ф и КЛ-Ф и превосходит RIP(K) ГЛ, КЛ, сорбентов «Экозоль-401» и «Миксорб».

Учитывая наличие в Республике Беларусь больших запасов глинисто-солевых шламов (на 01.01.2015 более 105 млн т), являющихся промышленными отходами ОАО «Беларуськалий», хорошие сорбционные показатели ГСШ, возможность использования традиционных способов и технологий их переработки, данный материал можно рассматривать в качестве вторичного минерального ресурса для получения сорбентов радионуклидов.

Литература

1. Мясоедов Б. Ф., Новиков А. П., Павлоцкая Ф. И. Комплексные геохимические исследования поведения радионуклидов в водных и наземных экосистемах ближней зоны воздействия ПО «Маяк». Методология, объекты и методы исследования // Радиохимия. 1998. Т. 40. № 5. С. 447–452.
2. Теченский каскад водоемов ФГУП «ПО «Маяк»: текущее состояние и перспективы / С. В. Баранов [и др.] // Вопросы радиационной безопасности. 2011. № 2. С. 5–14.
3. Крышев А. И., Рябов И. Н. Модель расчета загрязнения рыб ¹³⁷Cs и ее применение для озера Кожановского (Брянская область) // Радиационная биология. Радиоэкология. 2005. № 3. С. 338–345.
4. Пивоваров Ю. П., Михалев В. П. Радиационная экология. М.: Академия, 2004. 240 с.
5. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Ленинград: Химия, 1982. 168 с.
6. Мясоедова Г. В., Никашина В. А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Рос. хим. журнал (Журнал Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2006. Т. L. № 5. С. 55–63.
7. Блинова М. О., Воронина А. В., Семенищев В. С. Разработка метода реабилитации радиоактивно загрязненных почв: материалы II Междунар. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии». Екатеринбург, 2014. С. 194–199.

8. Никифоров А. Ф., Свиридов А. В. Концентрирование радионуклидов из природных вод тонкодисперсными алюмосиликатными сорбентами: материалы II Междунар. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии». Екатеринбург, 2014. С. 211–217.

9. Москальчук Л. Н., Баклай А. А., Позылова Н. М. Использование глинисто-солевых шламов РУП ПО «Беларуськалий» в качестве сорбентов радионуклидов // Труды БГТУ. Сер. III: Химия и технология неорганич. в-в. 2008. Вып. XVI. С. 156–159.

10. Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь: утвержден постановлением Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь от 8 ноября 2007 г. № 85 [Электронный ресурс]. 2016. Режим доступа: http://www.minpriroda.gov.by/uploads/folderForLinks/000116_964480.docx. Дата доступа: 10.02.2016.

11. Москальчук Л. Н. Научное обоснование использования твердых отходов горных предприятий путем разработки технологии получения и применения органоминеральных сорбентов для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами: дис. ... д-ра техн. наук. Минск, 2015. 366 с.

12. Глины. Минеральные ресурсы // Горная энциклопедия [Электронный ресурс]. 2016. Режим доступа: <http://www.mining-enc.ru/g/gliny/>. Дата доступа: 09.02.2016.

13. Глинистые минералы почв – природные наносистемы / Г. В. Харитоновна [и др.]: тез. докл. I Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Фундаментальные достижения в почвоведении, экологии, сельском хозяйстве на пути к инновациям». М., 2008. С. 127–128.

14. Cremers A. A., Elsen A., De Preter P., Maes A. Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils // *Nature*. 1988. Vol. 335. No. 6187. P. 247–249.

15. De Preter P. Radiocaesium retention in the aquatic, terrestrial and urban environment: a quantitative and unifying analysis // Thesis, Faculty of Agronomy, Katholieke University. 1990. 93 p.

References

1. Myasoedov B. F., Novikov A. P., Pavlotskaya F. I. Comprehensive geochemical studies of radionuclides behavior in aquatic and terrestrial ecosystems in the near impact zone of the PO “Mayak”. Methodology, objects and methods of research. *Radiokhimiya* [Radiochemistry], 1998, vol. 40, no. 5, pp. 447–452 (In Russian).

2. Baranov S. V., Batorshin G. Sh., Mokrov Yu. G., Glinskiy M. G., Drozhko Ye. G., Linge I. I., Utkin S. S. Cascade Techenskiy of water bodies FSUE PO “Mayak”: current status and prospects. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti* [Radiation Safety Questions], 2011, no. 2, pp. 5–14 (In Russian).

3. Kryshev A. I., Ryabov I. N. The model of calculation of fish contamination with Cs-137, its application to the lake Kozhanovskoye (Bryansk region). *Radiatsionnaya biologiya* [Radiation Biology], 2005, no. 3, pp. 338–345 (In Russian).

4. Pivovarov Yu. P., Mikhalev V. P. *Radiatsionnaya ekologiya* [Radiation ecology]. Moscow, Akademiya Publ., 2004. 240 p.

5. Smirnov A. D. *Sorbtsionnaya ochistka vody* [Sorptions water purification]. Leningrad, Khimiya Publ., 1982. 168 p.

6. Myasoedova G. V., Nikashina V. A. Sorption materials for extraction of radionuclides from aqueous media. *Ros. khim. zhurnal (Zhurnal Ros. khim. ob-va im. D. I. Mendeleeva)* [Russian chemical journal (Journal of Russian Chemical Society named by D. I. Mendeleev)], 2006, no. 5, pp. 55–63 (In Russian).

7. Blinova M. O., Voronina A. V., Semenishchev V. S. [Development of the method of rehabilitation of radioactively contaminated soils]. *Materialy II Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. («Aktual'nye problemy radiokhimii i radioekologii»)* [Materials of the II International scientific and technical conference (“Actual problems of radiochemistry and radioecology”)]. Ekaterinburg, 2014, pp. 194–199 (In Russian).

8. Nikiforov A. F., Sviridov A. V. [Concentration of radionuclides from natural waters with use of finely dispersed aluminosilicate sorbents]. *Materialy II Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. («Aktual'nye problemy radiokhimii i radioekologii»)* [Materials of the II International scientific and technical conference (“Actual problems of radiochemistry and radioecology”)]. Ekaterinburg, 2014, pp. 211–217 (In Russian).

9. Moskal'chuk L. N., Baklay A. A., Pozylva N. M. Use of clay-salt slimes of JSC “Belaruskali” as sorbents of radionuclides. *Trudy BGTU* [Proceedings of the BSTU], series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2008, no. 16, pp. 156–159 (In Russian).

10. *Klassifikator otkhodov, obrazuyushchikhsya v Respublike Belarus'* [Qualifier of waste generated in the Republic of Belarus] Available at: http://www.minpriroda.gov.by/uploads/folderForLinks/000116_964480.docx. (accessed 10.02.2016).

11. Moskal'chuk L. N. *Nauchnoe obosnovanie ispol'zovaniya tverdykh otkhodov gornykh predpriyatiy putem razrabotki tekhnologii polucheniya i primeneniya organomineral'nykh sorbentov dlya reabilitatsii pochv, zagryaznennykh radionuklidami: Dis. ... dokt. tekhn. nauk* [Scientific justification for the use of solid

waste of mining enterprises by development of technology of production and application of organio-mineral sorbents for rehabilitation of soils contaminated with radionuclides. Doct. Diss.]. Minsk, 2015. 366 p.

12. *Gliny. Mineral'nye resursy. Gornaya entsiklopediya* [Clay. Mineral resources. Mountain encyclopedia]. Available at: <http://www.mining-enc.ru/g/gliny/>. (accessed 09.02.2016).

13. Kharitonova G. V., Manucharov A. S., Chernomorchenko N. I., Konovalova N. S. [Clay minerals of soil – the natural nanosystems]. *Tezisy dokladov I Vseros. nauch.-prakt. konf. s mezhdunar. uchastiem («Fundamental'nye dostizheniya v pochvovedenii, ekologii, sel'skom khozyaystve na puti k innovatsiyam»)* [Abstracts of the II All-Russian scientific and practical conference with international participation (“Fundamental advances in soil science, ecology, agriculture towards innovation”)]. Moscow, 2008, pp. 127–128 (In Russian).

14. Cremers A. A., Elsen A., De Preter P., Maes A. Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils. *Nature*, 1988, vol. 335, no. 6187, pp. 247–249.

15. De Preter P. Radiocesium retention in the aquatic, terrestrial and urban environment: a quantitative and unifying analysis. *Thesis, Faculty of Agronomy, Katholieke University*, 1990. 93 p.

Информация об авторах

Леонтьева Татьяна Геннадьевна – старший научный сотрудник. ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» НАН Беларуси (220109, г. Минск, а/я 119, Республика Беларусь). E-mail: t.leontieva@tut.by

Баклай Анатолий Анатольевич – старший научный сотрудник. ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» НАН Беларуси (220109, г. Минск, а/я 119, Республика Беларусь). E-mail: rptl@sosny.bas-net.by

Москальчук Леонид Николаевич – кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, заведующий лабораторией. ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» НАН Беларуси (220109, г. Минск, а/я 119, Республика Беларусь). E-mail: L.Maskalchuk@sosny.bas-net.by, leonmosk@tut.by

Information about the authors

Leont'yeva Tat'yana Gennad'yevna – Senior Researcher. SSO “Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny” of the National Academy of Sciences of Belarus (220109, Minsk, P. O. Box 119, Republic of Belarus). E-mail: t.leontieva@tut.by

Baklay Anatoliy Anatol'yevich – Senior Researcher. SSO “Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny” of the National Academy of Sciences of Belarus (220109, Minsk, P. O. Box 119, Republic of Belarus). E-mail: rptl@sosny.bas-net.by

Moskal'chuk Leonid Nikolaevich – PhD (Agriculture), Assistant Professor, Head of the Laboratory Remediation Techno Polluted Territories. SSO “Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny” of the National Academy of Sciences of Belarus (220109, Minsk, P. O. Box 119, Republic of Belarus). E-mail: L.Maskalchuk@sosny.bas-net.by, leonmosk@tut.by

Поступила 29.02.2016

УДК 666.973.6/666.972.16

Е. И. Барановская, А. А. Мечай

Белорусский государственный технологический университет

**ТЕХНОЛОГИЯ АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА**

Разработана ресурсосберегающая технология автоклавного ячеистого бетона с использованием очищенного от металлических включений электросталеплавильного шлака. Подготовка шлака заключалась в его сушке, помоле и очистке от металлических включений с помощью сушильно-измельчительно-обогащительного комплекса, изготовленного в ОАО «НПО “Центр”». Затраты электроэнергии на измельчение шлака до номинальной крупности 0,01 мм составляли около 30 кВт/т, влажность материала после сушки – не более 0,5%. Молотый шлак характеризовался удельной поверхностью 450–500 м²/кг.

Оптимизированы составы автоклавного ячеистого бетона с марками по плотности D200–D500 с использованием электросталеплавильного шлака взамен 30–100 мас. % портландцемента. Установлено, что введение шлака в ячеистобетонную смесь обеспечивает изменение состава и структуры продуктов твердения бетона за счет повышения кристаллизационной способности низкоосновных гидросиликатов кальция. Указанные соединения вследствие своих морфологических особенностей способствуют образованию дополнительного кристаллического каркаса и производят микроармирование межпоровых перегородок, что повышает их прочность. Максимальной прочностью по сравнению с контрольными обладают образцы ячеистого бетона с заменой 70–100 мас. % портландцемента на шлак.

Ключевые слова: ячеистый бетон, электросталеплавильный шлак, сушильно-измельчительно-обогащительный комплекс, ресурсосберегающая технология, автоклавная обработка, структура.

Ye. I. Baranovskaya, A. A. Mechay

Belarusian State Technological University

**TECHNOLOGY OF AUTOCLAVED AERATED CONCRETE
USING ELECTRIC FURNACE SLAG**

Resource-saving technology of autoclaved aerated concrete using electric furnace slag purified from metal inclusions was developed. Preparation of slag consisted of drying, grinding and refining of metal inclusions using drying and grinding and concentrating complex, produced by Open Joint Stock Company “NPO “Center””. The electricity consumption for slag grinding to the nominal fineness of 0,01 mm was approximately 30 kWh/t, material moisture content after drying – not more than 0,5%. Ground slag is characterized by a specific surface area of 450–500 m²/kg.

Optimized autoclaved aerated concrete compositions with grades of concrete density D200–D500 using electric furnace slag in exchange for 30–100 wt% of portland cement. It has been established The introduction of slag into the aerated concrete mix changes composition and structure of concrete hardening products by increasing the crystallization ability of low-basic hydrated calcium silicates. These compounds contribute to the formation of additional crystalline framework and produce the microreinforcement of interporous partitions, which increases their strength. Aerated concrete samples with the replacement of 70–100 wt% of portland cement to slag have the maximum strength in comparison with control samples.

Key words: aerated concrete, electric furnace slag, drying and grinding and concentrating complex, resource-saving technology, autoclave treatment, structure.

Введение. В настоящее время в связи с проблемой сбыта продукции для предприятий-производителей автоклавного ячеистого бетона актуальной задачей является снижение его себестоимости. Учитывая высокую долю энергоемких сырьевых компонентов (известки и цемента) в составе ячеистобетонных смесей, использование техногенных отходов, обеспечивающих максимально полное их замещение, является перспективным направлением.

В Республике Беларусь имеется такой крупнотоннажный отход, как электросталеплавиль-

ный шлак. В отвалах Белорусского металлургического завода накоплено около 10 млн т шлака с ежегодным приростом 200–250 тыс. т. На сегодняшний день только 40–50% от общей массы шлаков используется для подсыпки дорог. Оставшиеся 50–60%, представляющие собой фракцию 0–5 мм, накапливаются в отвалах. Проблема эффективного использования электросталеплавильного шлака в составе строительных материалов заключается в наличии в его составе тонкодисперсных стальных включений, которые не поддаются магнитной сепарации и значи-

тельно затрудняют помол материала, а при гидросиликатном твердении вызывают разупрочнение структуры продуктов гидратации вяжущих веществ. Кроме того, при неполной гидратации кристаллических фаз шлака со временем происходит силикатный распад (модификационный переход $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow \gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), сопровождающийся увеличением объема кристаллической решетки на 10–12% и саморассыпанием [1].

Исследования, проведенные на кафедре химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета, показали возможность эффективного использования электросталеплавильного шлака в качестве сырьевого компонента автоклавного ячеистого бетона при условии удаления тонкодисперсных стальных включений [2–3]. Установлено, что при медленном охлаждении шлакового массива происходит достаточно быстрая и равномерная кристаллизация по всему его объему. Высокое содержание кристаллической фазы в шлаке (объемная доля 0,75–0,80) предопределяет его пониженную гидратационную активность в обычных условиях твердения. В то же время гидротермальная обработка с одновременной химической активацией может обеспечить максимально полную гидратацию не только стеклофазы, но и кристаллических минералов, которые в обычных условиях твердения проявляют слабую вяжущую способность либо являются инертными.

В рамках выполнения задания Государственной программы освоения в производстве новых и высоких технологий на 2011–2015 годы проводились исследования, направленные на разработку и внедрение ресурсосберегающей технологии автоклавного ячеистого бетона с использованием очищенного от металлических включений электросталеплавильного шлака. Основными задачами являлись: разработка эффективной технологии помола и очистки шлака с применением сушильно-измельчительно-обогащительного комплекса; разработка ресурсосберегающих составов ячеистобетонных смесей с частичной и полной заменой цемента на шлак; изучение физико-механических свойств бетона; освоение производства автоклавного ячеистого бетона разработанных составов.

Основная часть. В качестве сырьевых материалов для получения ячеистого бетона автоклавного твердения с марками по плотности D200–D500 в соответствии с СТБ 1570–2005 использовали портландцемент марки М500, известь негашеную кальциевую с содержанием активных СаО и MgO 72–73 мас. %, песок молотый кварцевый с содержанием общего SiO₂ не менее 85 мас. %, порообразователь – алюминиевую пудру ПАП-1. В состав сырьевых сме-

сей вводили молотый электросталеплавильный шлак Белорусского металлургического завода (ОАО «БМЗ – Управляющая компания холдинга «БМК», г. Жлобин). Дозировка шлака составляла 30–100 мас. % взамен цемента. В качестве контрольных приняты образцы без добавки шлака, составы сырьевых смесей которых рассчитывались на получение ячеистого бетона с марками по плотности D200–D500 в соответствии с рецептурой Филиала № 5 «Гродненский КСМ» ОАО «Красносельскстройматериалы».

Формование изделий осуществлялось литьевым способом при водотвердом отношении (В/Т) смеси 0,56, гидротермальная обработка образцов проводилась в автоклаве Гродненского КСМ при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа, температуре 179°C и времени выдержки при рабочем давлении 8 ч.

Разработка конструкторской и технической документации, изготовление сушильно-измельчительно-обогащительного комплекса КСИ-0,4.001.00.00.000 проводились в ОАО «НПО «Центр» (г. Минск). Схема измельчительного комплекса отображена на рис. 1, фотографии установки, размещенной на производственной площадке ОАО «НПО «Центр», представлены на рис. 2.

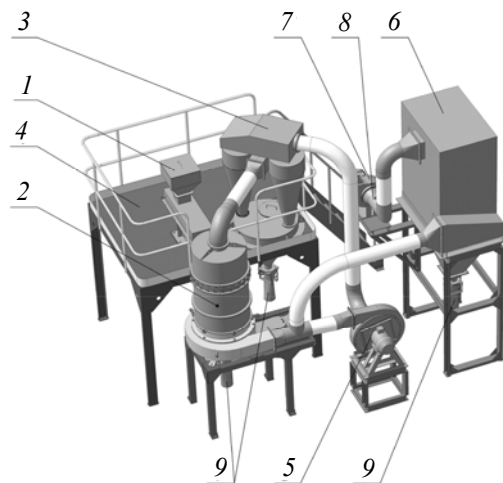


Рис. 1. Схема измельчительного комплекса ОАО «НПО «Центр»»: 1 – бункер с питателем; 2 – мельница центробежная КИ-0,4; 3 – циклон; 4 – площадка; 5 – вентилятор транспортный; 6 – фильтр рукавный ФПС-04; 7 – вентилятор аспирационный; 8 – шибер регулировочный; 9 – затвор рукавный

Комплекс для помола и очистки шлака от металла состоит из сушильного отделения, главным элементом которого является сушильный барабан, и измельчительного, включающе-

го центробежную мельницу со встроенным классификатором.



а



б

Рис. 2. Фотографии сушильно-измельчительно-обогатительного комплекса КСИ-0,4.001.00.00.000: а – сушильный барабан; б – центробежная мельница со встроенным классификатором

Способ центробежно-ударного измельчения, реализуемый в указанном измельчительном комплексе, позволяет получить материал, характеризующийся качественными показателями, труднодостижимыми с помощью других видов измельчения. Полученный продукт обладает высокой удельной поверхностью и физико-химической активностью частиц за счет однородной изометрической формы с хорошо развитой поверхностью, имеет гранулометрический состав, характеризующийся содержанием частиц размером 10–35 мкм более 45 мас. %. Температура газов на выходе из сушилки составляет не более 130°C, влажность материала после сушки – не более 0,5%. Затраты электроэнергии на измельчение шлака до величины

зерен 0,01 мм составляют около 30 кВт/т. Учитывая, что содержание металлических включений в исходном материале колеблется в пределах 2–8%, в процессе измельчения с помощью воздушной классификации производится практически полная его очистка. Основными преимуществами комплекса являются: высокие показатели работы; простота и удобство обслуживания; малая занимаемая площадь; низкая энергоемкость (снижение расхода электроэнергии в 2–2,5 раза по сравнению с шаровыми мельницами); возможность регулирования тонкости помола готового продукта; отсутствие переизмельченных классов за счет итерационного цикла работы комплекса. Производительность комплекса составляет до 0,5 т/ч. Ориентировочная стоимость подготовленного шлака – 6–8 у. е. за 1 т.

Молотый сталеплавильный шлак, подготовленный с помощью сушильно-измельчительно-обогатительного комплекса, представляет собой порошок с удельной поверхностью 450–500 м²/кг (рис. 3). Распределение частиц в указанных диапазонах (мкм) следующее, мас. %: 0–1 – 1,76; 1–5 – 14,08; 5–10 – 21,13; 10–35 – 47,53; 35–70 – 15,50.

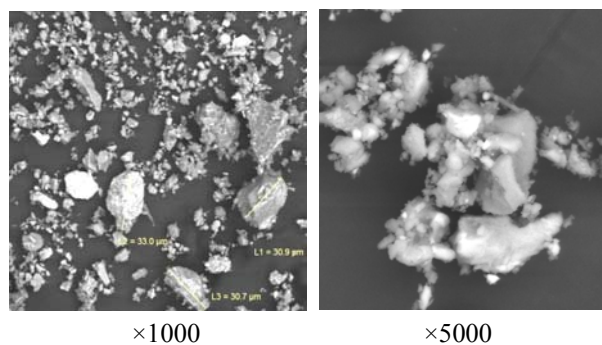


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки порошка шлака

диапазон колебания химического состава молотого шлака представлен в таблице.

Диапазон колебания химического состава шлака

Содержание оксидов, мас. %					
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO + Fe ₂ O ₃	MgO	MnO
43,0–55,0	18,0–24,0	5,5–9,0	8,0–13,0	4,0–6,5	1,5–3,0

Анализ данных таблицы показывает, что электросталеплавильный шлак, используемый в работе, является основным (Мо ≥ 1). Минералогический состав по результатам рентгенофазового анализа [2] характеризуется наличием белитовой фазы (β-2CaO · SiO₂, γ-2CaO · SiO₂), мервинита, монтичеллита, ранкинита, а также железосодержащих силикатных фаз.

Опытно-промышленные испытания проводились в Филиале № 5 «Гродненский комбинат строительных материалов» ОАО «Красносельскстройматериалы», где было выпущено 3 партии бетона общим объемом 120 м³. В соответствии с экономическими расчетами, проведенными специалистами предприятия, установлено, что эффективной является дозировка шлака в сырьевых смесях от 30 мас. % и выше. С точки зрения влияния шлака на физико-механические свойства ячеистого бетона оптимальными составами являются составы с заменой 70–100 мас. % цемента. Зависимость прочности бетона от процента замены цемента представлена на рис. 4.

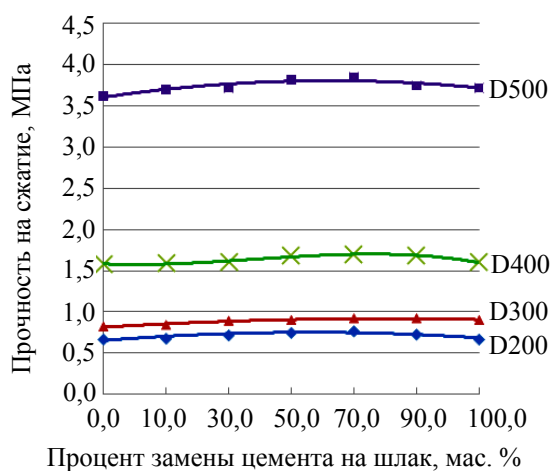


Рис. 4. Зависимость прочности ячеистого бетона от процента замены цемента на шлак

Исходя из результатов эксперимента установлено, что введение молотого шлака в состав сырьевых смесей обеспечивает повышение прочности на сжатие бетона в 1,20–1,25 раза по сравнению с контрольными образцами либо позволяет сохранить прочность на прежнем уровне в зависимости от плотности бетона и дозировки шлака. Оптимизация составов бетона проводилась с учетом требований предприятия к сохранению реологических свойств ячеистобетонных смесей и параметров созревания массива. Полученные образцы прошли испытания в аккредитованной лаборатории ГП «Институт НИИСМ» и соответствуют требованиям СТБ 1570–2005 и ГОСТ 10180–90. Использование молотого шлака позволило получить бетон с марками по морозостойкости F15–F35, снижение коэффициента теплопроводности составило 10–15% в зависимости от состава сырьевых смесей.

Полученные данные по улучшению физико-механических свойств бетона можно объяснить исходя из представлений о щелочной активации шлака при его гидратации в гидротермальных условиях. Установлено, что кристал-

лические фазы шлака медленно гидратируются либо инертны при нормальных условиях, однако в условиях автоклавной обработки их гидравлическая активность значительно повышается. $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в присутствии тонкомолотого кварца в автоклаве также подвергается гидратации с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция, обуславливающих улучшение прочностных характеристик бетона.

Микроструктура материала межпоровой перегородки ячеистого бетона оптимального состава (замена 70 мас. % цемента на шлак, повышение прочности в 1,25 раза по сравнению с контрольным образцом) представлена скоплениями гидратных образований различной формы, размеров и степени кристаллизации (рис. 5). Гелеобразная масса гидросиликатной связи пронизана игольчатыми и пластинчатыми кристаллами и их сростками, характерными для низкоосновных гидросиликатов кальция и эттрингитоподобных соединений. Часть кристаллов «прошивают» поровое пространство бетона, что способствует его упрочнению и повышению прочностных свойств готовых изделий. Формирование кристаллов эттрингитоподобных соединений сопровождается разрушением тонкой оболочки на поверхности частиц шлака при его твердении, образованной слабозакристаллизованными гидросиликатами и гидроалюмосиликатами кальция, что ускоряет процесс гидратации.

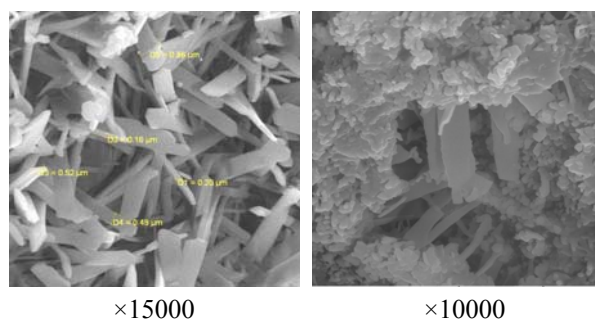


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки структуры межпоровой перегородки ячеистого бетона

Результаты электронной микроскопии полностью согласуются с данными рентгенофазового анализа [2]. На рентгенограмме образца с содержанием в составе сырьевой смеси 70 мас. % шлака взамен цемента, обладающего максимальной прочностью по сравнению с контрольным, фиксируются дифракционные отражения следующих соединений: низкоосновных гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, тоберморита, ксонотлита, а также высокосульфатной формы гидросульфогидроферрита кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, которая по своим морфологическим и структурным свойствам аналогична эттрингиту. Для образцов с использова-

нием шлака характерно преобладание низкоосновных гидросиликатов кальция по сравнению с контрольными составами.

Заключение. Исследование процессов гидратации и твердения ячеистого бетона показало существенное изменение состава и структуры продуктов химических реакций в присутствии компонентов шлака. Следствием этого является снижение основности гидросиликатов кальция, бóльшая степень их закристаллизованности, образование кристаллогидратов, не характерных для контрольного состава, что способствует формированию плотной межпоровой перегородки и повышению в связи с этим прочности структуры бетона, а также улучшению его других физико-механических свойств. Указанные изменения структуры и свойств являются предпосылкой для повышения показателей долговечности бетона.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана и внедрена в Филиале № 5 «Гродненский КСМ» ОАО «Красносельск-

стройматериалы» ресурсосберегающая технология автоклавного ячеистого бетона с использованием очищенного от металлических включений электросталеплавильного шлака. Указанная технология предусматривает помол и очистку шлака с помощью сушильно-измельчительно-обогащительного комплекса КСИ-0,4.001.00.00.000, изготовленного в ОАО «НПО «Центр»», а также выбор оптимальных составов сырьевых смесей, рассчитанных на получение бетона с плотностью D200–D500. Максимальной прочностью по сравнению с контрольными составами обладают образцы ячеистого бетона с заменой 70–100 мас. % портландцемента на молотый шлак. Такой процент замены цемента в производственных условиях является эффективным с точки зрения улучшения физико-механических и теплофизических свойств материала, а также обеспечивает высокие показатели экономической эффективности от внедрения разработанной технологии на предприятиях по производству автоклавного ячеистого бетона.

Литература

1. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Строительные материалы из отходов промышленности. Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. 363 с.
2. Мечай А. А., Барановская Е. И., Ласанкин С. В. Автоклавный ячеистый бетон с использованием электросталеплавильного шлака // Труды БГТУ. 2011. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 40–44.
3. Мечай А. А., Барановская Е. И. Модифицированный автоклавный ячеистый бетон на основе электросталеплавильного шлака // Проблемы современного бетона и железобетона: материалы III Междунар. симпоз. Минск. 2011. Т. 2. С. 369–387.

References

1. Dvorkin L. I., Dvorkin O. L. *Stroitel'nye materialy iz otkhodov promyshlennosti* [Building materials made of industrial wastes]. Rostov-on-Don, Feniks Publ., 2007. 363 p.
2. Mechay A. A., Baranovskaya Ye. I., Lasankin S. V. Autoclaved aerated concrete using electric furnace slag. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2011, no. 3, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 40–44 (In Russian).
3. Mechay A. A., Baranovskaya E. I. Modified autoclaved aerated concrete based on electric furnace slag. *Problemy sovremennogo betona i zhelezobetona: materialy III Mezhdunar. simpoz.* [Issues of modern concrete and reinforced concrete: materials of International symposium]. Minsk, 2011, vol. 2, pp. 369–387 (In Russian).

Информация об авторах

Барановская Екатерина Ивановна – кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elf01@tut.by

Мечай Александр Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: AA_M@tut.by

Information about the authors

Baranovskaya Yekaterina Ivanovna – PhD (Engineering), Researcher, the Department of Chemical Technology of binding materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elf01@tut.by

Mechay Aleksandr Anatol'yevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Head of the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: AA_M@tut.by

Поступила 29.02.2016

УДК 541.1 + 621.785.36 + 621.78.011

Е. К. Юхно¹, Л. А. Башкиров¹, Л. С. Лобановский², С. В. Труханов², С. И. Латушко¹¹Белорусский государственный технологический университет²Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ ($0,001 \leq x \leq 0,004$)
СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА**

Твердофазным методом проведен синтез однофазных керамических образцов твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ ($0,001 \leq x \leq 0,004$), $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$ и исследованы их кристаллическая структура, полевые зависимости намагниченности при 5 К и 300 К и температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости. Показано, что температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ с $x = 0,001; 0,003; 0,004$, $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$ при температурах 25, 60, 73 и 165 К соответственно меняют знак и при более высоких температурах магнитная восприимчивость становится отрицательной. Установлено, что при 300 К увеличение напряженности магнитного поля до 14 Тл приводит к линейному увеличению диамагнитной удельной намагниченности всех исследованных твердых растворов. При температуре 5 К намагниченность твердых растворов $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$ при увеличении напряженности магнитного поля до 14 Тл увеличивается нелинейно с постепенным подходом к магнитному насыщению, которое в поле напряженностью 14 Тл не достигается. Установлено, что при 5 К для твердого раствора $\text{La}_{0,999}\text{Pr}_{0,001}\text{InO}_3$, в котором проведено незначительное замещение диамагнитных ионов La^{3+} парамагнитными ионами Pr^{3+} (0,1 мол. %), увеличение магнитного поля до 5 Тл приводит к постепенному возрастанию величины парамагнитной удельной намагниченности. При дальнейшем росте величины магнитного поля до 14 Тл происходит снижение намагниченности и переход ее в диамагнитную область. Удельная намагниченность твердых растворов на основе индата лантана, содержащего более 0,1 мол. % ионов Pr^{3+} , является положительной вплоть до 14 Тл.

Ключевые слова: твердый раствор, индат лантана, рентгенофазовый анализ, магнитная восприимчивость, намагниченность.

Ye. K. Yukhno¹, L. A. Bashkirov¹, L. S. Lobanovskiy², S. V. Trukhanov², S. I. Latushko¹¹Belarusian State Technological University²Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus

**MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ ($0.001 \leq x \leq 0.004$)
PEROVSKITE – STRUCTURE PHOTOLUMINESCENT MATERIALS**

Solid phase synthesis of single-phased ceramic samples of $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ ($0.001 \leq x \leq 0.004$), $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$ solid solutions was carried out and their crystal structure, fields dependences of magnetization at 5 and 300 K and the temperature dependences of molar magnetic susceptibility were examined. It is shown that the temperature dependences of the molar magnetic susceptibility of $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ with $x = 0.001; 0.003; 0.004$, $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$ solid solutions at temperatures 25, 60, 73 and 165 K respectively change sign, and their magnetic susceptibility is negative at higher temperatures. It was found that at 300 K increasing of the magnetic field up to 14 T leads to a linear increasing of the diamagnetic specific magnetization of all solid solutions investigated. At temperature of 5 K magnetization of $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$ solid solutions with increasing magnetic field up to 14 T increases non-linearly with a gradual approach to magnetic saturation, but at 14 T it is not achieved. In reference to $\text{La}_{0,999}\text{Pr}_{0,001}\text{InO}_3$ solid solution with a small substitution degree of diamagnetic La^{3+} ions by paramagnetic Pr^{3+} ions (0.1 mol. %) it was found that increasing of the magnetic field up to 5 T leads to a gradual increasing of the paramagnetic specific magnetization value. Further growing of the magnetic field up to 14 T leads to decreasing of the magnetization and its transition to the diamagnetic region. The specific magnetization of lanthanum indate based solid solutions that contain more than 0.1 mol. % Pr^{3+} ions is positive up to 14 T.

Key words: solid solution, lanthanum indate, X-ray diffraction, magnetic susceptibility, magnetization.

Введение. В настоящее время перспективны исследования люминесцентных материалов на основе индата лантана LaInO_3 в связи с широкими возможностями их применения (например, в светодиодах белого света) [1–4]. Лю-

минесцентные свойства твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами Pr^{3+} , исследованы в работах [1, 5]. Было установлено, что введение в кристаллическую решетку индата лантана ионов Pr^{3+} позволяет получить фото-

люминофор, излучающий в красной и сине-зеленой областях спектра. Однако интенсивность полос фотолюминесценции ионов Pr^{3+} невелика. В связи с этим в настоящее время проводятся исследования, направленные на поиск сенситизатора фотолюминесцентных свойств ионов Pr^{3+} и других парамагнитных редкоземельных элементов. Магнитные свойства твердых растворов со структурой перовскита, содержащих ионы редкоземельных элементов, как и их фотолюминесцентные свойства, определяются схемой энергетических уровней $4f$ -электронов. Поэтому исследование таких фотолюминофоров на основе LaInO_3 должно быть комплексным, с исследованием как фотолюминесцентных, так и магнитных свойств. В работе [6] были изучены магнитные свойства твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ с содержанием ионов Pr^{3+} 10 мол. % и более. Однако высокоэффективные фотолюминофоры на основе LaInO_3 содержат значительно меньше 10 мол. % ионов Pr^{3+} , но их магнитные свойства не исследованы.

Цель настоящей работы – синтез твердых растворов на основе индата лантана со структурой перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ ($0,001 \leq x \leq 0,004$), $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$, исследование их кристаллической структуры, полевых зависимостей намагниченности при 5 и 300 К в магнитных полях до 14 Тл, температурных зависимостей молярной магнитной восприимчивости.

Основная часть. Синтез керамических образцов твердых растворов на основе индата лантана LaInO_3 со структурой перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ ($0,001 \leq x \leq 0,004$), $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$, являющихся перспективными фотолюминофорами, излучающими в красной и сине-зеленой областях видимого света, получали твердофазным методом из оксидов лантана (La_2O_3), индия (In_2O_3), празеодима (Pr_6O_{11}), хрома (Cr_2O_3). Все реактивы имели квалификацию «х. ч». Оксид лантана был предварительно обожжен в течение 1 ч на воздухе при температуре 1273 К.

Исходные оксиды, взятые в заданном молярном соотношении, смешивали и мололи в планетарной мельнице *Pulverizette* фирмы *Fritch* с добавлением этанола в стаканчиках с шарами из диоксида циркония. Полученную шихту прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем обжигали в атмосфере воздуха при температуре 1523 К в течение 6 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$, которые обжигали при температуре 1523 К в атмосфере воздуха в течение 6 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре *D8 Advance* фирмы *Bruker* с использованием CuK_α -излучения при комнат-

ной температуре в диапазоне углов $2\Theta = 20\text{--}80^\circ$. Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки рассчитаны с помощью рентгеноструктурного табличного процессора RTP. Удельная намагниченность при температурах 5 и 300 К в магнитных полях до 14 Тл и магнитная восприимчивость в интервале температур 5–300 К в магнитном поле 0,86 Тл полученных твердых растворов индатов измерены вибрационным методом на универсальной высокополево измерительной системе (*Cryogenic Ltd, London, 4IS*) в ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению».

Анализ рентгеновских дифрактограмм полученных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ ($0,001 \leq x \leq 0,004$), $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$ (рис. 1) показал, что они являются однофазными и имеют кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита типа GdFeO_3 ($a < c / \sqrt{2} < b$) [7], параметры элементарной ячейки которых приведены в табл. 1. Из-за небольших количеств легирующих ионов Pr^{3+} , Cr^{3+} параметры кристаллической решетки всех исследованных твердых растворов отличаются незначительно от соответствующих параметров кристаллической решетки LaInO_3 [8].

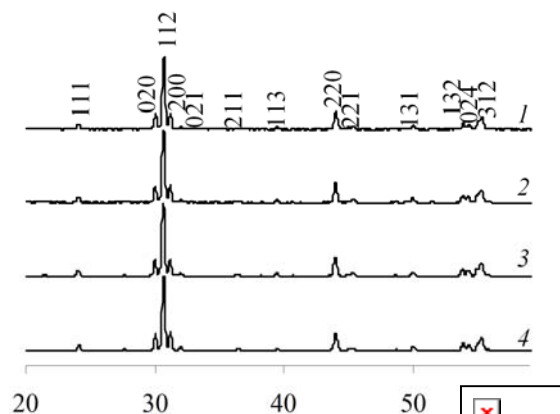


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов:

1 – $\text{La}_{0,999}\text{Pr}_{0,001}\text{InO}_3$; 2 – $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$;
3 – $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{InO}_3$; 4 – $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{InO}_3$

Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости в интервале температур 5–300 К ($\chi_{\text{мол}}$) исследованных твердых растворов на основе индата лантана $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,001; 0,003; 0,004$), $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$ приведены на рис. 2. Следует отметить, что температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости для всех исследованных индатов $\text{La}_{0,999}\text{Pr}_{0,001}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$ меняют знак при температурах 25, 60, 73 и 165 К соответственно и при более высоких температурах магнитная восприимчивость становится отрицательной.

Таблица 1

Параметры a , b , c и объем V элементарной ячейки, степень орторомбического искажения ε для твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами Pr^{3+} , Cr^{3+}

Состав	Параметры кристаллической решетки					$c/\sqrt{2}$, Å
	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	$\varepsilon = (b-a)/a$	
$\text{La}_{0,999}\text{Pr}_{0,001}\text{InO}_3$	5,734	5,938	8,228	280,1	0,0356	5,818
$\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$	5,741	5,939	8,237	280,8	0,0345	5,824
$\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{InO}_3$	5,739	5,942	8,234	280,8	0,0354	5,822
$\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$	5,726	5,939	8,227	279,8	0,0372	5,817
LaInO_3 [8]	5,718	5,932	8,214	278,6	0,0374	5,808

Это указывает на то, что для исследованных твердых растворов вклады в магнитную восприимчивость парамагнитных ионов Pr^{3+} , Cr^{3+} и диамагнитной матрицы LaInO_3 отличаются между собой незначительно, причем парамагнитный вклад ионов Pr^{3+} , Cr^{3+} при повышении температуры уменьшается, а диамагнитный вклад от температуры не зависит.

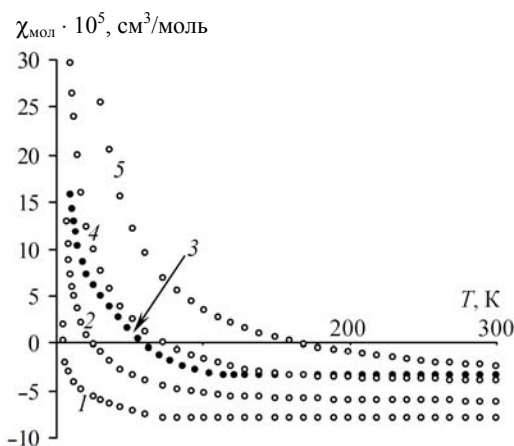


Рис. 2. Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости индатов:
 1 – LaInO_3 ; 2 – $\text{La}_{0,999}\text{Pr}_{0,001}\text{InO}_3$;
 3 – $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$; 4 – $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{InO}_3$;
 5 – $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{InO}_3$

По этой причине температурные зависимости величин обратной молярной восприимчивости ($1/\chi_{\text{мол}}$) исследованных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,001; 0,003; 0,004$) (рис. 3) получены с учетом величины и знака молярной магнитной восприимчивости при определенной температуре для LaInO_3 (рис. 2, кривая 1). Их анализ показывает, что для всего исследованного интервала температур 5–300 К (рис. 3а) закон Кюри – Вейсса (линейная зависимость $1/\chi_{\text{мол}}$ от T) не выполняется. Однако в интервале температур 20–100 К зависимость $1/\chi_{\text{мол}}$ от T является линейной (рис. 3б).

Для интервалов температур выполнения закона Кюри – Вейсса (рис. 3б) методом наименьших квадратов определены уравнения линейной зависимости $1/\chi_{\text{мол}}$ от T ($1/\chi_{\text{мол}} = a + bT$).

По коэффициентам a и b этих уравнений рассчитаны молярные постоянные Кюри ($C_M = 1/b$) и постоянные Вейсса ($\Theta = -a/b$) (табл. 2). Эффективный магнитный момент ионов Pr^{3+} ($\mu_{\text{эф, Pr}^{3+}}$) для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ рассчитывали по формуле (1)

$$\mu_{\text{эф, Pr}^{3+}} = 2,828\sqrt{C_M/x}. \quad (1)$$

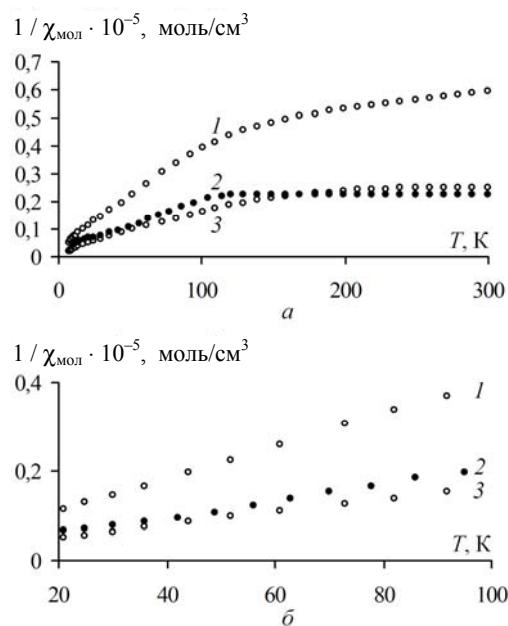


Рис. 3. Температурные зависимости обратной величины молярной магнитной восприимчивости с учетом поправки на диамагнетизм LaInO_3 в исследованном интервале температур 5–300 К (а) и в интервале температур выполнения закона Кюри – Вейсса 20–100 К (б) индатов:
 1 – $\text{La}_{0,999}\text{Pr}_{0,001}\text{InO}_3$; 2 – $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$;
 3 – $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{InO}_3$

Полученные значения $\mu_{\text{эф, Pr}^{3+}}$ для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ с $x = 0,001; 0,003; 0,004$ равны 4,68; 3,81 и 3,73 μ_B соответственно. Как следует из расчетов, полученные значения эффективного магнитного момента ионов Pr^{3+} для твердых растворов $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{InO}_3$ отличаются незначительно от теоретической величины $\mu_{\text{теор, Pr}^{3+}} = 3,58 \mu_B$ [9].

Таблица 2

Молярная постоянная Кюри (C_M), постоянная Вейсса (Θ), эффективный магнитный момент ионов Pr^{3+} , Cr^{3+} ($\mu_{эф}$) в интервале температур выполнения закона Кюри – Вейсса для твердых растворов $La_{1-x}Pr_xInO_3$ ($x = 0,001; 0,003; 0,004$), $La_{0,996}Pr_{0,004}In_{0,996}Cr_{0,004}O_3$

Состав	$C_M \cdot 10^2, \text{см}^3 \cdot \text{К} / \text{моль}$	$\mu_{эф}, \mu_B$	$\Theta, \text{К}$	$\Delta T, \text{К}$
$La_{0,999}Pr_{0,001}InO_3$	0,2740	4,68 (Pr^{3+})	-9,9	20–100
$La_{0,997}Pr_{0,003}InO_3$	0,5451	3,81 (Pr^{3+})	-12,2	20–100
$La_{0,996}Pr_{0,004}InO_3$	0,6956	3,73 (Pr^{3+})	-15,2	20–100
$La_{0,996}Pr_{0,004}In_{0,996}Cr_{0,004}O_3$	0,5058	3,18 (Cr^{3+})	0,6	5–100

Исключение при определенной температуре вклада ионов Pr^{3+} в магнитную восприимчивость твердого раствора $La_{0,996}Pr_{0,004}In_{0,996}Cr_{0,004}O_3$, содержащего одновременно парамагнитные ионы Pr^{3+} , Cr^{3+} , проведено по формуле (2) путем отнимания от величин молярной магнитной восприимчивости при определенной температуре этого твердого раствора величины молярной магнитной восприимчивости при этой же температуре твердого раствора $La_{0,996}Pr_{0,004}InO_3$:

$$\chi_{Cr^{3+}} = \chi_{La_{0,996}Pr_{0,004}In_{0,996}Cr_{0,004}O_3} - \chi_{La_{0,996}Pr_{0,004}InO_3} \quad (2)$$

Температурная зависимость величин обратных значений $\chi_{Cr^{3+}}$ для исследованного твердого раствора $La_{0,996}Pr_{0,004}In_{0,996}Cr_{0,004}O_3$ приведена на рис. 4а. Для интервала температур выполнения закона Кюри – Вейсса 5–100 К (рис. 4б) рассчитаны молярная постоянная Кюри (C_M), постоянная Вейсса (Θ), эффективный магнитный момент ионов Cr^{3+} (табл. 2). Полученная величина эффективного магнитного момента иона хрома $\mu_{эф, Cr^{3+}}$, равная 3,18 μ_B , несколько ниже теоретической величины $\mu_{теор, Cr^{3+}} = 3,87 \mu_B$ [9].

При 5 К намагниченность твердых растворов $La_{0,997}Pr_{0,003}InO_3$, $La_{0,996}Pr_{0,004}InO_3$, $La_{0,996}Pr_{0,004}In_{0,996}Cr_{0,004}O_3$ (рис. 5, кривые 3–5) при увеличении напряженности магнитного поля до 14 Тл увеличивается нелинейно с постепенным подходом к магнитному насыщению, которое в поле напряженностью 14 Тл не достигается.

Установлено, что при 5 К для твердого раствора $La_{0,999}Pr_{0,001}InO_3$ (рис. 5, вставка) увеличение напряженности магнитного поля до 5 Тл приводит к постепенному возрастанию величины парамагнитной удельной намагниченности. При дальнейшем увеличении напряженности магнитного поля происходит снижение величины намагниченности за счет того, что диамагнитный вклад в намагниченность этого твердого раствора становится больше парамагнитного вклада, и в магнитном поле 12,5 Тл она переходит в диамагнитную область.

Удельная намагниченность при 5 К твердых растворов на основе индата лантана, содержа-

щего ионов Pr^{3+} более 0,1 мол. %, является положительной вплоть до магнитного поля 14 Тл.

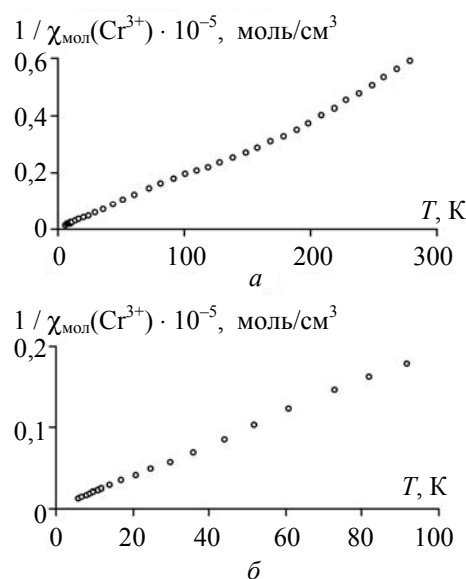


Рис. 4. Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости $1 / \chi_{\text{мол}}(Cr^{3+})$ ионов Cr^{3+} в исследованном интервале температур 5–300 К (а) и в интервале температур выполнения закона Кюри – Вейсса 5–100 К (б) для твердого раствора $La_{0,996}Pr_{0,004}In_{0,996}Cr_{0,004}O_3$

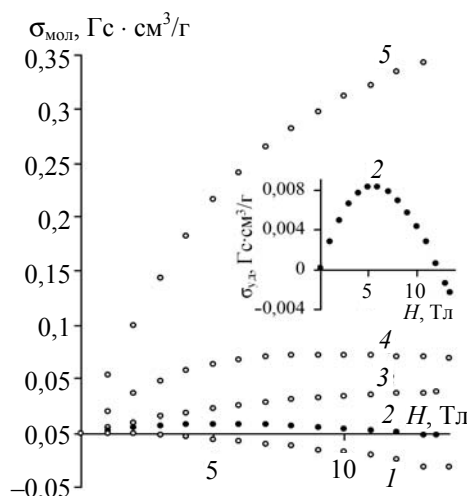


Рис. 5. Полевые зависимости удельной намагниченности при 5 К твердых растворов: 1 – $LaInO_3$; 2 – $La_{0,999}Pr_{0,001}InO_3$; 3 – $La_{0,997}Pr_{0,003}InO_3$; 4 – $La_{0,996}Pr_{0,004}InO_3$; 5 – $La_{0,996}Pr_{0,004}In_{0,996}Cr_{0,004}O_3$

Как видно на рис. 6, при температуре 300 К удельная намагниченность ($\sigma_{уд}$) всех исследованных твердых растворов на основе LaInO_3 имеет отрицательный знак и при росте величины магнитного поля возрастает практически линейно. Это показывает, что диамагнитная составляющая намагниченности этих твердых растворов при 300 К больше парамагнитной составляющей.

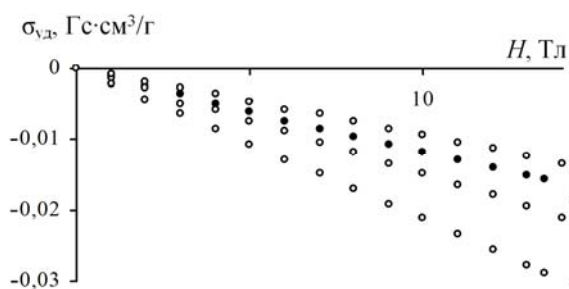


Рис. 6. Полевые зависимости удельной намагниченности при 300 К твердых растворов: 1 – $\text{La}_{0,999}\text{Pr}_{0,001}\text{InO}_3$; 2 – $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$; 3 – $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{InO}_3$; 4 – $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$

Магнитные моменты ионов Pr^{3+} ($\mu_{\text{Pr}^{3+}}$) в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,001; 0,003; 0,004$) рассчитывали по формуле (3)

$$\mu_{\text{Pr}^{3+}} = \frac{(\sigma_{уд \text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3} - (1-x) \sigma_{уд \text{LaInO}_3})M}{5585x}, \quad (3)$$

где $\sigma_{уд \text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3}$ – величина удельной намагниченности соответствующего твердого раствора при температуре 5 К в магнитном поле, отвечающем максимальному значению удельной намагниченности (табл. 3); $\sigma_{уд \text{LaInO}_3}$ – удельная намагниченность LaInO_3 при этом магнитном поле при температуре 5 К; M – молярная масса соответствующего твердого раствора; 5585 – число, равное произведению величины магнетона Бора на число Авогадро.

Магнитный момент ионов Cr^{3+} ($\mu_{\text{Cr}^{3+}}$) в твердом растворе $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$ при температуре 5 К в магнитном поле напряженностью 14 Тл рассчитывали по формуле (4)

$$\mu_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{(\sigma_{уд \text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3} - \sigma_{уд \text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{InO}_3})M}{5585 \cdot 0,004}. \quad (4)$$

Проведенные по формуле (3) расчеты (табл. 3) показали, что полученные значения магнитных моментов ионов Pr^{3+} значительно меньше теоретического значения спин-орбитального магнитного момента иона Pr^{3+} ($\mu_{\text{теор, Pr}^{3+}} = 3,58 \mu_B$ [9]). Это свидетельствует о том, что магнитные поля, при которых наблю-

даются максимальные значения величины парамагнитной намагниченности (табл. 3), не приводят к полному магнитному упорядочению парамагнитных моментов ионов Pr^{3+} .

Таблица 3

Удельная намагниченность ($\sigma_{уд}$) и магнитный момент ионов $\text{Pr}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ (μ) для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,001; 0,003; 0,004$), $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$ при температуре 5 К

Состав	$\sigma_{уд}$, Гс·см ³ /Г	μ , μ_B
$\text{La}_{0,999}\text{Pr}_{0,001}\text{InO}_3$	0,01397 ($\sigma_{\text{макс}}$ при 5 Тл)	0,75 (Pr^{3+})
$\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$	0,06775 (при 13,5 Тл)	1,22 (Pr^{3+})
$\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{InO}_3$	0,08673 ($\sigma_{\text{макс}}$ при 9Тл)	1,17 (Pr^{3+})
$\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$	0,35146 (при 14 Тл)	3,81 (Cr^{3+})

Заключение. В работе твердофазным методом из соответствующих оксидов получены твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,001; 0,003; 0,004$), $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$. Установлено, что все полученные образцы являются однофазными и имеют кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита типа GdFeO_3 . Показано, что температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ с $x = 0,001; 0,003; 0,004$, $\text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$ при температурах 25, 60, 73 и 165 К соответственно меняют знак и при более высоких температурах становятся отрицательными. Это указывает на то, что для исследованных твердых растворов на основе LaInO_3 вклады в магнитную восприимчивость парамагнитных ионов $\text{Pr}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ и диамагнитной матрицы LaInO_3 отличаются между собой незначительно, причем парамагнитный вклад ионов $\text{Pr}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ при повышении температуры уменьшается, а диамагнитный вклад от температуры не зависит. Установлено, что при 300 К увеличение напряженности магнитного поля до 14 Тл приводит к линейному увеличению диамагнитной удельной намагниченности всех исследованных твердых растворов. При температуре 5 К намагниченность твердых растворов $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3, \text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{InO}_3, \text{La}_{0,996}\text{Pr}_{0,004}\text{In}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_3$ при увеличении напряженности магнитного поля до 14 Тл увеличивается нелинейно с постепенным подходом к магнитному насыщению, которое, однако, не достигается. Установлено, что при 5 К для твердого раствора $\text{La}_{0,999}\text{Pr}_{0,001}\text{InO}_3$, в котором проведено незначительное замещение ионов

La³⁺ парамагнитными ионами Pr³⁺ (0,1 мол. %), увеличение магнитного поля до 5 Тл приводит к постепенному возрастанию величины парамагнитной удельной намагниченности. Однако при дальнейшем росте величины магнитного поля до 14 Тл происходит снижение намагни-

ченности и в магнитных полях выше 12,5 Тл она является диамагнитной. Удельная намагниченность твердых растворов на основе индата лантана, содержащего более 0,1 мол. % ионов Pr³⁺, является положительной при приложенных магнитных полях до 14 Тл.

Литература

1. Liu X., Lin J. Synthesis and luminescent properties of LaInO₃: RE³⁺ (RE = Sm, Pr and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays // *Solid State Sci.* 2009. Vol. 11. P. 2030–2036.
2. Laksminarasimhan N., Varadaraju U. V. Luminescent host lattices, LaInO₃ and LaGaO₃—a reinvestigation of luminescence of d¹⁰ metal ions // *Mater. Res. Bull.* 2006. Vol. 41. P. 724–731.
3. Luminescent properties of a new red-emitting phosphor based on LaInO₃ for LED / An Tang [et al.] // *Optoelec. Adv. Mater.* 2011. Vol. 5. No. 10. Pp. 1031–1034.
4. The luminescence of Bi³⁺ in LaInO₃, and some other perovskites / L. I. Van Steensel [et al.] // *Mater. Res. Bull.* 1995. Vol. 30, issue 11. P. 1359–1362.
5. Башкиров Л. А., Кандидатова И. Н., Першукевич П. П. Сенсibiliзирующее воздействие ионов хрома (III) на фотолюминесценцию активированного ионами празеодима люминофора на основе индата лантана // Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2014. Т. 58. № 1. С. 81–84.
6. Магнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент ионов празеодима индатов Pr_{1-x}La_xInO₃ как перспективных материалов лазерной техники / И. Н. Кандидатова [и др.] // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф. Минск, 24–26 ноября 2010 г. Ч. 2. С. 286–289.
7. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standart: Card no. 00–047–0067.
8. Кандидатова И. Н., Башкиров Л. А., Петров Г. С. Термический анализ, тепловое расширение индатов празеодима-лантана Pr_{1-x}La_xInO₃ // Труды БГТУ. Сер. 3: Химия и технология неорган. в-в. 2012. С. 29–31.
9. Кринчик Г. С. Физика магнитных явлений. М.: Изд-во МГУ, 1976. 367 с.

References

1. Liu X., Lin J. Synthesis and luminescent properties of LaInO₃: RE³⁺ (RE = Sm, Pr and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays. *Solid State Sci.*, 2009, vol. 11, pp. 2030–2036.
2. Laksminarasimhan N., Varadaraju U. V. Luminescent host lattices, LaInO₃ and LaGaO₃ – a reinvestigation of luminescence of d¹⁰ metal ions. *Mater. Res. Bull.*, 2006, vol. 41, pp. 724–731.
3. Tang An., Zhang D., Yang L., Wang X. Luminescent properties of a new red-emitting phosphor based on LaInO₃ for LED. *Optoelec. Adv. Mater.*, 2011, vol. 5, no. 10, pp. 1031–1034.
4. Van Steensel L. I., Bokhove S. G., Van de Craats A. M. The luminescence of Bi³⁺ in LaInO₃, and some other perovskites. *Mater. Res. Bull.*, 1995, vol. 30, issue 11, pp. 1359–1362.
5. Bashkirov L. A., Kandidatova I. N., Pershukovich P. P. Chromium (III) ion as a sensitizer of photoluminescence of ion-activated praseodymium of phosphor based on lanthanum indate. *Doklady Natsional'noy akademii nauk Belarusi* [Reports of the National academy of sciences of Belarus], 2014, vol. 58, no. 1, pp. 81–84 (In Russian).
6. Kandidatova I. N., Bashkirov L. A., Petrov G. S. [Magnetic susceptibility and effective magnetic moment of praseodymium ions in Pr_{1-x}La_xInO₃ indates as perspective laser materials]. *Materialy Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. («Resurso- i energosberegayushchie tekhnologii i oborudovanie, ekologicheskii bezopasnye tekhnologii»)* [Materials of the International scientific and engineering conference (“Resource- and energy-saving technologies and equipment, ecology safely technologies”)]. Minsk, 2010, pp. 286–289 (In Russian).
7. Powder Diffraction File. Swarthmore: *Joint Committee on Powder Diffraction Standart*: Card no. 00–047–0067.
8. Kandidatova I. N., Bashkirov L. A., Petrov G. S. Thermal analysis, thermal expansion of praseodymium-lanthanum indates Pr_{1-x}La_xInO₃. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2012, pp. 29–31 (In Russian).
9. Krinchik G. S. *Fizika magnitnykh yavleniy* [Physics of magnetic Phenomena]. Moscow, MGU Publ., 1976. 367 p.

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

Лобановский Леонид Сергеевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси. (220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, Республика Беларусь). E-mail: Lobanov@physics.by

Труханов Сергей Валентинович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси. (220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, Республика Беларусь). E-mail: VSM@physics.by

Латушко Сергей Игоревич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Smer444@mail.ru

Information about the authors

Yukhno Elena Kazimirovna – PhD student, the 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 – DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Bashkirov@belstu.by

Lobanovskiy Leonid Sergeevich – PhD (Physics and Mathematics), Senior Researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of The National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Lobanov@physics.by

Trukhanov Sergey Valentinovich – PhD (Physics and Mathematics), Senior Researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of The National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: VSM@physics.by

Latushko Sergey Igorevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Smer444@mail.ru

Поступила 03.03.2016

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

Л. А. Башкиров, Г. П. Дудчик, А. А. Глинская, И. А. Великанова
Белорусский государственный технологический университет

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$
И $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПРЕКУРСОРОВ $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ И ОКСИДА Bi_2O_3**

Методом твердофазных реакций были впервые синтезированы твердые растворы мультиферроиков $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ с использованием прекурсоров – ферритов $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида Bi_2O_3 . Для синтеза мультиферроиков порошки прекурсоров и оксида висмута смешивались в стехиометрических соотношениях согласно реакциям $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и отжигались при трех температурно-временных режимах: I – $T = 830^\circ\text{C}$, 30 мин; II – $T = 900^\circ\text{C}$, 30 мин; III – $T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч. Анализ дифрактограмм полученных замещенных мультиферроиков показал, что образцы $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ имели кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита.

Дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, отожженных при $T = 830$ и 900°C в течение 30 мин, показали наличие следовых количеств примесных фаз – муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Синтез, проведенный при более длительном времени отжига (4 ч при $T = 900^\circ\text{C}$) привел к получению однофазных образцов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$. Однофазные образцы $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ получены отжигом при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 30 мин.

Таким образом, можно заключить, что для получения замещенного мультиферроика $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ из прекурсора $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ оптимальным является температурно-временной режим $T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч, а для получения замещенного мультиферроика $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ из прекурсора $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ – $T = 900^\circ\text{C}$, 30 мин.

Ключевые слова: замещенные мультиферроики, ферриты, твердофазный метод синтеза, твердый раствор, прекурсор.

L. A. Bashkirov, G. P. Dudchik, A. A. Glinskaya, I. A. Velikanova
Belarusian State Technological University

**SYNTHESIS AND STRUCTURE OF SOLID SOLUTIONS $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$
AND $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ USING AS PRECURSORS $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$
AND THE OXIDE OF Bi_2O_3**

Solid solutions of substituted multiferroics $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ and $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ were synthesized by means of the solid-state reactions method using $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ as precursors and the oxide of Bi_2O_3 . For the synthesis of the multiferroics powders of $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ precursors and Bi_2O_3 oxide were mixed in a stoichiometric ratio according to the reactions $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ and $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ and calcined at three different regimes: I – $T = 830^\circ\text{C}$, 30 min; II – $T = 900^\circ\text{C}$, 30 min; III – $T = 900^\circ\text{C}$, 4h. Analysis of the diffractions patterns of substituted multiferroics showed that the samples $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ and $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ had crystal structure of rhombohedrally distorted perovskite.

Diffractograms of the $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, calcined at $T = 830$ and 900°C for 30 min, indicated trace amounts of impurity phases such a $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ mullite phase and $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ sillenite phase. Synthesis conducted at longer firing time (4 h at $T = 900^\circ\text{C}$) led to the production of the single-phase samples $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$. The single-phase samples $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ had been product at $T = 900^\circ\text{C}$, 30 min.

Thus we can conclude that the time-temperature regime 4 h at $T = 900^\circ\text{C}$ is the best for preparation of substituted multiferroic $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ of precursor $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ and for preparation of substituted multiferroic $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ of precursor $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ – 30 min at $T = 900^\circ\text{C}$.

Key words: substituted multiferroics, ferrites, solid-phase method, solid solution, precursor.

Введение. Потребности современной техники в создании устройств на основе материалов нового поколения, которые бы обеспечивали возможность магнитной записи, хранения и считывания информации, явились причиной интенсивного исследования сегнетоэлектриков, или мультиферроиков (МФ) – веществ, соче-

тающих в себе в определенных условиях принципиально разные макросвойства – электрическую и магнитную упорядоченность. Взаимодействие электрической и магнитной подсистем в мультиферроиках проявляется в виде магнитоэлектрического эффекта (МЭ-эффект) – уникального явления, которое изучается уже на

протяжении более 40 лет. Не вызывает сомнения идея о том, что одним из наиболее вероятных направлений научно-технического прогресса в эпоху информационных технологий является создание магнитоэлектрических материалов с техническими характеристиками, во много раз превышающими достигнутый мировой уровень.

Анализ развития данного направления, выполненный многочисленными исследователями на основе накопленных экспериментальных данных по синтезу и электромагнитным свойствам мультиферроиков, убедительно показал, что наиболее простыми и технологичными представителями этой группы веществ являются однофазные структуры типа перовскита – сложные оксиды на основе феррита висмута BiFeO_3 . Данное соединение – одно из немногих веществ, которые сочетают электрическое и магнитное упорядочение при рекордно высоких температурах. Для него температура Кюри (T_C) равна 1083 К, а температура перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние (T_N) равна 643 К [1]. При комнатных температурах в тонких (50–500 нм) пленках феррита висмута зафиксированы значения МЭ-эффекта, которые на порядок превышают величины, измеренные при комнатных температурах в других МФ [2]. Проблема, однако, заключается в том, что у объемных образцов феррита висмута магнитоэлектрический эффект практически не наблюдается. По мнению некоторых авторов [3], причиной, препятствующей магнитоэлектрическому взаимодействию, является несоответствие антиферромагнитной и кристаллической структур феррита висмута (так называемая пространственно-модулированная структура), приводящая к тому, что в среднем по объему МЭ-эффект и спонтанная намагниченность равны нулю.

Кроме того, получение чистого феррита висмута оказалось весьма трудной задачей. Прежде всего, из-за его структурной неустойчивости, обусловленной пограничным положением феррита BiFeO_3 в структурном типе перовскита как по параметру направленности, так и по параметру напряженности химических связей [4]. Феррит висмута отличается также термической нестабильностью при температурах спекания, поскольку температура его incongruentного плавления, по данным разных авторов, лежит в интервале 920–950°C [5, 6]. К тому же, концентрационный интервал существования фазы феррита BiFeO_3 узок, в отличие от весьма широких областей кристаллизации муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, образование которых сопутствует получению BiFeO_3 при взаимодействии оксидов Bi_2O_3 и

Fe_2O_3 [1, 5, 6] и накладывает жесткие термодинамические ограничения на синтез беспримесного феррита висмута. Высокая летучесть оксида Bi_2O_3 также оказывает негативное влияние на процесс получения феррита висмута BiFeO_3 . Частичная потеря оксида висмута в процессе спекания оксидов нарушает эквимолярность реакции между ними и приводит к образованию примесной фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с повышенным содержанием железа по сравнению с BiFeO_3 . Имеются литературные данные также о том, что структура феррита висмута и степень его чистоты при синтезе по реакции в эквимолярной смеси Bi_2O_3 и Fe_2O_3 существенно зависят от физико-химического состояния исходных реагентов.

В частности, при использовании для синтеза оксида Fe_2O_3 марки «р» производства США независимо от времени обжига смеси оксидов получались образцы феррита висмута, сильно загрязненные балластными фазами [6]. Сделано предположение, что кинетический фактор – высокая реакционная активность данной марки оксида железа приводит к началу кристаллизации примесных фаз при более низкой температуре, чем температура образования феррита висмута.

Таким образом, имеющиеся данные о сложном механизме образования феррита висмута в эквимолярной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, его зависимости от ряда термодинамических и кинетических факторов свидетельствуют о невозможности получения чистых образцов BiFeO_3 и о необходимости поиска других путей синтеза мультиферроиков на основе феррита висмута.

Многочисленные исследования феррита висмута показали, что перспективным путем, позволяющим стабилизировать феррит висмута и улучшить его магнитоэлектрические свойства, является направленный синтез твердых растворов на основе BiFeO_3 , т. е. частичное замещение ионов висмута или ионов железа ионами других элементов [4]. Таким образом, твердые растворы на основе феррита висмута можно разбить на две основные группы: с замещением ионов висмута и с замещением ионов железа.

Как правило, в первом случае используются ионы редкоземельных элементов [3, 6, 7]. При этом отмечается рост МЭ-эффекта, связанного с особыми магнитными свойствами РЗЭ: несмотря на то, что их собственное ферромагнитное упорядочение происходит лишь при очень низких температурах, магнитная природа (f -магнетизм) РЗЭ проявляется в усилении обменного взаимодействия между другими ферромагнитными ионами, в данном случае ионами Fe^{3+} , что и приводит к росту T_N . В то же время замещение легкодеформируемых ионов Bi^{3+} «жестки-

ми» (лантаноидное сжатие) ионами РЗЭ приводит к понижению температуры Кюри T_C . Подобное сближение температур T_N и T_C весьма желательно для практических применений.

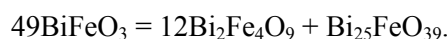
Замещение ионов железа проводят ионами 3d-металлов (Cr, Mn, Co, Ni, Zn) с близкими ионными радиусами. Ионы переходных 3d-металлов благодаря промежуточной степени окисления, реализуемой в оксидных соединениях при твердофазном синтезе, обладают собственным магнитным моментом, что способствует нарушению антиферромагнитного упорядочения и может оказывать благоприятное влияние на разрушение пространственно-спиновой модуляции. Кроме того, близость ионных радиусов и электронного строения ионов железа в составе феррита висмута и вводимых заместителей должны, по-видимому, способствовать расширению интервала существования непрерывных твердых растворов [6, 7].

Основная часть. На кафедре физической и коллоидной химии БГТУ в течение ряда лет ведутся систематические исследования по разработке способов синтеза МФ на основе феррита висмута керамическим методом с использованием различных исходных реагентов, а также по изучению закономерностей влияния одновременного изовалентного замещения Bi^{3+} и Fe^{3+} в BiFeO_3 парами ионов: La^{3+} и Co^{3+} ; Pr^{3+} и Co^{3+} ; La^{3+} и Ga^{3+} и другими на кристаллическую структуру, электрические и магнитные свойства образующихся при этом твердых растворов.

Были исследованы [9] условия синтеза феррита висмута из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида железа Fe_2O_3 твердофазным методом по реакции



Анализ дифрактограмм показал, что образцы феррита BiFeO_3 , полученные спеканием реагентов при температуре 750°C в течение 4 ч, имеют кристаллическую структуру ромбоэдрического перовскита, но вместе с тем содержат следы примесных фаз – муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Увеличение продолжительности дополнительной тепловой обработки образцов привело к незначительному росту содержания примесей, вероятно, из-за разложения феррита висмута на $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ по реакции

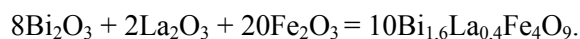
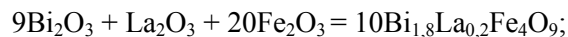


Уменьшением продолжительности обжига до 2 ч при более высокой температуре – 800°C удалось добиться значительного снижения количества примесных фаз. По сравнению с твердофазным методом синтеза феррита висмута BiFeO_3 из соответствующих оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 [8] содержание примесей уменьшилось от 5 до 3% [9].

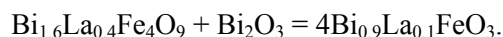
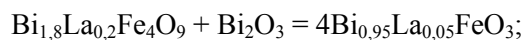
Различными методами и с использованием разных исходных реагентов были впервые синтезированы твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [10] и изучены их свойства. В работе [11] изучалась возможность синтеза поликристаллических образцов твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при $x = 0; 0,2; 0,5; 1,0$ с использованием в качестве прекурсоров феррита висмута BiFeO_3 и кобальтита празеодима PrCoO_3 . Предварительно прекурсоры получали спеканием соответствующих оксидов. Определены температурные и временные режимы синтеза прекурсоров и твердых растворов и параметры их кристаллических решеток. Было установлено, что по сравнению с синтезом образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ непосредственно из оксидов металлов [8] метод получения их из прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3 является более перспективным, поскольку конечный продукт содержит незначительное количество примесных фаз. Кроме того, синтез из прекурсоров позволяет снизить температуру спекания и продолжительность термообработки [11].

Дальнейшим развитием этого научного направления явились исследования условий синтеза и свойств кристаллических образцов замещенных мультиферроиков $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ с использованием прекурсоров – ферритов $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида Bi_2O_3 .

Первая стадия синтеза – получение прекурсоров $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,4$) из оксидов висмута, лантана и железа по реакциям



Вторая стадия – синтез замещенных мультиферроиков $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ из полученных прекурсоров и оксида Bi_2O_3 по реакциям



Для синтеза поликристаллических образцов прекурсоров $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,4$) керамическим методом использовали оксиды висмута Bi_2O_3 , лантана La_2O_3 и железа Fe_2O_3 высокой степени чистоты (квалификация «х. ч»). Реактивный оксид лантана предварительно отжигался при температуре 1000°C в течение 2 ч. Порошки исходных оксидов, взятые в соответствующих молярных соотношениях, смешивали с добавлением этанола и мололи в планетарной мельнице Pulverizette 6.0 в течение 30 мин. Полученную шихту с внесенным этанолом прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые затем высушивали на воздухе для удале-

ния спирта в течение 1–2 ч при температуре 100°C. Синтез прекурсоров осуществляли в две стадии. Вначале высушенные таблетки отжигали на воздухе на подложках из оксида алюминия при температуре 800°C в течение 4 ч, затем их дробили, перемалывали до достаточно высокой степени дисперсности, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5×5 мм² и повторно обжигали на воздухе при температуре 800°C в течение 4 ч. Охлаждение образцов от температуры спекания до комнатной проводилось медленно, со скоростью примерно 2–3 град/мин. Для предотвращения взаимодействия таблеток с материалом подложки (Al_2O_3) на ее поверхность наносился буферный слой шихты соответствующего состава. Двухстадийный синтез обеспечивал более полное взаимодействие реагентов и получение конечного продукта с наименьшим содержанием посторонних фаз.

Для синтеза образцов твердых растворов ферритов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ полученные порошки прекурсоров $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,4$) соответственно и оксида висмута смешивали в стехиометрических соотношениях и подвергали помолу с добавлением этанола. Из шихты прессовали таблетки таких же размеров, как и в случае прекурсоров, высушивали на воздухе и спекали при трех различных режимах: I – $T = 830^\circ\text{C}$, 30 мин; II – $T = 900^\circ\text{C}$, 30 мин; III – $T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч.

Идентификация образцов прекурсоров $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,4$) и твердых растворов МФ $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ проводилась путем рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы получали на рентгеновском ди-

фрактометре D8 Advance фирмы Bruker в диапазоне углов 2Θ 20–80 град с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения пошаговым методом съемки. Определение параметров кристаллической решетки проводилось при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных International Centre for Diffraction Data Joint Committee on Powder Diffraction Standards (ICDD JCPDS).

Дифрактограммы поликристаллических образцов прекурсоров $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,4$) представлены на рис. 1. Для сравнения на этом же рисунке дана дифрактограмма образца незамещенного феррита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, синтезированного нами по описанной выше методике. Из рис. 1 следует, что образец незамещенного феррита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ является однофазным. Параметры его кристаллической решетки соответствуют орторомбической кристаллической структуре ($a = 0,7960 \pm 0,0002$ нм, $b = 0,8430 \pm 0,0003$ нм, $c = 0,5991 \pm 0,0003$ нм, $V = 0,402 \pm 0,018$ нм³) и хорошо согласуются с литературными данными ($a = 0,795$ нм, $b = 0,8428$ нм, $c = 0,6005$ нм, $V = 0,4023$ нм³) [12]. Однако замещение части ионов висмута Bi^{3+} от 20 до 40 мол. % ионами лантана La^{3+} приводит к появлению примесной фазы феррита BiFeO_3 , причем количество примесной фазы увеличивается по мере увеличения степени замещения.

На рис. 2 и 3 представлены дифрактограммы поликристаллических образцов замещенных мультиферроиков $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, синтезированных при различных температурно-временных режимах термообработки.

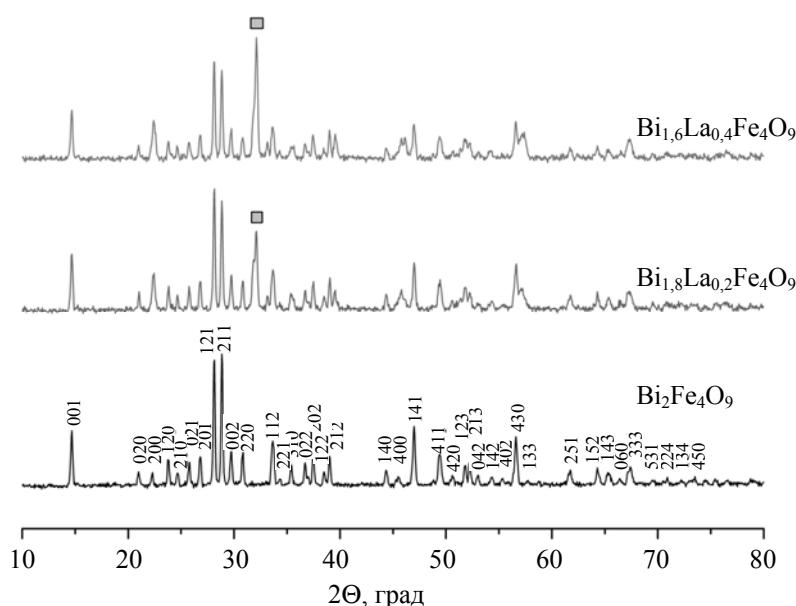


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов прекурсоров $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ (■ – примесная фаза BiFeO_3)

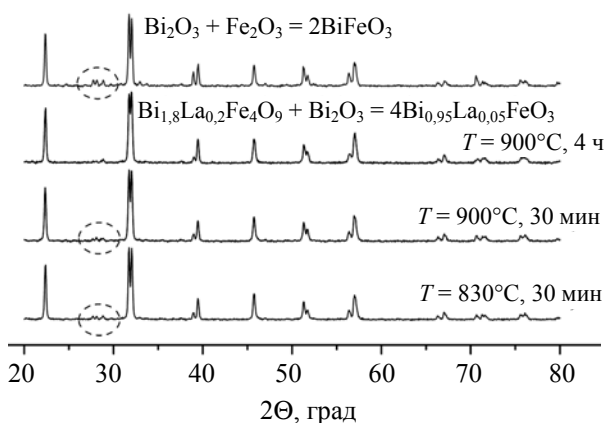


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы феррита $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, синтезированного при различных условиях

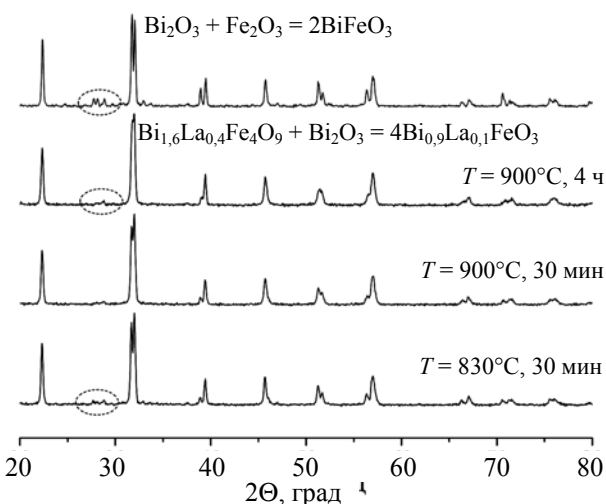


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы феррита $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, синтезированного при различных условиях

Для сравнения на рис. 1 и 2 приведены дифрактограммы незамещенного феррита висмута BiFeO_3 , синтезированного твердофазным методом из соответствующих оксидов [8].

Анализ дифрактограмм образцов замещенного феррита $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ показал, что он имеет кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Вместе с тем на дифрактограммах образца, обожженного при температуре 830°C в течение 30 мин и при температуре 900°C в течение 30 мин, присутствуют рефлексы, соответствующие следовым количествам примесных фаз, в частности антиферромагнитной фазы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитной фазы силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. На рис. 2 эти рефлексы обозначены пунктирными овалами. При этом образец феррита висмута $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, синтезированный обжигом при температуре 900°C в течение 4 ч, является однофазным.

В таблице приведены параметры кристаллической решетки ферритов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и незамещенного BiFeO_3 .

Параметры a , α и объем V элементарной ячейки для замещенных ферритов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и незамещенного BiFeO_3

Температурно-временной режим обжига образцов	a , Å	α , град	V , Å ³
$\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$			
$T = 830^\circ\text{C}$ 30 мин	3,969(6)	89,442	62,545
$T = 900^\circ\text{C}$ 30 мин	3,967(0)	89,523	62,425
$T = 900^\circ\text{C}$ 4 ч	3,960(5)	89,607	62,12
$\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$			
$T = 900^\circ\text{C}$ 4 ч	3,965(8)	89,520	62,364
Незамещенный BiFeO_3			
BiFeO_3 [8]	3,962(2)	89,433	62,190
BiFeO_3 [12]	3,9600	89,50	62,10

Из анализа дифрактограмм образцов замещенного феррита $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, представленных на рис. 3, следует, что образцы, синтезированные обжигом смеси реагентов при температуре 830°C в течение 30 мин и при температуре 900°C в течение 4 ч, содержат незначительные количества примесных фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (пунктирные овалы на рис. 3). Образец, синтезированный при температуре 900°C в течение 30 мин, является однофазным и имеет ромбоэдрическую структуру. По мере увеличения продолжительности обжига при этой же температуре от 30 мин до 4 ч наблюдался переход от ромбической к орторомбической структуре.

Закключение. Твердофазным методом синтезированы твердые растворы замещенных мультиферроиков $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ из прекурсоров $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3 . Предварительно полученные из соответствующих оксидов висмута, лантана и железа термообработкой при 800°C в течение 8 ч твердые растворы прекурсоров $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ содержали незначительное количество примесной фазы феррита BiFeO_3 и имели кристаллическую структуру муллита.

Установлено, что для синтеза однофазных поликристаллических образцов замещенного МФ состава $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ оптимальными условиями термообработки смеси прекурсора $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида висмута является температура 900°C в течение 4 ч. Для синтеза однофазного замещенного МФ состава $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ из прекурсора $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида висмута наиболее оптимальной является температура 900°C при менее продолжительном времени обжига – 30 мин, поскольку при увеличении продолжительности обжига наблюдается пере-

ход от ромбоэдрической к орторомбической структуре. Верхняя температура обжига исходной шихты лимитировалась температурами инконгруэнтного плавления муллита (960°C) и феррита висмута BiFeO_3 ($930\text{--}950^\circ\text{C}$).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что разработанный новый метод твердофазного синтеза замещенных мультиферроиков приводит к получению однофазных поликристаллических образцов, свободных от

присутствия примесных фаз – антиферромагнитного муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитного силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

Дальнейшее развитие разрабатываемого направления планируется проводить, исследуя условия синтеза и свойства замещенного феррита висмута состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$, который, также как и его аналог по группе редкоземельных элементов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, может оказаться перспективным для практического применения мультиферроиком.

Литература

1. Макоед И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков. Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
2. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures / J. Wang [et al.]. *Science*. 2003. Vol. 299. P. 1719–1722.
3. Звездин А. К., Пятаков А. П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // *Успехи физических наук*. 2004. Т. 174, № 4. С. 465–470.
4. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO_3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering / Y. P. Wang [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84. No.10. P. 1731–1733.
5. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // *Успехи физических наук*. 2012. Т. 182, № 6. С. 593–620.
6. Вербенко И. А., Резниченко Л. А. Инновации в области функционального материаловедения // *Инноватика и экспертиза*. 2014. Вып. 1(12). С. 40–54.
7. Оптимизация процессов синтеза и спекания ФВ и его твердых растворов с ферритами редкоземельных элементов: сб. материалов VII Международной науч.-техн. конф. «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (INTERMATIC-2009) / О. Н. Разумовская [и др.]. М.: МИРЭА: ЦНИИ «Электроника». 2009. С. 155–160.
8. Затыюпо А. А. Физико-химические свойства твердых растворов на основе феррита висмута и кобальтитов, галлатов лантана, самария со структурой перовскита: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21, 02.00.04. Минск, 2013. 190 с.
9. Синтез сегнетомагнетика BiFeO_3 из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида железа Fe_2O_3 / А. А. Затыюпо [и др.] // *Труды БГТУ*. 2014. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 44–46.
10. Физико-химические свойства твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, синтезированных с использованием различных методов / А. А. Затыюпо [и др.] // *Труды БГТУ*. 2012. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 37–41.
11. Синтез твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ методом твердофазных реакций с использованием прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3 / Л. А. Башкиров [и др.] // *Труды БГТУ*. 2013. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 16–20.
12. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card N 00-025-0090.

References

1. Makoed I. I. *Poluchenie i fizicheskie svoystva mul'tiferroika* [Preparation and physical properties of multiferroic], Brest, BrGU Publ., 2009, 181 p.
2. Wang J., Neaton B., Zhen H. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. *Science*. 2003, vol. 299, pp. 1719–1722.
3. Zvezdin A. K., Pyatkov A. P. Phase transitions and giant magnetoelectric effect in multiferroics. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Successes of physical sciences], 2004, vol. 174, no. 4, pp. 465–470 (In Russian).
4. Wang Y. P., Znau L., Zhang M. F., Chen X. Y., Liu G. M., Liu Z. G. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO_3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, vol. 84, no. 10, pp. 1731–1733.
5. Pyatkov A. P., Zvezdin A. K. Magnetoelectric materials and multiferroics. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Successes of physical sciences], 2012, vol. 182, no. 6, pp. 593–620 (In Russian).
6. Verbenko I. A., Reznichenko L. A. Innovations in Functional Materials. *Innovatika i ekspertiza* [Innovation and expertise], 2014, vol. 1(12), pp. 40–54 (In Russian).
7. Razumovskaya O. N., Verbenko I. A., Andryushin K. P., Pavelko A. A., Reznichenko L. A. Optimization of synthesis and sintering processes BiFeO_3 and its solid solutions with ferrites rare earth elements: *sb. materialov VII Mezhdunarodnoy nauch.-tekhn. konf.* («Fundamental'nye problemy radioelektronnoy

priborostroeniya)» (*INTERMATIC-2009*) [Coll. Materials of VII International Scientific and Technical. Conf. ("Fundamental problems of radio-electronic instrument" (*INTERMATIC-2009*)). Moscow, 2009, pp. 155–160 (In Russian).

8. Zatyupo A. A. *Fiziko-khimicheskie svoystva tverdykh rastvorov na osnove ferrita vismuta i kobal'titov, gallatov lantana, samariya so strukturoy perovskita: dis. kand. khim. nauk* [Physicochemical properties of solid solutions based on bismuth ferrite and cobaltites, gallates lanthanum, samarium with perovskite structure. Kand. Diss.]. Minsk, 2013. 190 p.

9. Zatyupo A. A., Bashkirov L. A., Shichkova T. A., Emello G. G. Synthesis ferroelectromagnet BiFeO_3 of precursor $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ and iron oxide Fe_2O_3 . *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 44–46 (In Russian).

10. Zatyupo A. A., Bashkirov L. A., Shichkova T. A., Petrov G. S. Physical and chemical properties of solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, synthesized using variety of methods *Trudy BGTU*. [Proceedings of BSTU], 2012, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 37–41 (In Russian).

11. Bashkirov L. A., Bolvako A. K., Dudchik G. P., Kris'ko L. Ya. Synthesis of solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ method of solid-phase reactions using BiFeO_3 and PrCoO_3 as precursors *Trudy BGTU*. [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 16–20 (In Russian).

12. Powder Diffraction File. Swarthmore: *Joint Committee on Powder Diffraction Standard*: Card N 00-025-0090.

Информация об авторах

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

Дудчик Галина Павловна – кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Dudchik@belstu.by

Глинская Анна Анатольевна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zatsiupa@mail.ru

Великанова Ирина Алексеевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Welira@tut.by

Information about the authors

Bashkirov Leonid Andreevich – DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Bashkirov@belstu.by

Dudchik Galina Pavlovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Head of the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Dudchik@belstu.by

Glinkaya Anna Anatol'yevna – PhD (Chemistry), Senior Lecturer, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zatsiupa@mail.ru

Velikanova Irina Alekseevna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Welira@tut.by

Поступила 29.02.2016

УДК 537.622

А. А. Глинская, Л. А. Башкиров, И. А. Великанова, Г. С. Петров
Белорусский государственный технологический университет

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$)

Методом твердофазных реакций синтезированы твердые растворы на основе антиферромагнитного феррита висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Установлены закономерности влияния изовалентного замещения в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов $\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ на кристаллическую структуру и магнитные свойства образующихся твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$). Показано, что в системах $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,4$), $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,15$) предельная степень замещения ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами $\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ не превышает величины 0,05. Установлено, что по мере увеличения степени замещения происходит частичное разрушение антиферромагнитного и зарождение ферромагнитного состояния, о чем свидетельствует наличие петли гистерезиса на полевых зависимостях удельной намагниченности этих образцов. При этом зарождение ферромагнитной фазы для твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ наблюдается в большей степени, чем для $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Ключевые слова: твердофазный метод синтеза, феррит висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, твердый раствор, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, намагниченность, магнитная восприимчивость.

A. A. Glinskaya, L. A. Bashkirov, I. A. Velikanova, G. S. Petrov
Belarusian State Technological University

CRYSTAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS
 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$)

Solid solutions based on antiferromagnetic bismuth ferrite $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ were synthesized by solid-state reactions method. The regularities of influence of isovalent substitution in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ of Bi^{3+} ions by rare earth elements ions $\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ on the crystal structure and magnetic properties of the resulting solid solutions $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$) were obtained. It is shown that in $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,4$), $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,15$) systems limiting degree of substitution of Bi^{3+} ions in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ by $\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ ions does not exceed 0,05. It was found that with increasing degree of substitution a partial destruction of the antiferromagnetic and the emergence of the ferromagnetic state took place. It is evidenced by the presence of hysteresis in the field dependences of the specific magnetization of these samples. Thus nucleation of ferromagnetic phase for solid solutions $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ is observed to a greater extent than for $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Key words: solid-phase method, bismuth ferrite $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, X-ray diffraction, IR spectroscopy, magnetization, magnetic susceptibility.

Введение. Феррит висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ – важный функциональный материал, который может найти применение в качестве полупроводникового химического сенсора газов, катализатора окисления аммиака в NO в промышленном производстве азотной кислоты и др. [1–4]. В последнее время происходит увеличение числа работ, посвященных твердым растворам на его основе, что связано с обнаружением в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ свойств мультиферроика. Связь между магнитной и электрической подсистемами в сегнетомагнетиках (мультиферроиках), проявляющаяся в виде магнитоэлектрических эффектов, предоставляет возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и, наоборот, осуществлять модуляцию электрических свойств магнитным полем. Это позволяет на основе этих соединений разрабатывать принципиально новые устройства магнитной памяти и спинтро-

ники, сенсоры магнитного поля, устройства записи и считывания информации и др. [5–6].

Следует отметить, что кристаллическая решетка $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ состоит из октаэдров FeO_6 , расположенных параллельно оси c , связанных с двойными тетраэдрами Fe_2O_7 . В структуре $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ имеется два различных положения четырех ионов железа Fe^{3+} : $\text{Fe}^{3+}(1)$ – занимает октаэдрическую позицию, а $\text{Fe}^{3+}(2)$ – тетраэдрическую позицию (рис. 1) [7]. В результате содержащая различные магнитные ионы железа $\text{Fe}^{3+}(1)$ и $\text{Fe}^{3+}(2)$ кристаллическая решетка может способствовать возникновению новых свойств.

В связи с этим в данной работе проведены исследования влияния изовалентного замещения в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов $\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ на кристаллическую структуру и физико-химические свойства образующихся твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$).

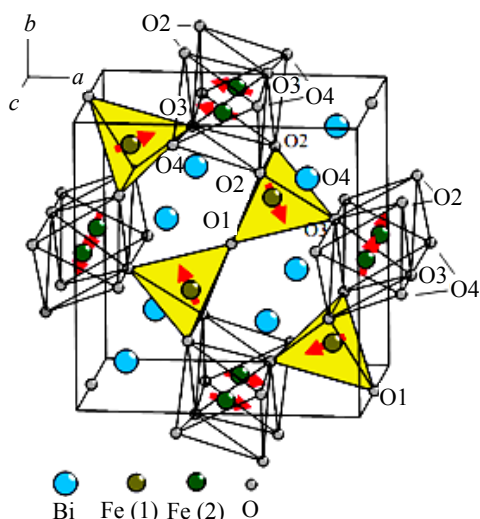


Рис. 1. Структура ячейки $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Стрелками показано направление магнитного момента в антиферромагнитном состоянии [7]

Методика эксперимента. Синтез поликристаллических образцов ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$), $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$), являющихся предметом исследования, проводили твердофазным методом из оксидов висмута, лантана, празеодима (Pr_6O_{11}), железа (Fe_2O_3) высокой чистоты. Все реактивы имели квалификацию «х. ч». Реактивный оксид лантана был предварительно обожжен при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в течение 30 мин в планетарной мельнице с добавлением этанола. Полученную шихту с до-

бавлением этанола прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые затем обжигали при 800°C на воздухе в течение 4 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$ с последующим обжигом на воздухе при 800°C в течение 4 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием CuK_α -излучения.

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

Результаты и их обсуждение. Данные рентгенофазового анализа полученного образца феррита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ показали, что $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ является однофазным и имел орторомбическую кристаллическую структуру (пр. гр. $Pbam$) с параметрами кристаллической решетки $a = 7,9595 \pm 0,0024 \text{ \AA}$; $b = 8,4297 \pm 0,0029 \text{ \AA}$; $c = 5,9912 \pm 0,0031 \text{ \AA}$; $V = 401,987 \pm 0,467 \text{ \AA}^3$, которые хорошо согласуются с литературными данными ($a = 7,9500 \text{ \AA}$; $b = 8,4280 \text{ \AA}$; $c = 6,0050 \text{ \AA}$; $V = 402,35 \text{ \AA}^3$) [8]. По мере увеличения степени замещения ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} , Pr^{3+} происходит изменение параметров кристаллической решетки a , b , c , а также объема элементарной ячейки V (табл. 1).

Таблица 1

Параметры кристаллической решетки твердых растворов ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$

Степень замещения x	a , нм	b , нм	c , нм	c/a	V , нм ³
$\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$					
0	$0,7959 \pm 0,0002$	$0,8432 \pm 0,0002$	$0,5998 \pm 0,0002$	$0,7536 \pm 0,0004$	$0,4025 \pm 0,0317$
0,05	$0,7960 \pm 0,0002$	$0,8432 \pm 0,0002$	$0,5994 \pm 0,0002$	$0,7530 \pm 0,0004$	$0,4023 \pm 0,0345$
0,1	$0,7956 \pm 0,0002$	$0,8434 \pm 0,0003$	$0,5997 \pm 0,0002$	$0,7538 \pm 0,0004$	$0,4024 \pm 0,0368$
0,2	$0,7968 \pm 0,0002$	$0,8435 \pm 0,0002$	$0,5997 \pm 0,0002$	$0,7526 \pm 0,0005$	$0,4031 \pm 0,0398$
0,3	$0,7967 \pm 0,0002$	$0,8444 \pm 0,0003$	$0,6005 \pm 0,0002$	$0,7537 \pm 0,0005$	$0,4040 \pm 0,0389$
0,4	$0,7959 \pm 0,0003$	$0,8436 \pm 0,0003$	$0,6000 \pm 0,0003$	$0,7537 \pm 0,0006$	$0,4028 \pm 0,0474$
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [8]	0,7950	0,8428	0,6005		0,4024
$\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$					
0	$0,7959 \pm 0,0002$	$0,8432 \pm 0,0002$	$0,5998 \pm 0,0002$	$0,7536 \pm 0,0004$	$0,4025 \pm 0,0317$
0,05	$0,7953 \pm 0,0003$	$0,8450 \pm 0,0003$	$0,5999 \pm 0,0003$	$0,7543 \pm 0,0006$	$0,4032 \pm 0,0474$
0,1	$0,7959 \pm 0,0003$	$0,8452 \pm 0,0003$	$0,6001 \pm 0,0003$	$0,7540 \pm 0,0006$	$0,4037 \pm 0,0473$
0,15	$0,7962 \pm 0,0003$	$0,8451 \pm 0,0004$	$0,6003 \pm 0,0003$	$0,7539 \pm 0,0006$	$0,4039 \pm 0,0475$
0,2	$0,7975 \pm 0,0003$	$0,8448 \pm 0,0003$	$0,6010 \pm 0,0002$	$0,7536 \pm 0,0006$	$0,4049 \pm 0,0470$

Таблица 2

Частоты полос поглощения ИК-спектров твердых растворов ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$

Соединение, $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$	Частоты полос поглощения валентных колебаний связей $\text{Fe}(2) - \text{O}$ в тетраэдрах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$, cm^{-1}			Частоты полос поглощения деформационных колебаний связей $\text{Fe}(2) - \text{O} - \text{Fe}(2)$ в тетраэдрических парах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$ димера Fe_2O_7	Частоты полос поглощения деформационных колебаний связей $\text{O} - \text{Fe}(2) - \text{O}$ в тетраэдрических парах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$ димера Fe_2O_7	Частоты полос поглощения валентных колебаний связей $\text{Fe}(1) - \text{O}$ в октаэдрах $\text{Fe}(1)\text{O}_6$			
$\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$									
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	812	668	637	602	522	494	471	439	
$\text{Bi}_{1,95}\text{La}_{0,05}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	669	639	605	530	496	474	441	
$\text{Bi}_{1,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	669	639	606	536	497	474	442	
$\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	671	640	606	538	498	475	444	
$\text{Bi}_{1,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	671	640	608	540	501	480	445	
$\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	671	641	610	559	502	480	446	
$\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$									
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	812	668	637	602	522	494	471	439	
$\text{Bi}_{1,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	667	637	604	534	497	472	441	
$\text{Bi}_{1,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	665	637	605	535	502	472	441	
$\text{Bi}_{1,85}\text{Pr}_{0,15}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	663	638	606	534	499	473	441	
$\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	660	638	607	536	499	473	442	

Показано, что в системах $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,4$), $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,2$) предельная степень замещения ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами La^{3+} , Pr^{3+} не превышает величины 0,05. Данные рентгенограмм исследуемых образцов указывали также на незначительное содержание в них примесной фазы BiFeO_3 , количество которой по мере увеличения степени замещения несколько возрастало.

Закономерные изменения частот полос поглощения, обусловленных валентными и деформационными колебаниями, для образцов систем $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ свидетельствуют об образовании твердых растворов на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. При замещении происходит смещение полос поглощения в высокочастотную область (табл. 2), что является следствием уменьшения длин связей $\text{Fe} - \text{O}$, особенно в октаэдрах FeO_6 , и уменьшением углов $\text{O} - \text{Fe} - \text{O}$.

Показано, что при замещении ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами La^{3+} и Pr^{3+} , имеющими значительно меньший размер, чем ионы Bi^{3+} , искажаются тетраэдры FeO_4 , что влечет за собой изменение энергии кристаллического поля, и, как следствие, изменение $3d$ -электронной конфигурации Fe^{3+} . Данное обстоятельство сказывается и на величине удельной намагниченности, которая по мере увеличения степени замещения растет, но при этом происходит не-

значительное смещение температуры Нееля T_N в низкотемпературную область. Так, для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, который является антиферромагнетиком, температура Нееля T_N равна 258 К. При введении ионов La^{3+} в кристаллическую решетку $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ происходит смещение T_N в низкотемпературную область, и для $\text{Bi}_{1,95}\text{La}_{0,05}\text{Fe}_4\text{O}_9$ она равна 246 К, а при дальнейшем увеличении степени замещения остается практически неизменной, и для $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ $T_N = 243$ К (рис. 2).

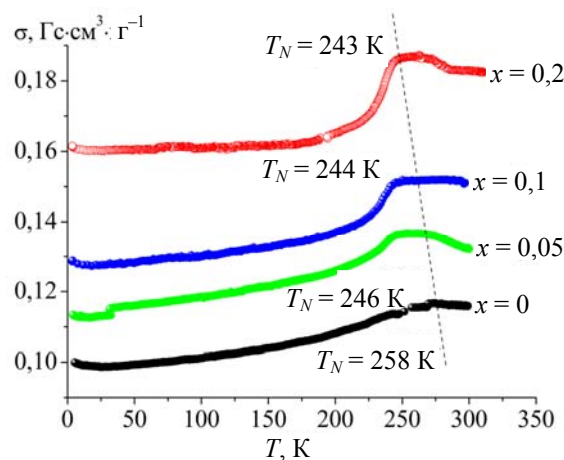


Рис. 2. Температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma_{уд}$ для образцов ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ при различной степени замещения x

Аналогичное поведение наблюдается и для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,2$), например, для $\text{Bi}_{1,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_4\text{O}_9$ $T_N = 250$ К, а при дальнейшем увеличении степени замещения остается практически неизменной, и для $\text{Bi}_{1,85}\text{Pr}_{0,15}\text{Fe}_4\text{O}_9$ $T_N = 252$ К. При этом максимум на температурной зависимости магнитной восприимчивости для всех твердых растворов размывается, что увеличивает ошибку при определении температуры Нееля.

Результаты исследования полевых зависимостей намагниченности для твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ при температурах 300 и 5 К указывают на наличие в образцах отрицательного обменного взаимодействия, приводящего к антиферромагнитному расположению магнитных моментов двух подрешеток (октаэдрических и тетраэдрических), в которых расположены ионы Fe^{3+} . По мере увеличения степени x замещения происходит частичное разрушение антиферромагнитного и зарождение ферромагнитного состояния, о чем свидетельствует наличие петли гистерезиса на полевых зависимостях удельной намагниченности этих образцов (рис. 3, вставка).

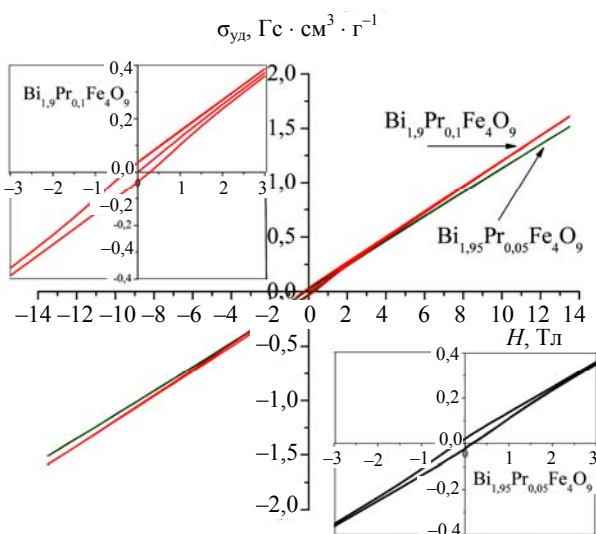


Рис. 3. Полевая зависимость удельной намагниченности ($\sigma_{уд}$) твердых растворов $\text{Bi}_{1,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{1,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_4\text{O}_9$ при температуре 300 К

Следует отметить, что при изменении знака магнитного поля на обратный при температуре 5 К небольшая петля гистерезиса наблюдается только для твердых растворов $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{1,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_4\text{O}_9$, что свидетельствует о слабом ферромагнетизме основной фазы данных образцов, а при температуре 300 К кривые размагничивания для исследованных образцов показывают отсутствие остаточной намагниченности σ_r и коэрцитивной силы H_c . При этом для

образцов ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ даже при небольшой степени замещения ($x = 0,05$) наблюдается петля гистерезиса (рис. 3), что указывает на более полное разрушение антиферромагнитного состояния при замещении ионов висмута Bi^{3+} ионами празеодима Pr^{3+} . Установлено, что по мере увеличения параметра x происходит возрастание величины остаточной намагниченности (σ_r) и коэрцитивной силы (H_c): от $0,02 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ и $1,7 \text{ кЭ}$ соответственно для $\text{Bi}_{1,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_4\text{O}_9$ до $0,05 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ и $4,1 \text{ кЭ}$ соответственно для $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ (табл. 3).

Таблица 3

Величины удельной намагниченности в магнитном поле 14 Тл (σ_{14}), остаточной удельной намагниченности (σ_r) и коэрцитивной силы H_c при 50 и 300 К для ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$

Состав x	50 К			300 К		
	σ_{14} , Гс·см ³ /г	σ_r , Гс·см ³ /г	H_c , кЭ	σ_{14} , Гс·см ³ /г	σ_r , Гс·см ³ /г	H_c , кЭ
0,05	1,74	0,01	1,7	1,5	0,02	1,7
0,01	1,86	0,04	2,8	1,6	0,02	3,2
0,15	1,99	0,05	3,3	1,7	0,03	3,4
0,20	–	–	–	1,6	0,05	4,1

Закключение. Впервые твердофазным методом синтезированы твердые растворы на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, в котором проведено частичное замещение ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов La^{3+} , Pr^{3+} значительно меньшего размера, чем ионы Bi^{3+} . По этой причине происходят изменения в кристаллической решетке, от симметрии которой во многом зависят косвенные обменные взаимодействия, приводящие к магнитному упорядочению. Рентгенофазовый анализ исследованных образцов показал, что в системах $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ предельная степень замещения x ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами La^{3+} , Pr^{3+} не превышает величины 0,05.

Показано, что при замещении ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами La^{3+} и Pr^{3+} искажаются тетраэдры FeO_4 , что ведет за собой изменение энергии кристаллического поля, и, как следствие, $3d$ -электронная конфигурация Fe^{3+} изменяется. Данное обстоятельство сказывается на величине удельной намагниченности, которая по мере увеличения степени замещения растет, но при этом происходит незначительное смещение температуры Нееля T_N в низкотемпературную область.

Результаты исследования полевых зависимостей намагниченности для ферритов

$\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ при температурах 300 и 5 К показывают, что частичное изovalентное замещение ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами La^{3+} , Pr^{3+} приводит к частичному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного состояния, о чем свидетельствует наличие петли гистерезиса на полевых зависимостях удельной намагниченности этих образ-

цов. При этом зарождение ферромагнитной фазы для твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ наблюдается в большей степени, чем для $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Таким образом, по мере уменьшения радиуса замещающего иона и при увеличении степени замещения происходит разрушение антиферромагнитного и зарождение ферромагнитного состояния.

Литература

1. Ruan Q.-J., Zhang W.-D. Tunable Morphology of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Crystals for Photocatalytic Oxidation // *Journal Phys. Chem.* 2009. Vol. 113. P. 4168–4173.
2. Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanoparticles / M. Zhang [et al.] // *Journal All. Comp.* 2011. Vol. 509. P. 809–812.
3. Газочувствительные датчики на основе ферритов висмута / А. С. Погосян [и др.] // *Журнал аналит. химии.* 1990. Т. 45. Вып. 7. С. 1349–1354.
4. Size-Dependent Magnetic, Photoabsorbing, and Photocatalytic Properties of Single-Crystalline $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Semiconductor Nanocrystals / Q. Zhang [et al.] // *Journal Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115. P. 25241–25246.
5. Catalan G., Scott J. F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite // *Advanced Materials.* 2009. Vol. 21. P. 2463–2485.
6. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // *Успехи физических наук.* 2012. Т. 182, № 6. С. 593–620.
7. Phonon and magnon scattering of antiferromagnetic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ / M. N. Iliev [et al.] // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81. P. 024302-1–024302-8.
8. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00-025-0090.

References

1. Ruan Q.-J., Zhang W.-D. Tunable Morphology of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Crystals for Photocatalytic Oxidation. *Journal Phys. Chem.*, 2009, vol. 113, pp. 4168–4173.
2. Zhang M. [et al.]. Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanoparticles. *Journal All. Comp.*, 2011, vol. 509, pp. 809–812.
3. Pogosyan A. S. [et al.]. Gas-sensitivity gauges on the basis of bismuth ferrite. *Zhurnal Analiticheskoy khimii* [Journal Analytical Chemistry], 1990, vol. 45, no. 7, pp. 1349–1354 (In Russian).
4. Zhang Q. [et al.]. Size-Dependent Magnetic, Photoabsorbing, and Photocatalytic Properties of Single-Crystalline $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Semiconductor Nanocrystals. *Journal Phys. Chem. C.*, 2011, vol. 115, pp. 25241–25246.
5. Catalan G., Scott J. F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite. *Advanced Materials*, 2009, vol. 21, pp. 2463–2485.
6. Pyatakov A. P., Zvezdin A. K. Magnetoelectric materials and multiferroics. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Successes of physical sciences], 2012, vol. 182, no. 6, pp. 593–620 (In Russian).
7. Iliev M. N. Phonon and magnon scattering of antiferromagnetic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. *Phys. Rev. B.*, 2010, vol. 81, pp. 024302-1–024302-8.
8. Powder Diffraction File. Swarthmore: *Joint Committee on Powder Diffraction Standard*: Card № 00-025-0090.

Информация об авторах

Глинская Анна Анатольевна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zatsiupa@mail.ru

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

Великанова Ирина Алексеевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Welira@tut.by

Петров Геннадий Стефанович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: PetrovGS@belstu.by

Information about the authors

Glinskaya Anna Anatol'yevna – PhD (Chemistry), Senior Lecturer, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zatsiupa@mail.ru

Bashkirov Leonid Andreevich – DSc (Chemistry), Professor, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Bashkirov@belstu.by

Velikanova Irina Alekseevna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Welira@tut.by

Petrov Gennadiy Stefanovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: PetrovGS@belstu.by

Поступила 29.02.2016

УДК 666.942.2:666.9.015.224

М. К. Ситько, Н. Г. Стародубенко

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ
НА ПРОЦЕСС ОБЖИГА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА**

Применение минерализаторов при обжиге портландцементного клинкера является одним из действенных способов повышения эффективности цементного производства. В связи с этим целесообразным является поиск доступных интенсификаторов клинкерообразования. Одним из таких вариантов может стать шлам станции нейтрализации на ОАО «Гомельский химический завод», который образуется при нейтрализации кислых стоков известковым молоком. Ввиду того, что шлам является многокомпонентной системой, целью работы стало изучение влияния на процесс обжига портландцементного клинкера шлама и его составляющих. Для проведения исследований готовилась сырьевая смесь, идентичная по оксидному составу сырьевой смеси ОАО «Красносельскстройматериалы». В нее вводили минерализаторы в различном количестве. Показана интенсифицирующая способность вводимых минерализаторов и оптимальная их дозировка. Сделан вывод о перспективности и целесообразности использования шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод» в качестве интенсификатора процесса обжига портландцементного клинкера.

Ключевые слова: портландцемент, клинкер, обжиг, интенсификация твердофазовых реакций, минерализатор.

M. K. Sit'ko, N. G. Starodubenko

Belarusian State Technological University

**RESEARCHING OF EFFECT OF MINERALIZERS
ON THE ROASTING PROCESS OF PORTLAND CEMENT CLINKER**

Using of mineralizers on roasting of Portland cement clinker is one of the effective ways to improve the efficiency of cement manufacture. That's why searching for obtainable clinker intensifier is expedient. One of such options can be the JSC "Gomel Chemical Plant", which is formed during the neutralization of acid waste of hydrated lime slurry. Taking into account the fact that sludge is multi-component system, the purpose of work was studying of influence sludge and its components on process of Portland cement clinker roasting. For carrying out researches was prepared the raw mix which was identical on oxidic structure to raw flour of OJSC "Krasnoselskstroymaterialy". Mineralizers in variety amount were putting into it. The intensifying ability of the added mineralizers and their optimum dosage is shown. The conclusion about prospects and expediency of using of a sludge neutralization station JSC «Gomel Chemical Plant» as an intensifier of process of roasting of cement clinker was made.

Key words: portland cement, clinker, roasting, intensification of solid-phase reaction, mineralizers.

Введение. Производство портландцемента является весьма энергоемким, доля тепловой энергии в себестоимости составляет около 65%. Значительное повышение стоимости природного топлива явилось побудительной мотивацией для возобновления работ, направленных на сокращение затрат на обжиг цементного клинкера.

Решение указанной задачи может осуществляться путем усовершенствования конструкции обжигового агрегата, использования Р-обжига, внедрения альтернативных способов производства цементного клинкера, замены части сырьевой смеси техногенными продуктами и др. [1]. Одним из весьма перспективных путей экономии топливно-энергетических ресурсов является интенсификация минералообразования на стадии обжига сырьевой смеси во вращающейся печи.

Из литературных источников известна высокая эффективность работы минерализаторов в качестве интенсификаторов обжига при вве-

дении их в количестве менее 1 мас. %. Известно, что за счет добавления хлоридов, сульфатов, фосфатов, нитратов и других солей некоторых металлов достигается снижение температуры образования клинкерного расплава [2] и вместе с этим многокомпонентная система переходит из твердофазового состояния в более реакционноспособное (Т–Ж).

Авторами [3] были выполнены исследования по изучению влияния различных солей, и прежде всего галогенидов, на процесс обжига цементного клинкера. Анализ результатов показывает, что введение фторидов в количестве 2 мас. % позволяет снизить температуру обжига на 100–150°C.

По результатам исследований [4] проведены промышленные испытания по введению 0,4–0,7 мас. % фторида кальция (в пересчете на клинкер) в сырьевую смесь ОАО «Красносельскстройматериалы». Плавиновый шпат вводили в

сырьевую мельницу домола, обжиг шлама проводился в печах производительностью 53 т/ч. Введением фторида кальция удалось повысить производительность печи на 1,0–1,5 т/ч (при вводе 0,7 мас. % CaF_2) без увеличения расхода топлива.

Однако широкое применение фторида кальция затруднено в связи с ограниченностью запасов природного флюорита и их удаленности от предприятий, что вызывает трудности и дополнительные затраты на транспортировку. Производство технического флюорита недостаточно масштабно и его стоимость высока. В этой связи поиск доступных и недорогих фторсодержащих материалов является актуальной задачей.

Перспективным направлением может стать использование в качестве фторсодержащего минерализатора техногенного сырья – шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод». Он образуется в результате нейтрализации известковым молоком кислых стоков из серно-кислотных цехов, цеха производства фосфорной кислоты и цеха фтористого алюминия и криолита.

Состав шлама по результатам химического анализа следующий (мас. %): CaO – 43,8–46,4; F^- – 12,3–16,4; SO_3 – 1,8–2,4; P_2O_5 – 5,3–8,2. Влажность шлама находится в пределах 50–60 мас. %. Вещественный состав шлама представлен на рентгенограмме (рис. 1).

Накопление указанного шлама на сегодняшний день составляет порядка 100 тыс. т, что создает серьезную экологическую нагрузку в регионе. Под действием атмосферных осадков загрязненные воды проникают уже на глубину 25 м. В связи с этим на территории предприятия пробурено 16 скважин и проводится мониторинг загрязнения грунтовых вод, так как водозабор питьевой воды осуществляется с глубины 40 м.

Завод несет миллиардные затраты на складирование отходов. Также нужно отметить, что шлам станции нейтрализации является весьма опасным в связи с высоким содержанием фторида кальция (растворимость CaF_2 – 0,015–0,016 г/л).

В связи с вышеизложенным, целью исследований явилась оценка минерализующего действия шлама станции нейтрализации и возможность использования его в качестве добавки в сырьевую смесь при производстве портландцементного клинкера.

Основная часть. На кафедре химической технологии вяжущих материалов БГТУ ведутся работы, направленные на решение указанных проблем. Для проведения исследований готовилась сырьевая смесь из реактивных компонентов для исключения влияния примесей на процесс обжига, идентичная по оксидному составу сырьевой смеси ОАО «Красносельскстройматериалы», мас. %: CaO – 43,1; SiO_2 – 14,5; Al_2O_3 – 3,2; Fe_2O_3 – 2,9; MgO – 1; K_2O – 0,7; SO_3 – 0,4; Na_2O – 0,2; ППП – 34.

В качестве минерализатора использовали шлам станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод». Фильтрация шламов, образующихся при нейтрализации сточных вод из разных цехов, может осуществляться отдельно или совместно. В работе использованы отдельно отфильтрованные шламы: шлам цеха фосфорной кислоты (ЦФК), шлам цеха серной кислоты (ЦСК), шлам цеха фтористых солей (фтористого алюминия и криолита) (ЦФС).

Приготовленную сырьевую смесь гомогенизировали, добавляли воду и изготавливали гранулы. Полученные гранулы высушивали и обжигали при температурах 1300, 1400 и 1440°C с выдержкой в течение 10 мин в электрической муфельной печи.

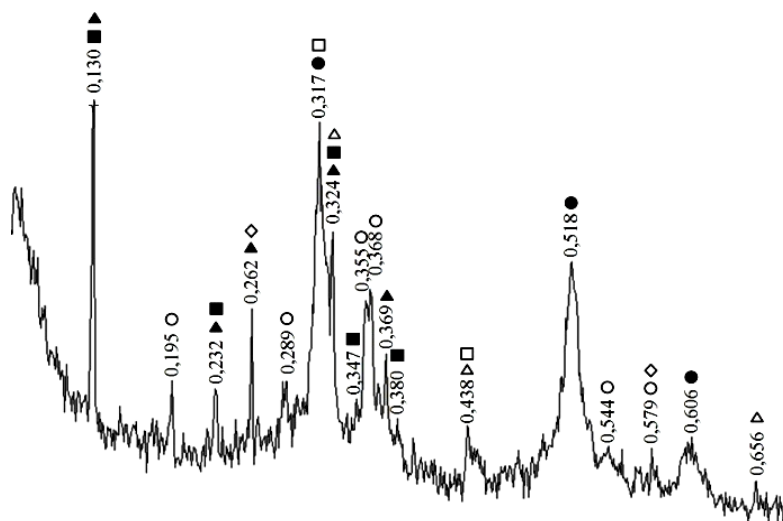


Рис. 1. Рентгенограмма шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод»:

● – CaF_2 ; ▲ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ■ – $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
○ – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$; Δ – CaCO_3 ; □ – SiO_2 ; ◇ – $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Эффективность действия минерализаторов оценивали по содержанию свободного оксида кальция в клинкере, которое определяли этилглицератным методом, основанным на взаимодействии несвязанной извести клинкера с глицерином в спиртовом растворе с образованием глицерата кальция, который оттитровывается спиртовым раствором бензойной кислоты. Результаты анализа на содержание свободного CaO полученных клинкеров представлены на рис. 2.

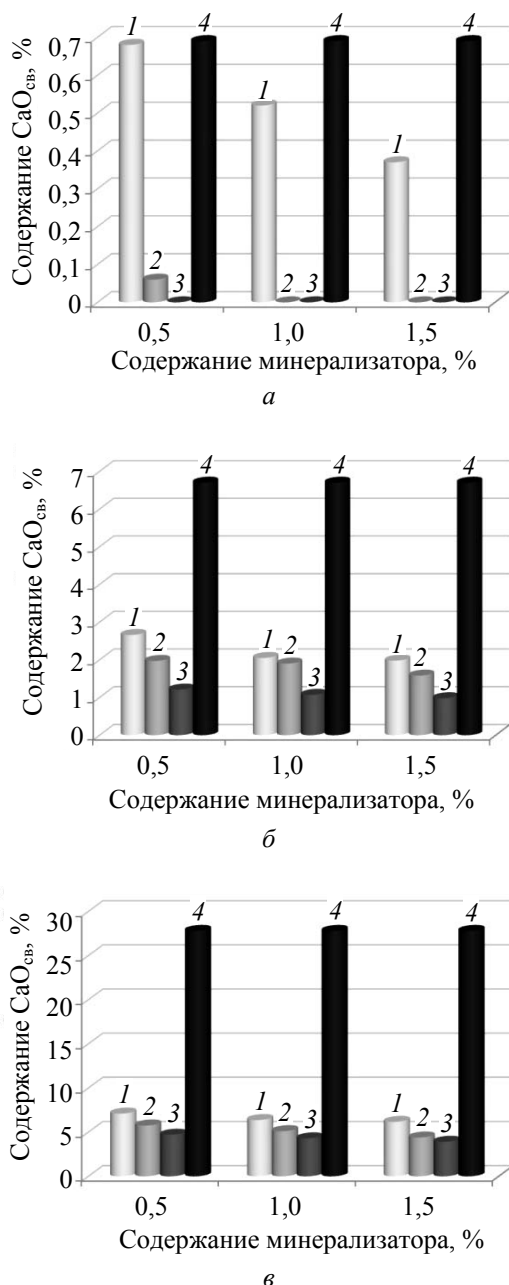


Рис. 2. Влияние количества введенного минерализатора (ЦФК, ЦСК, ЦФК) на содержание свободного оксида кальция в клинкерах, обожженных при температурах, °С:
 а – 1440; б – 1400; в – 1300;
 1 – ЦФК; 2 – ЦСК; 3 – ЦФК;
 4 – без минерализатора

Из представленных данных следует, что все указанные шламы обладают высокой минерализующей способностью, о чем свидетельствует резкое снижение содержания свободного оксида кальция в образцах. По степени эффективности действия минерализаторы можно расположить в следующем порядке: ЦФС > ЦСК > ЦФК. Оптимальное количество вводимого минерализатора составило 1% от массы сырьевой смеси.

Поскольку шламы представляют собой многокомпонентную систему, интересно было изучить минерализующее действие основных компонентов – F^- , SO_3 , P_2O_5 , которые вводили через CaF_2 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Результаты исследований представлены на рис. 3.

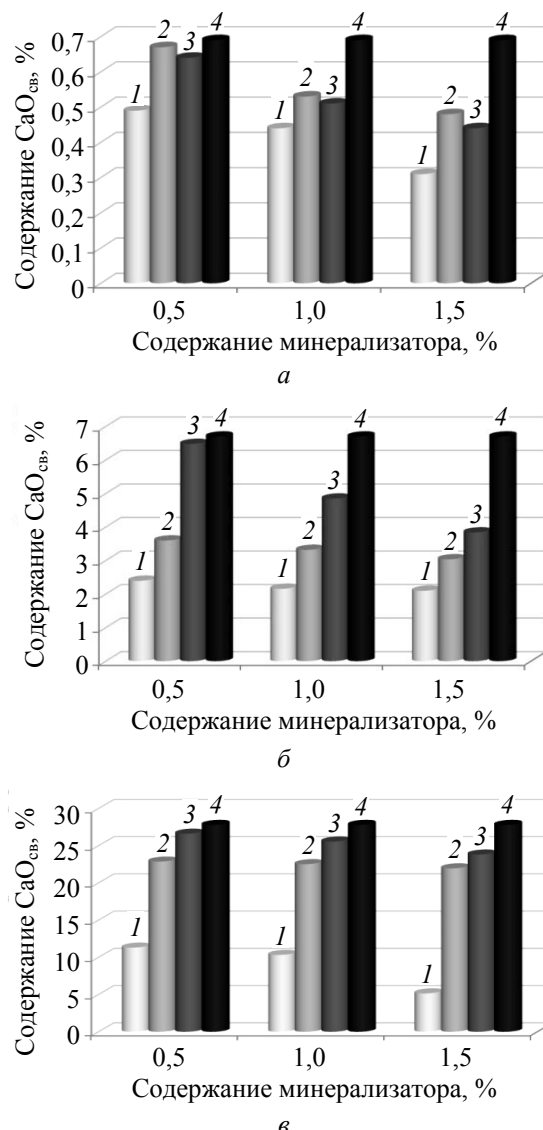


Рис. 3. Влияние количества введенного минерализатора (CaF_2 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) на содержание свободного оксида кальция в клинкерах, обожженных при температурах, °С:
 а – 1440; б – 1400; в – 1300;
 1 – CaF_2 ; 2 – Ca_2SO_4 ; 3 – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$;
 4 – без минерализатора

Согласно представленным данным, наиболее эффективным минерализатором является фторид кальция. Это связано не только с увеличением количества жидкой фазы и изменением ее свойств вследствие образования легкоплавких эвтектик, но также и с образованием промежуточных соединений ($C_{10}S_4 \cdot CaF_2$, $2C_2S \cdot CaF_2$), гидролизом фтористых солей при нагревании, влиянием фторидов на полиморфные превращения кремнезема. Ион фтора входит в структуру трехкальциевого силиката в количестве 0,5–0,9% и образует соединение $2C_3S \cdot CaF_2$ [5].

Минерализующее действие сульфата кальция зависит от температуры обжига. При температуре выше $1400^\circ C$ его эффективность резко снижается, что связано с разложением $CaSO_4$ при нагревании. Влияние SO_3 состоит в образовании сульфатов калия и натрия, которые имеют низкую точку плавления. SO_3 входит в состав силикатов и алюминатов кальция в виде соединений $C_4A_3\bar{S}$ и $C_5S_2\bar{S}$, а также он образует сульфаты щелочных элементов (K, Na) или калиево-кальциевые ($C_2K\bar{S}_3$) на последних этапах затвердевания клинкерного расплава [5].

В горячей части печи F^- и SO_3 частично улетучиваются и вместе с горячими газами поступают в охлаждающую часть системы, где в большей части реабсорбируются. Таким образом происходит циркуляция F^- и SO_3 в тепловых агрегатах.

Фосфат кальция может значительно увеличивать скорость всех реакций, идущих в процессе спекания, повышать реакционную способность извести в твердой фазе и ускорять формирование и рост кристаллов. Введение P_2O_5 в небольших количествах повышает проч-

ность цемента в связи с увеличением содержания алита и его полиморфизма [6].

Однако добавление P_2O_5 в количествах более 3% (в сочетании с F^-) приводит к существенному снижению механической прочности цемента ввиду разложения трехкальциевого силиката. P_2O_5 образует соединение состава C_3P , который образует серию твердых растворов с C_2S [5].

Заключение. Шлам станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод» оказывает высокое интенсифицирующее действие на процесс минералообразования при обжиге портландцементного клинкера, что видно по снижению содержания свободного оксида кальция в клинкере. Влияние шлама на скорость реакции связывания извести кремнеземом является не аддитивным. Установлено, что эффективность его действия значительно превосходит эффективность воздействия каждого компонента в отдельности, и это представляет научный интерес для дальнейших исследований.

Применение указанного шлама в качестве минерализатора позволяет снизить температуру обжига клинкера на $100\text{--}150^\circ C$, что положительно скажется на работе вращающейся печи в целом, уменьшит тепловые затраты на производство портландцементного клинкера, а следовательно, и стоимость цемента.

Таким образом, использование шлама станции нейтрализации для интенсификации процесса обжига портландцементного клинкера является целесообразным, перспективным и позволит не только достигнуть теплотехнического эффекта, но и решить экологическую проблему.

Литература

1. Пашченко А. А. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ. Киев: Выща школа, 1990. 223 с.
2. Волконский Б. В., Коновалов П. Ф., Макашев С. Д. Минерализаторы в цементной промышленности. М.: Изд-во литературы по строительству, 1964. 200 с.
3. Окорочков С. Д., Голышко-Вольфсон С. Л., Сычев М. М. Минерализаторы для интенсификации процесса обжига портландцементного клинкера // Сборник трудов по химии и технологии силикатов. 1957. С. 147–162.
4. Черкасов, А. В., Перескок С. А. Использование плавикового шпата для увеличения производительности цементной вращающейся печи // Цемент и его применение. 2014. № 7. С. 24–25.
5. Тейлор Х. Химия цемента: пер. с англ. М.: Мир, 1996. 560 с.
6. Цзунфу Гуань, Яминь Чень, Шоувань Цинь Влияние фосфора на образование портландцементного клинкера с высоким содержанием алита // Цемент и его применение. 2011. № 1. С. 144–149.

References

1. Pashchenko A. A. *Energoberegayushchie i bezotkhodnye tekhnologii polucheniya vyazhushchikh veshchestv* [Energy-saving and non-waste technologies obtaining binding materials]. Kiev, Vyshcha shkola Publ., 1990. 223 p.
2. Volkonskiy B. V., Konovalov P. F., Makashev S. D. *Mineralizatory v tsementnoy promyshlennosti* [Mineralizer in the cement industry]. Moscow, Izdatel'stvo literatury po stroitel'stvu Publ., 1964. 200 p.

3. Okorokov S. D., Golyenko-Vol'fson S. L., Sychev M. M. Mineralizer for the intensification of the burning process of Portland cement clinker. *Sbornik trudov po khimii i tekhnologii silikatov* [The collection of works on the chemistry and technology of silicates], 1957, pp. 147–162 (In Russian).

4. Cherkasov A. V., Pereskoc S. A. Use of fluorspar for increasing productivity the cement rotary kiln. *Tsement i yego primenenie* [Cement and its Applications], 2014, no. 7, pp. 24–25 (In Russian).

5. Taylor H. F. W. *Cement Chemistry*. London, Academic Press, 1990. 511 p. (Russ. ed.: Teylor Kh. Khimiya tsementa. Moscow, Mir Publ., 1996. 560 p.).

6. Tszunfu Guan', Yamin' Chen', Shouvan' Tsin'. Effect of phosphorus on the formation of Portland cement clinker with a high content of alite. *Tsement i yego primenenie* [Cement and its Applications], 2011, no. 1, pp. 144–149 (In Russian).

Информация об авторах

Ситько Мария Константиновна – магистр технических наук, аспирант кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: miss.sitko@mail.ru

Стародубенко Наталья Георгиевна – младший научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.ru

Information about the authors

Sit'ko Mariya Konstantinovna – Master of Engineering, PhD student, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: miss.sitko@mail.ru

Starodubenko Natal'ya Georgievna – Junior researcher, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.ru

Поступила 04.03.2016

УДК 544.65:544.4:661

А. С. Письменская, А. А. Черник, В. В. Жилинский, Н. В. Богомазова, В. С. Безбородов
Белорусский государственный технологический университет

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПЛЕНОК

Статья посвящена изучению процесса формирования прозрачной наноструктурированной сетки алюминия методом анодирования тонкого слоя алюминия с последующим химическим удалением пористого оксидного слоя. Установлено, что максимальный коэффициент светопропускания (70%) наблюдается для наноструктурированной сетки алюминия, полученной методом самоорганизованного роста пористого оксида алюминия в щавелевой кислоте при напряжении 80 В. Экспериментально показано, что формирование упорядоченной наноструктуры на основе алюминия может рассматриваться как альтернативный, более простой и экономичный метод формирования прозрачных электродов для ориентации жидких кристаллов по сравнению с традиционными методами производства дисплейных устройств.

Ключевые слова: прозрачная наноструктурированная сетка алюминия, анодирование алюминия, пористый оксид алюминия, электронная микроскопия, коэффициент светопропускания.

A. S. Pismenskaya, A. A. Chernik, V. V. Zhyllinski, N. V. Bogomazova, V. S. Bezborodov
Belarusian State Technological University

FORMATION OF ALUMINUM NANOSTRUCTURED FILMS

The paper studies the process of forming a transparent nanostructured aluminum mesh by anodizing a thin aluminum layer, followed by chemical removal of the porous oxide layer. It is found that the maximum transmittance (70%) is observed for nanostructured aluminum mesh obtained by self-organized growth of porous aluminum oxide in oxalic acid at voltage of 80 V. It is experimentally shown that the formation of ordered nanostructures based on aluminum may be regarded as an alternative, more simple and economical method for forming transparent electrodes for liquid crystal orientation when compared to traditional methods of production of display devices.

Key words: transparent nanostructured aluminum mesh, anodized aluminum, porous aluminum oxide, electron microscopy, light transmittance.

Введение. Промышленное производство всех типов дисплейных устройств с ежегодным объемом выпуска в сотни миллионов штук (активно-матричные жидкокристаллические дисплеи для телевизионной и компьютерной техники, мобильные телефоны и др.) основано на использовании прозрачного проводящего оксида In_2O_3 , легированного оловом или цинком, с оптическим пропусканием на уровне 80–85% и поверхностным сопротивлением менее 50 Ом/□ [1, 2]. Разведанные мировые запасы исходных материалов, прежде всего индия, весьма ограничены и в ближайшие несколько лет промышленность неизбежно столкнется с их существенным дефицитом. В связи с этим поиск новых альтернативных материалов с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками, а также экономическими показателями, является актуальной и практически важной задачей. Одним из направлений дальнейшего развития производства дисплейных устройств является разработка технологии формирования прозрачного слоя наноструктурированного алюминия с использованием технологии формирования нанопористого анодного оксида алюминия на поверхности стеклянной подложки [1].

Цель исследования – изучение закономерностей формирования упорядоченной наноразмерной структуры на основе алюминия методом анодирования и последующего химического удаления сформированного оксида алюминия.

Методика эксперимента. Процесс формирования пористого оксида алюминия осуществляли с помощью электрохимической установки, включающей двухэлектродную электрохимическую ячейку с графитовым катодом, источник постоянного тока марки DC POWER SUPPLY HY3020, термостат 5OK-20/0 05СИ-03 и универсального мультиметра. В качестве анода использовали стеклянные пластины размером 1×2 см со слоем алюминия толщиной 1 мкм, нанесенного на поверхность методом магнетронного напыления. Предварительная подготовка образцов перед анодированием включала трафаретное нанесение химически стойкого лака по контуру пластины; сушку лака в течение 30 мин; обезжиривание в 70%-ном этиловом спирте в ультразвуковой ванне (ВУ-09-«Я-ФП»-02) в течение 60 с. Анодирование образцов осуществляли в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при температуре от 4 до 20°C и напряжении от 30 до 80 В. Морфологические и структурные особенности пористых

оксидных пленок исследовались с помощью растрового электронного микроскопа JEOL (Япония), а также электрохимическим методом [3].

Сформированный анодный оксид алюминия подвергался ступенчатому растворению в растворе, содержащем, г/л: CrO_3 – 18; H_3PO_4 – 60 ($\rho = 1,69 \text{ г/см}^3$) при температуре 80°C , до установления постоянной массы образцов. Продолжительность каждой ступени травления составляла 15–20 с. Исследования топологии поверхности наноструктурированной пленки алюминия проводили с помощью профилографа-профилометра Абрис-ПМ7. Спектрофотометрические исследования полученных размерных алюминиевых структур выполняли при помощи спектрофотометра Metertech UV/VIS SP8001.

Основная часть. Данные хроноамперометрии указывают на то что зависимости (рис. 1, *a* и *б*) силы тока от продолжительности анодирования содержат два пика. Первый пик обусловлен развитием поверхности Al при анодировании в результате формирования слоя барьерного оксида алюминия при анодной поляризации электрода. С ростом толщины барьерного анодно-оксидного слоя увеличивается электросопротивление анода, что вызывает падение тока в ходе анодирования. При этом усиливается процесс выделения джоулевого тепла, что вызывает локальный разогрев истончающегося слоя алюминия и увеличивает скорость химического растворения оксида алюминия в щавелевой кислоте.

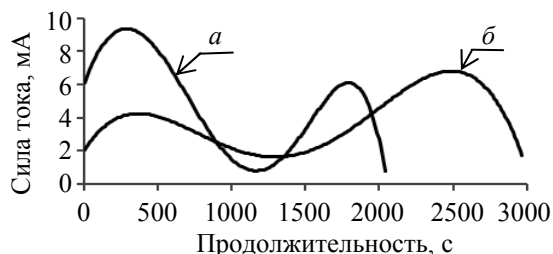


Рис. 1. Хроноамперограммы анодирования тонких пленок алюминия (1 мкм) в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при температуре 10°C и напряжении 50 (*a*) и 60 В (*б*)

Наличие второго пика на хроноамперограммах может быть связано с локальным разрушением барьерного оксида при возникновении градиентов температур на поверхности анодно-оксидной пленки и соответствующее увеличению тока окисления алюминия. Повышение напряжения анодирования с 50 до 60 В уменьшает высоту первого пика, что связано с повышенной скоростью анодного растворения алюминия на начальной стадии анодирования при формировании барьерного слоя и самоструктурировании пористого оксидного слоя. Дальнейшее повы-

шение напряжения анодирования до 80 В и температуры до 15°C приводит к исчезновению второго пика на хроноамперограммах (рис. 2), что возможно при отсутствии локального нагрева тонкого слоя проводника на завершающей стадии анодирования, и приводит к формированию однородной пористой матрицы.

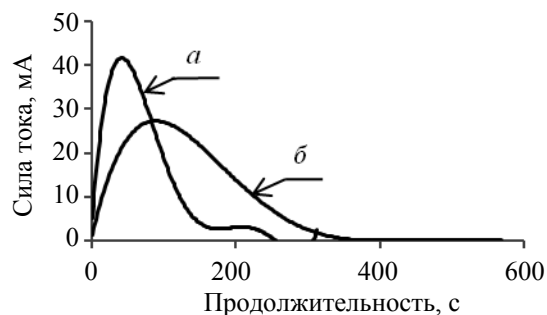


Рис. 2. Хроноамперограммы анодирования тонких пленок алюминия (1 мкм) в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 80 В и температуре 15°C (*a*) и 10°C (*б*)

Электронномикроскопические исследования слоев пористого оксида алюминия (рис. 3) показали, что с ростом температуры анодирования от 10 до 15°C наблюдается увеличение среднего диаметра пор с 98 до 213 нм и уменьшение их полидисперсности, это связано с влиянием процесса химического растворения оксида алюминия в щавелевой кислоте.

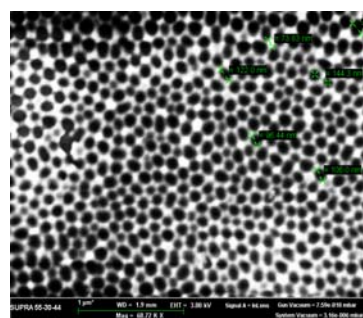
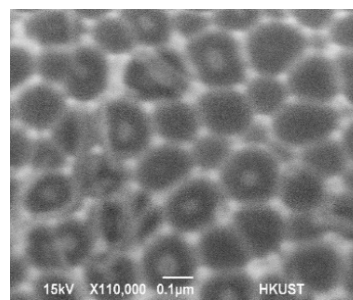


Рис. 3. Микрофотографии поверхности анодированной алюминиевой пленки при напряжении 80 В, температуре 10°C (*a*) и 15°C (*б*)

При исследовании структурных особенностей пористых пленок анодированного алюминия электрохимическим методом получены вольт-амперные характеристики с высоким коэффициентом асимметричности, равным 65,3 при напряжении ± 8 В (рис. 4). Кроме того, сублинейный характер концентрационной зависимости прямого тока в цепи $Al / Al_2O_3 / p-p$ KCl (нас.) / Pt позволяет подтвердить данные электрономикроскопических исследований о том, что в соответствующих условиях диаметр пор анодного оксида алюминия не превышает 100 нм.

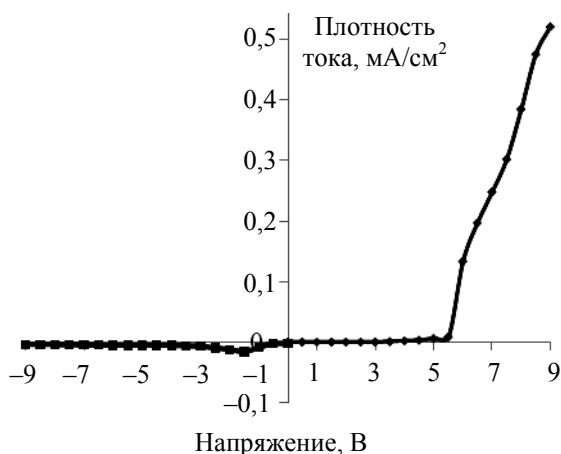


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика анодированных тонких пленок алюминия (80 В, 10°C, 0,3 М $H_2C_2O_4$) в 3%-ном растворе NaCl

С помощью профелометрических измерений установлено, что наноструктурированные алюминиевые пленки, полученные после травления анодного оксида алюминия, характеризуются шероховатостью $R_z = 70,6$ нм, и максимальная глубина проникновения алмазного щупа — 30 нм.

Спектрофотометрическим методом установлено, что полученные наноструктурированные пленки алюминия обеспечивают оптическое пропускание в видимой области спектра на уровне 40–70% (рис. 5). Наибольшее оптическое пропускание наблюдается для пленок, полученных при использовании анодирования алюминия в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 80 В и температуре 10°C. Показано, что уменьшение напряжения с 80 до 50 В

проводит к существенному понижению пропускательной способности образцов, это может быть связано с разупорядочением профилированной алюминиевой структуры.

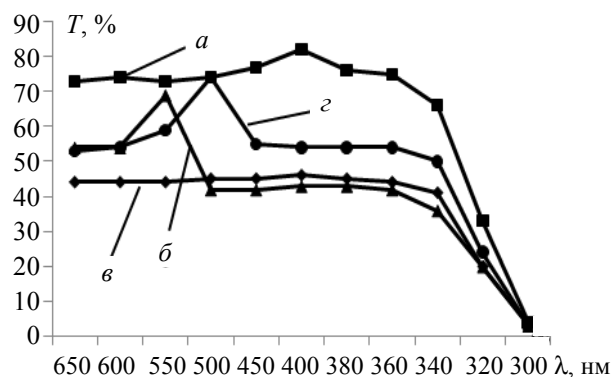


Рис. 5. Спектры оптического пропускания образца после травления: *a* — наноструктурированная сетка алюминия, полученная анодированием при 80 В и 10°C; *б* — наноструктурированная сетка алюминия, полученная анодированием при 50 В и 10°C; *в* — наноструктурированная сетка алюминия, полученная анодированием при 60 В и 10°C; *г* — наноструктурированная сетка алюминия, полученная анодированием при 80 В и 15°C

Выводы. Проведенные эксперименты по получению наноструктурированных алюминиевых пленок с использованием процесса самоорганизованного роста пористых, упорядоченных оксидных пленок при анодировании металлов показали, что повышение напряжения анодирования от 50 до 80 В при повышении температуры от 10 до 15°C приводит к увеличению характерных размеров профилированной структуры от 98 до 213 нм и повышению ее геометрической однородности. Наиболее благоприятные условия анодирования в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 80 В и температуре 10°C обеспечивают получение нанопрофилируемой алюминиевой пленки, характеризующейся шероховатостью 70,6 нм и оптическим пропусканием видимой области спектра 70%. Полученные наноструктурированные пленки алюминия имеют перспективы использования при производстве «умных» стекол, электрооптических устройств памяти, дисплейной техники различного назначения.

Литература

1. Мухин И. А. Развитие жидкокристаллических мониторов // Телевидение и радиовещание. 2006. № 4(48). С. 71–73.
2. Самарин А. В. Жидкокристаллические дисплеи: схемотехника, конструкция, применение. М.: 2002. 310с.
3. Фогель В. А. Электрохимический метод контроля защитных пленок // Электронная техника. 1971. Сер. 2, Полупроводниковые приборы. Вып. 1 (58). С. 87–93.

References

1. Mukhin I. A. Development of liquid-crystal monitors. *Televidenie i radioveshchanie* [Television and broadcast]. 2006, no. 4(48), pp. 71–73 (In Russian).
2. Samarin A. V. *Zhidkokristallicheskie displei: skhemitekhnika, konstruktsiya, primeneniye* [LSDs: circuit design, construction, use]. Moscow, 2002. 310 p.
3. Fogel' V. A. Electrochemical method of control of protective tape. *Yelektronnaya tekhnika* [Electronic technique], 1971, ser. 2, Poluprovodnikovye pribory, vol. 1 (58), pp. 87–93 (In Russian).

Информация об авторах

Письменская Александра Сергеевна – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: new260693@bk.ru

Черник Александр Александрович – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии электрохимических процессов и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alexachernik@belstu.by

Жилинский Валерий Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии электрохимических процессов и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zhilinski@yandex.ru

Богомазова Наталья Валентиновна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химической технологии электрохимических процессов и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nbogom@belstu.by

Безбородов Владимир Степанович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v_bezborodov@belstu.by

Information about the authors

Pismenskaya Aleksandra Sergeevna – Master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: new260693@bk.ru

Chernik Aleksandr Aleksandrovich – PhD, Chemistry Assistant Professor, Head of the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexachernik@belstu.by

Zhylinski Valery Viktorovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhilinski@yandex.ru

Bogomazova Natal'ya Valentinovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nbogom@belstu.by

Bezborodov Vladimir Stepanovich – DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_bezborodov@belstu.by

Поступила 19.02.2016

УДК 661.332.3

**Г. И. Гринь, В. В. Панасенко, Л. Н. Бондаренко, Т. В. Федорченко,
А. Л. Синческул, Д. Н. Дейнека, С. Ю. Адаменко**
Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт» (Украина)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТГОНКИ ДИЭТИЛАМИНА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

Для решения практической задачи расчета параметров стадии регенерации диэтиламина в технологической схеме производства карбонатных солей калия проведены лабораторно-технологические исследования процесса отгонки $(C_2H_5)_2NH$ из водного раствора хлорида кальция.

Процесс отгонки $(C_2H_5)_2NH$ из исходного водного раствора, содержащего массовую долю $CaCl_2$ – 20% и $(C_2H_5)_2NH$ – 5%, осуществляли методом однократного испарения. В отобранной пробе определяли содержание $(C_2H_5)_2NH$ методом отгонки по Кьельдалю, содержание иона кальция устанавливали трилометрическим методом, содержание иона хлора определяли аргентометрическим методом с использованием блока автоматического титрования БАТ-15. Обработку экспериментальных данных выполняли методами математической статистики, регрессионного анализа с помощью пакета прикладных программ.

По результатам исследований предложена достаточно гибкая технологическая схема регенерации диэтиламина, которая рассчитана на широкий диапазон изменений состава и свойств сырья. Она может быть эффективно применена в промышленном производстве карбонатных солей калия.

Ключевые слова: технология карбоната калия, процесс отгонки, диэтиламин, регенерация, хлорид кальция.

**G. I. Grin', V. V. Panasenko, L. N. Bondarenko, T. V. Fedorchenko,
A. L. Sincheskul, D. N. Deyneka, S. Yu. Adamenko**
National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" (Ukraine)

THE RESEARCH OF A DIETHYLAMINE DISTILLATION FROM A CALCIUM CHLORIDE AQUEOUS SOLUTION

The objective of the paper is a solution of the practical problem to research a $(C_2H_5)_2NH$ distillation from an aqueous solution of calcium chloride that allows to calculate parameters of the diethylamine regeneration stage in potassium carbonate salts processing.

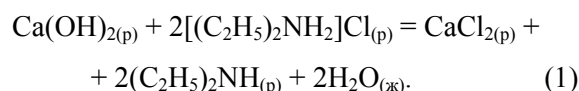
$(C_2H_5)_2NH$ distillation from an aqueous solution of calcium chloride (mass concentration of $CaCl_2$ – 20%, $(C_2H_5)_2NH$ – 5%) was carried out by flash evaporation. Concentration of $(C_2H_5)_2NH$ was defined by Kjeldahl-method, trilonometric method was used to determine Ca^{2+} -ions concentration, argentometric method was used to determine concentration of Cl^- using automatic titration unit ATU-15. The experimental data was analyzed by methods of mathematical statistics and regression analysis.

According to the obtained data the flexible flow chart of diethylamine regeneration was proposed, which is designed for a wide range of compositions and properties of raw materials. It can be effectively used in the potassium carbonate salts processing.

Key word: technology of potassium carbonate, distillation, diethylamine, regeneration, calcium chloride.

Введение. Процесс отгонки $(C_2H_5)_2NH$ (диэтиламина) является неотъемлемой частью технологии производства K_2CO_3 (карбоната калия). Однако данные о фазовых равновесиях для системы $CaCl_2(p) - (C_2H_5)_2NH(p) - H_2O$ в литературе ограничены, а для небольших давлений не найдены. Такие сведения представляют не только теоретический интерес. Данная система – объект для исследования закономерностей процесса отгонки – имеет и практическую значимость, поскольку может быть использована для определения рациональных параметров дистилляции, разработки технологической схемы процесса регенерации $(C_2H_5)_2NH$ и во многом обу-

словливает безвозвратные потери дорогого реагента и расход водяного пара. Из литературы известны предложения по осуществлению регенерации аминов из их хлоридов, для этой цели используется гидроксид кальция (известковое молоко) как один из самых недорогих и эффективных реагентов [1–4]. Процесс описывается следующим уравнением реакции:



Для оценки параметров процесса необходимо знать направленность реакции и возможность

наиболее полной отгонки $(C_2H_5)_2NH$ для возвращения его в технологический цикл. Аналогично это происходит в замкнутом цикле использования аммиака в производстве кальцинированной соды [3]. Согласно термодинамическим данным [5], реакция (1) обратима и проходит с заметной скоростью уже при стандартной температуре 298,15 К и давлении 101,32 кПа. По данным исследований [4, 6], важную роль в процессе отгонки играет давление. Так, при снижении давления от 101,32 до 48,64 кПа увеличение содержания $CaCl_2$ в жидкой фазе приводит к увеличению содержания $(C_2H_5)_2NH$ в водяном паре при одних и тех же температурах. Поэтому представляет интерес изучение процесса отгонки $(C_2H_5)_2NH$ из водных растворов $CaCl_2$ при давлениях 47,996; 21,331 и 7,999 кПа.

Основная часть. Целью работы является исследование процесса отгонки диэтиламина из водного раствора хлорида кальция для решения практической задачи расчета параметров стадии регенерации $(C_2H_5)_2NH$ в технологической схеме производства карбонатных солей калия.

Процесс отгонки $(C_2H_5)_2NH$ из исходного водного раствора, содержащего массовую долю $CaCl_2$ – 20% и $(C_2H_5)_2NH$ – 5%, осуществляли методом однократного испарения [6, 7]. В отобранной пробе определяли содержание $(C_2H_5)_2NH$ методом отгонки по Кьельдалю, содержание иона кальция устанавливали трилонометрическим методом, содержание иона хлора определяли argentометрическим методом с использованием блока автоматического титрования БАТ-15. Обработку экспериментальных данных выполняли методами математической статистики, регрессионного анализа [8, 9] с помощью пакета прикладных программ.

В качестве исходных данных для анализа брали показатели экспериментальных замеров:

- продолжительность отгонки, мин;
- давление над раствором, кПа;

- температура раствора, °С;
- содержание $CaCl_2$ и $(C_2H_5)_2NH$, %.

Как видно из таблицы и рис. 1, при увеличении массового содержания хлорида кальция в растворе более 27% температура отгонки раствора начинает медленно возрастать. Рассматривая зависимости для всех трех различных значений давления, можно предположить, что температура раствора не возрастает до тех пор, пока содержание $CaCl_2$ не увеличится больше определенного значения, что указывает на физический процесс отгонки до этой концентрации. Следует отметить, что для всех случаев молекулярное соотношение между H_2O и безводным $CaCl_2$ составляет 15 : 1.

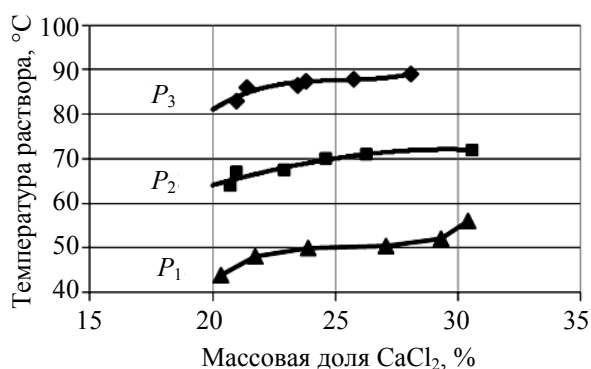


Рис. 1. Зависимости температуры раствора от содержания хлорида кальция:

P_1 – 47,996 кПа; P_2 – 21,331 кПа; P_3 – 7,999 кПа

Можно сделать вывод, что при молекулярном соотношении воды и диэтиламина около (12–15) : 1, вода находится в связанном состоянии, образуя подобие жидкого кристаллогидрата $CaCl_2 \cdot 12H_2O$, разрушение которого требует больших затрат энергии а, следовательно, и температур. Более же низкая температура соответствует более высокой концентрации $(C_2H_5)_2NH$.

Результаты кинетических исследований отгонки $(C_2H_5)_2NH$ из водного раствора хлорида кальция

Время отгонки, мин	Давление над раствором, кПа								
	47,996		21,331		7,999				
	температура раствора, °C	массовая доля компонента, %	температура раствора, °C	массовая доля компонента, %	температура раствора, °C	массовая доля компонента, %			
	$(C_2H_5)_2NH$	$CaCl_2$	$(C_2H_5)_2NH$	$CaCl_2$	$(C_2H_5)_2NH$	$CaCl_2$			
5	83,0	0,750	20,96	64,0	1,290	20,83	44,0	0,889	20,88
10	86,0	0,145	21,37	67,0	0,515	21,38	48,0	0,708	21,72
15	86,5	0,107	23,45	67,5	0,126	22,90	50,0	0,202	23,90
20	87,5	0,087	23,80	70,0	0,074	24,60	50,5	0,190	27,06
30	88,0	0,077	25,73	71,0	0,069	26,25	52,0	0,093	29,29
40	89,0	0,041	28,08	72,0	0,059	30,55	56,0	0,087	30,40

Зависимость температуры раствора от содержания CaCl_2 при всех значениях давления имеет нелинейный характер и может быть описана с точностью до 1–2 °С для горизонтального участка графиков (рис. 2) в виде логарифмической функции $t_p = 20,59 + \ln(P) + 0,034$, где t_p – температура раствора, °С; P – давление, кПа. Коэффициент детерминации $R^2 = 0,995$.

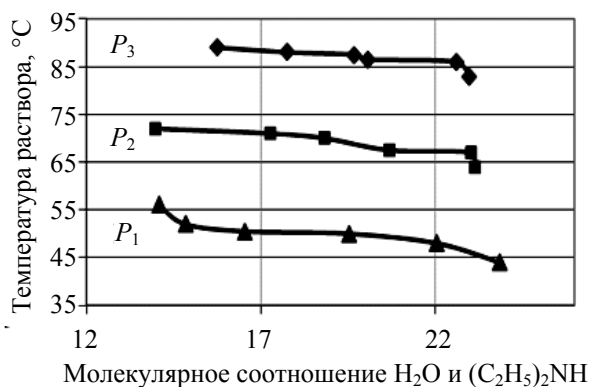


Рис. 2. Зависимость температуры раствора от молекулярного соотношения между H_2O и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ при разных давлениях над раствором: P_1 – 47,996 кПа; P_2 – 21,331 кПа; P_3 – 7,999 кПа

Поскольку данная система является трехкомпонентной, для ее описания достаточно знать закономерности изменения двух компонентов (H_2O и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$).

Содержание CaCl_2 в растворе не может рассматриваться как кинетический показатель, поскольку он является вторичным, хотя и должен приниматься во внимание как возможный. Таким образом, кинетика процесса может быть представлена кинетикой изменения количеств H_2O и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$. В качестве основного показателя для $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ может быть взято содержание $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ в растворе ($C_{\text{ДЕА}}$). В качестве основного показателя для воды – количество испаряемой воды.

Как видно из рис. 3, между количествами H_2O и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ прослеживается четкая кинематическая взаимосвязь. К моменту уменьшения содержания $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ в растворе менее определенной величины процесс испарения воды по сути останавливается. Скорость испарения на начальном участке (до 15 мин) практически не зависит от давления. В то же время уменьшение давления значительно увеличивает скорость испарения воды при небольшом содержании $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ в растворе.

Результаты экспериментов показали, что для технологических расчетов содержание $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (рис. 4) может быть вычислено без учета влияния давления по уравнению (2), ко-

торое соответствует кинетике первого порядка (значение имеет только время отгонки):

$$C_{\text{ДЕА}} = 5,12 \exp\left(-\frac{\tau}{3,15}\right). \quad (2)$$

Однако более детальное изучение данных позволяет найти различия между кинематическими зависимостями для различных давлений, что особенно хорошо видно при использовании не величины $C_{\text{ДЕА}}$, а ее десятичного логарифма (рис. 5).

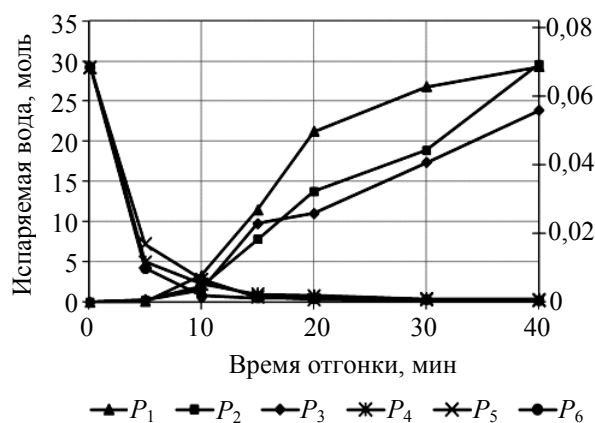


Рис. 3. Кинетическая взаимосвязь между количествами H_2O и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$

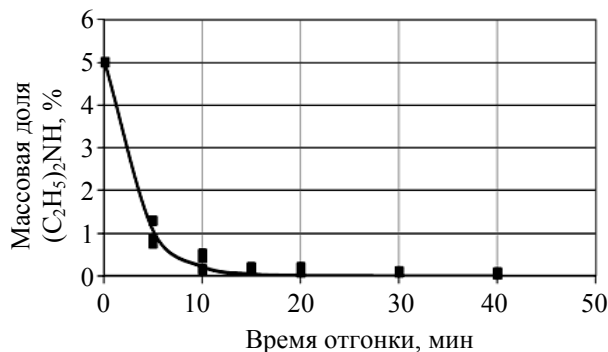


Рис. 4. Зависимость содержания $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ в растворе от времени отгонки

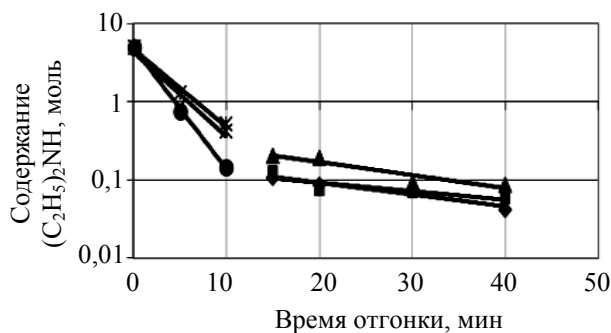


Рис. 5. Кинетическая зависимость содержания $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ в растворе от времени отгонки в логарифмических координатах: $\times - P_1$; $\blacktriangle - P_2$; $* - P_3$; $\blacksquare - P_4$; $\bullet - P_5$; $\blacklozenge - P_6$

Из графика на рис. 5 четко видно разделение кинематических зависимостей на два участка – большой и малой скорости отгонки. Для первого участка (до 15 мин) кинетика имеет вид приведенной ранее зависимости (2). Для второго участка коэффициенты имеют другие величины:

$$C_{\text{ДЕА}} = 0,17 \exp\left(-\frac{\tau}{31,2}\right) \quad (3)$$

для $P_1 = 47,996$ и $P_2 = 21,331$ кПа;

$$C_{\text{ДЕА}} = 0,17 \exp\left(-\frac{\tau}{31,2}\right) \quad (4)$$

для $P_3 = 7,999$ кПа.

Различия коэффициентов для небольших давлений являются статистически значимыми и свидетельствуют о почти вдвое большей скорости процесса отгонки при уменьшении давления до 7,999 кПа по сравнению с давлением более 21,331 кПа.

Для технологических расчетов удобнее использовать общую зависимость для любых давлений (P), которая очень хорошо описывает все наблюдаемые значения для логарифма содержания $(C_2H_5)_2NH$ ($\lg C_{\text{ДЕА}}$) и не имеет разрывов (рис. 6):

$$C_{\text{ДЕА}} = (C_{\text{ДЕА}}^0 - C_{\text{ДЕА}}^{\min}) \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_1}\right) + C_{\text{ДЕА}}^{\min} \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_1}\right), \quad (5)$$

где

$$C_{\text{ДЕА}}^0 = 5\% \text{ мас.}, \quad C_{\text{ДЕА}}^{\min} = 0,125 - \left(\frac{2,39}{P}\right)^2;$$

$$\tau_1 = 3,505 - \left(\frac{P}{44,47}\right)^2, \quad \tau = 42,5$$

Учитывая, что величина $C_{\text{ДЕА}}^{\min}$ намного меньше первоначального содержания $(C_2H_5)_2NH$ в растворе, общее уравнение (5) может быть без внесения особой погрешности сокращено до вида

$$C_{\text{ДЕА}} = C_{\text{ДЕА}}^0 \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_1}\right) + C_{\text{ДЕА}}^{\min} \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_1}\right). \quad (6)$$

При этом коэффициент детерминации составляет $R^2 = 0,986$, а среднеквадратическая погрешность логарифма концентрации равна 0,03. Величина коэффициента детерминации более 0,95 означает наличие функциональной зависимости между переменными [8, 9].

Скорость испарения воды, как уже отмечалось ранее, зависит от содержания $(C_2H_5)_2NH$ в

растворе – ее уменьшение на пятнадцатой минуте приводит к резкому росту скорости испарения воды (рис. 7).

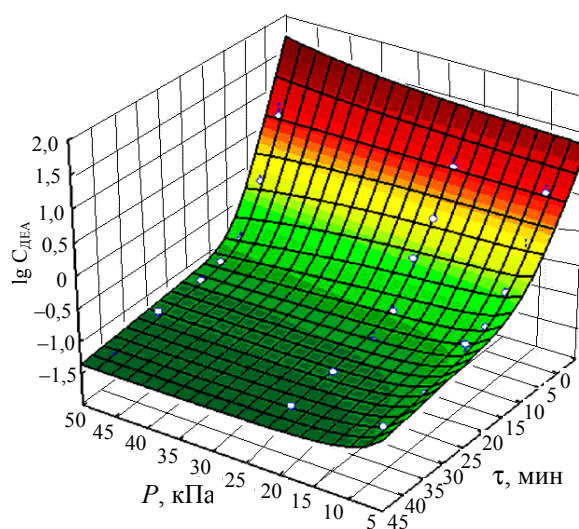


Рис. 6. Кинетические зависимости содержания $(C_2H_5)_2NH$ в растворе от времени отгонки и давления над раствором

Исследование этой закономерности позволило получить уравнение зависимости количества испаряемой воды (W , %) за определенный отрезок времени с содержанием $(C_2H_5)_2NH$ в растворе и давлением (P):

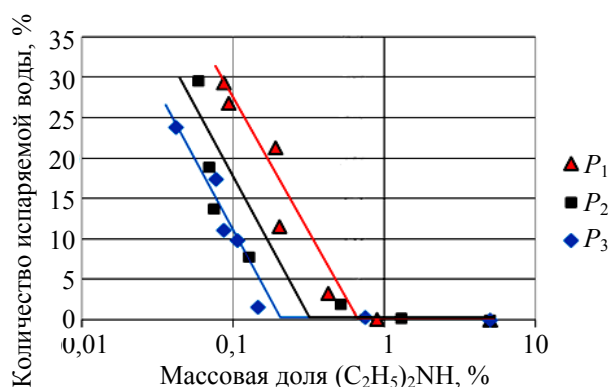


Рис. 7. Зависимость количества испаряемой воды от содержания $(C_2H_5)_2NH$ в растворе и давления над раствором

$$W = \ln \left[e^{20,45 - 38,37 \left(1 - e^{-\frac{P}{6,79}}\right) \ln \frac{0,1442 + 0,8640 \left(1 - e^{-\frac{P}{6,79}}\right)}{C_{(C_2H_5)_2NH}}} + 1 \right]. \quad (7)$$

Следует отметить, что уравнение (7) полностью определяется концентрацией $(C_2H_5)_2NH$.

При этом, учитывая, что содержание $(C_2H_5)_2NH$ зависит от времени отгонки, можно рассчитать количество испаряемой воды, а соответственно, и массовую долю $CaCl_2$ в растворе для любого отрезка времени [10, 11] (рис. 8).

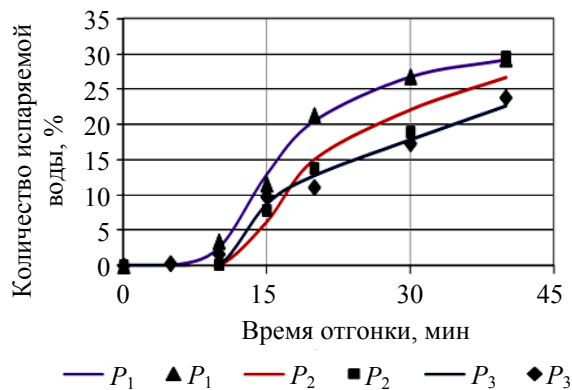


Рис. 8. Зависимость количества испаряемой воды от времени отгонки и давления над раствором $(C_2H_5)_2NH$

Уравнения (6) и (7) выведены экспериментально и являются интеллектуальной собственностью авторов. Учитывая, что они получены на основе экспериментальных лабораторных данных, соответствуют результатам многочисленных опытов в пределах ошибки измерения, их можно использовать для практических технологических расчетов цикла регенерации диэтиламина на промышленных объектах в технологии производства карбонатных солей калия.

В реальном технологическом цикле регенерацию $(C_2H_5)_2NH$ осуществляют с помощью известкового молока и водяного пара. На регенерацию подается маточная жидкость после разделения суспензии $KHCO_3$ с температурой $30^\circ C$ и типичное известковое молоко содового производства с температурой $92-96^\circ C$. Массовая концентрация компонентов известкового молока соответственно составляет, $г / дм^3$: $Ca(OH)_2 - 425$, $CaCO_3 - 25$ и инертных примесей – 60.

В предложенной авторами принципиальной технологической схеме производства карбонатных солей калия [12] на стадии регенерации диэтиламина фильтровая жидкость через дефлегматор и нагреватель подается в смеситель, в который поступает и известковое молоко. Вследствие взаимодействия $[(C_2H_5)_2NH_2]Cl$ с $Ca(OH)_2$ образуется свободный $(C_2H_5)_2NH$, который переходит в основном в жидкостную фазу. Из смесителя, оснащенного рамной мешалкой, суспензия и газ поступают на тарелку питания ректификационной колонны. В колонне происходит выделение $(C_2H_5)_2NH$ с жидкой фазы и увеличение его массовой концентрации до 95–99%. Подогревается колонна острым паром, который подается в куб колонны. Обогащенный диэтиламином пар с верхней тарелки колонны поступает в дефлегматор, а затем в конденсатор. Очищенная от $(C_2H_5)_2NH$ жидкость выводится из куба колонны в емкость дистиллярной суспензии, испаритель и далее на производство гранулированного $CaCl_2$. В результате процесса регенерации образуется раствор $(C_2H_5)_2NH$ с массовой долей от 95% до 99% и температурой от 30 до $45^\circ C$, используемый в замкнутом цикле. Полученная в результате регенерации жидкость по итогам химического анализа содержит остатки $(C_2H_5)_2NH$ в минимально возможном количестве ($0,01-0,02 г/дм^3$).

Закключение. Лабораторно-технологические исследования процесса отгонки диэтиламина из водного раствора хлорида кальция проведены в достаточном объеме, с большим диапазоном технологических решений и применением моделирования технологических процессов на лабораторной опытной установке.

Предложенная технологическая схема регенерации диэтиламина достаточно гибкая и рассчитана на широкий диапазон изменений состава и свойств сырья. Она может быть эффективно применена в промышленном производстве карбонатных солей калия.

Литература

1. Wasag T., Siewielec U., Poleszczuk G. Otrzymywanie potazu metoda aminowa z zastosowaniem dwuetyloaminy // *Przemysl chemiczny*. 1974. No. 2. P. 94–97.
2. Панасенко В. В. Растворимость в системе $KHCO_3-(C_2H_5)_2NH_2Cl-H_2O$ при $30^\circ C$ // *Журнал неорганической химии*. Москва. 2012. Т. 57, № 2. С. 330–333.
3. Яжембовская Я. Возможности регенерации амина из фильтровой жидкости в содовом процессе // *Международный симпозиум социалистических стран по содовой промышленности* (Славянск / НИОХИМ, 1969). Харьков, 1971. С. 111–114.
4. Исследование процесса десорбции диэтиламина / В. А. Панасенко [и др.] // *Труды Международной научной конференции «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье»*, 12–14 мая 1997 г., Харьков: ХГПУ, 1997. С. 86–89.
5. Термодинамика химических реакций в технологии карбоната калия // В. В. Панасенко [и др.] // *Інтегровані технології та енергозбереження*. Харків. 2012. № 1. С. 28–36.

6. Равновесие жидкость – пар в системе вода – диэтиламин – хлорид кальция // В. А. Панасенко [и др.] // Вестник Харьковского Государственного политехнического университета (ХГПУ). Харьков: ХГПУ, 2000. Вып. 105. С. 76–79.
7. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром. М.; Л.: Наука, 1966. 1426 с.
8. Румшинский Л. З. Математическая обработка результатов эксперимента. М.: Наука, 1971. 192 с.
9. Радченко С. Г. Устойчивые методы оценивания статистических моделей. Киев: ПП «Санспарель», 2005. 504 с.
10. Закономерности процесса отгонки диэтиламина из водного раствора хлорида кальция / В. А. Панасенко [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. Белгород, 2013. № 2. С. 144–148.
11. Исследование процесса отгонки диэтиламина в системе $\text{CaCl}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$ / В. А. Панасенко [и др.] // Материалы за 9-а Международна научна практична конференция «Новината за напреднали наука», Том 51. Химия и химически технологии (17–25 май, 2013 г., г. София) София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2013. С. 44–47.
12. Спосіб одержання карбонату калію Пат. 75894 Україна, МПК7 С 01 D 17/00. В. В. Панасенко, Г. І. Гринь, О. Я. Лобойко, В. О. Панасенко; заявник та патентовласник НТУ «ХП». – № u 2011 10104; заявл. 16.08.11; опубл. 25.12.12. Бюл. № 24.

References

1. Wasag T., Siewielec U., Poleszczuk G. Otrzymywania potazu metoda aminowa z zastosowaniem dwuetyloaminy. *Przemysl chemiczny*. 1974, no. 2, pp. 94–97.
2. Panasenko V. V., Grin' G. I., Mazurin S. A., Panasenko V. A. Solubility in system $\text{KNSO}_3 - (\text{S}_2\text{N}_5)_2\text{NN}_2\text{Cl} - \text{N}_2\text{O}$ pri 30 °S. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry]. Moscow, 2012, vol. 57, no. 2, pp. 330–333.
3. Yazhembovskaya Ya. Features a filter regeneration of the amine from the liquid in a soda process. *Mezhdunarodnyy simposium sotsialisticheskikh stran po sodovoy promyshlennosti* [International Symposium of the socialist countries on the soda industry]. Khar'kov, 1971, pp. 111–114 (In Russian).
4. Panasenko V. A., Mazurin S. A. Grin' G. I., Vaysbroad A. A., Bondarenko I. V. Study of the desorption diethylamine. *Trudy Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii («Informatsionnye tekhnologii: nauka, tekhnika, tekhnologiya, obrazovanie, zdorov'ye»)* [Scientific Conference (“Information Technologies: science, engineering, technology, paying-tion, health”)], 1997, pp. 86–89 (In Russian).
5. Panasenko V. V., Grin' G. I., Loboyko V. A., Kobzev A. V. Thermodynamics of chemical reactions in technology of potassium carbonate. *Integrovani tekhnologii ta energoberezhennya* [Integrated technologies and energy-savings], 2012, no. 1, pp. 28–36 (In Ukraine).
6. Panasenko V. A., Mazurin S. A. Grin' G. I. Balance liquid – vapor in the water – diethylamine – calcium chloride. *Vestnik Khar'kovskogo Gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta* [Journal of the Kharkov State Polytechnic University (KhSPU)], 2000, vol. 105, pp. 76–79 (In Russian).
7. Kogan V. B, Fridman V. M, Gafarov V. V. *Ravnovesie mezhdu zhidkost'yu i parom* [The equilibrium between liquid and vapor]. Moscow; Leningrad, Nauka Publ., 1966. 1426 p.
8. Rumshinsky L. Z. *Matematicheskaya obrabotka rezul'tatov eksperimeta* [Mathematical processing of experimental results]. Moscow, Nauka Publ., 1971. 192 p.
9. Radchenko S. G. *Ustoychivye metody otsenivaniya statisticheskikh modeley* [Robust methods for estimating statistical models]. Kiev, PP Sansparel' Publ., 2005. 504 p.
10. Panasenko V. V. Laws of process of distillation diethylamine aqueous solution of chlorine-calcium yes. *Vestnik BGTU im. V. G. Shukhova* [BSTU behalf of V. G. Shukhov]. Belgorod, 2013, no. 2, s. 144–148.
11. Panasenko V. V., Grin' G. I., Loboyko O. Ya., Panasenko V. O., Bondarenko L. N., Malik O. I. Research diethylamine distillation process in CaCl_2 system – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$. *Materiali za 9-a Mezhdunarodna nauchna-praktichna konferentsiya («Novinata za naprednali nauka»)* [Material for the 9th International scientific and practical conference (“Novinata naprednali for Science”)], 2013, vol. 51, pp. 44–47 (In Bulgaria).
12. Panasenko V. V., Grin' G. I., Loboyko O. Ya., Panasenko V. O. *Sposib oderzhannya karbonatu kaliyu* [A process for producing potassium carbonate]. Patent UA. no. 75894, 2011.

Информация об авторах

Гринь Григорий Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии. Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (61002, г. Харьков, ул. Багалия, 21, Украина.) E-mail: Gryn@kpi.kharkov.ua

Панасенко Владимир Владимирович – кандидат технических наук, ассистент кафедры химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии Национального технического университета «Харьковский политехнический институт» (61002, г. Харьков, ул. Багалия, 21, Украина). E-mail: panasvv-chem@yandex.ua

Бондаренко Людмила Николаевна – научный сотрудник кафедры химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии. Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (61002, г. Харьков, ул. Багалия, 21, Украина). E-mail: bondbia@yandex.ua

Федорченко Татьяна Викторовна – ведущий инженер кафедры химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии. Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (61002, г. Харьков, ул. Багалия, 21, Украина). E-mail: tvfedorchenko@mail.ru

Синческул Александр Леонидович – кандидат технических наук, ассистент кафедры химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии Национального технического университета «Харьковский политехнический институт» (61002, г. Харьков, ул. Багалия, 21, Украина). E-mail: als-train@ukr.net

Дейнека Дмитрий Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии. Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (61002, г. Харьков, ул. Багалия, 21, Украина). E-mail: deynekad@mail.ru

Адаменко Светлана Юрьевна – стажер-преподаватель кафедры химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии. Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (61002, г. Харьков, ул. Багалия, 21, Украина). E-mail: adamenkosvetlana@ukr.net

Information about the authors

Grin' Grigoriy Ivanovich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Chemical Technology of Inorganic Substances Catalysis and Ecology. National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute” (21, Bagaliya str., 61002, Kharkiv, Ukraine). E-mail: Grin@kpi.Kharkov.ua

Panasenko Vladimir Vladimirovich – PhD (Engineering), Assistant lecture, the Department of Chemical Technology of Inorganic Substances Catalysis and Ecology. National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute” (21, Bagaliya str., 61002, Kharkiv, Ukraine). E-mail: panasvv-chem@yandex.ua

Bondarenko Lyudmila Nikolaevna – Researcher, the Department of Chemical Technology of Inorganic Substances Catalysis and Ecology. National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute” (21, Bagaliya str., 61002, Kharkiv, Ukraine). E-mail: bondbia@yandex.ua

Fedorchenko Tat'yana Viktorovna – Leading engineer, the Department of Chemical Technology of Inorganic Substances, Catalysis and Ecology. National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute” (21, Bagaliya str., 61002, Kharkiv, Ukraine). E-mail: tvfedorchenko@mail.ru

Sincheskul Aleksandr Leonidovich – PhD (Engineering), Assistant lecture, the Department of Chemical Technology of Inorganic Substances Catalysis and Ecology. National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute” (21, Bagaliya str., 61002, Kharkiv, Ukraine). E-mail: als-train@ukr.net

Deyneka Dmitriy Nikolaevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemical Technology of Inorganic Substances Catalysis and Ecology. National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute” (21, Bagaliya str., 61002, Kharkiv, Ukraine). E-mail: deynekad@mail.ru

Adamenko Svetlana Yur'yevna – trainee lecturer, the Department of Chemical Technology of Inorganic Substances Catalysis and Ecology. National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute” (21, Bagaliya str., 61002, Kharkiv, Ukraine). E-mail: adamenkosvetlana@ukr.net

Поступила 25.03.2016

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА, ТЕПЛОТЕХНИКА И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ

УДК 621.926

П. Е. Вайтехович, Г. М. Хвесько, Д. Н. Боровский
Белорусский государственный технологический университет

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ НАГРУЗОК НА ОПОРНЫЕ УЗЛЫ ПРИ РЕМЕННОМ ПРИВОДЕ ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЫ

Объектом исследования являлась планетарная мельница с горизонтальным расположением размольных барабанов. Отличительная ее особенность состояла в том, что в приводе использованы ременные передачи для приведения в движение водила и барабанов. Цель работы – определение динамических нагрузок на опорные узлы мельницы. При этом был использован принцип Даламбера и учтены силы тяжести, инерционные силы и силы натяжения приводных ремней. С учетом всех силовых факторов составлены уравнения кинетостатики и получено выражение для определения реакции на оси барабана, представляющей собой динамическую нагрузку на его опорные узлы.

С использованием разработанной методики проведены расчеты и показан синусоидальный характер изменения опорной реакции в течение одного оборота водила, установлена ее зависимость от угловой скорости и степени заполнения размольного барабана. Радиальная нагрузка на ось вращения водила не вычислялась, так как при симметричном расположении двух барабанов мельницы относительно оси динамическая составляющая нагрузки на ось отсутствует, а статическая нагрузка и нагрузка от ремня являются незначительными.

Предлагаемая методика расчета может быть использована при определении динамических нагрузок на опорные узлы планетарной мельницы с ременным приводом в широком диапазоне изменения конструктивных и технологических параметров.

Ключевые слова: планетарная мельница, ременная передача, водило, барабан, загрузка, угловая скорость, силы инерции.

P. Ye. Vaytekhovich, G. M. Khves'ko, D. N. Borovskiy
Belarusian State Technological University

DETERMINATION DYNAMIC LOADS ON THE SUPPORT ASSEMBLIES WHEN BELT DRIVE PLANETARY MILL

The object of research was a planetary mill with horizontal grinding drums. Its distinctive feature was that all drives of the drive belt were used for driving the carrier and drums. The purpose of the work was to determine the dynamic loads on the supporting components of the mill. Thus, d'Alembert principle was used and the gravity, internal forces and tension of belts were taken into account. Taking into consideration all power factors the kinetostatic equations were worked out and the expressions for determining the reaction to the drum axis representing a dynamic load on its bearing units were received.

Using the developed method the sinusoidal behavior of the support reaction during one revolution of the carrier was calculated and shown, and its dependence on the angular velocity and the filling degree of the milling drum were displayed. Radial loading on the rotation axis of the carrier was not calculated, since the two drums about the axis of the mill are arranged symmetrically, therefore, the dynamic component of the load is absent and the static and belt loads are negligible.

The proposed method of calculation may be used in determining the dynamic loads on the bearing units of the planetary mill with a belt drive in a wide range of constructive and technological parameters.

Keywords: planetary mill, belt drive, the carrier, drum, loading, angular velocity, inertia force.

Введение. Планетарные мельницы относятся к быстроходным измельчающим агрегатам барабанного типа. В отличие от обычных

шаровых, их размольные барабаны вовлечены в сложное движение: вращение вокруг собственных осей и вокруг общей оси мельницы.

Преобладающим силовым фактором у них становятся инерционные силы, которые значительно превышают силу тяжести. При этом инерционные силы представлены в виде двух составляющих. Одна из них связана с переносным движением барабана вместе с загрузкой, а вторая – с относительным движением самой загрузки. На протяжении одного оборота водила направление этих сил изменяется в разных фазах. В связи с этим диапазон изменения динамических нагрузок в элементах конструкции планетарной мельницы также может быть довольно большим. Но одновременно такое изменение основных силовых факторов способствует усложнению траектории движения элементов загрузки. В совокупности со значительным увеличением модуля суммы инерционных сил прогнозируется и повышение эффективности измельчения материалов в планетарной мельнице. И это повышение подтверждено экспериментально [1]. Дисперсность продукта двенадцатичасового помола, полученная в барабанной мельнице, в планетарной достигается за 2 мин. Это обусловлено, прежде всего, комплексным воздействием таких разрушающих эффектов, как раздавливание, удар и истирание и нестационарностью процесса воздействия мелющих тел на материал. Высокая эффективность измельчения в планетарных мельницах подтверждена и зарубежными исследователями [2, 3].

Значительный вклад в изучение кинематических и динамических характеристик внесли и авторы данной работы [4–6]. Но основное внимание при этом было уделено изучению движения мелющих тел и загрузки в целом. Влияние специфики привода, его конкретного исполнения пока не учитывалось. В настоящее время работа находится на стадии создания реального измельчающего агрегата. По этой причине возникла необходимость определения динамических нагрузок на опорные узлы мельницы и влияния вида привода на их величину.

Основная часть. Для кинематического и динамического исследований выбрана горизонтальная планетарная мельница. Отличительной особенностью этой мельницы является применение ременных передач для осуществления

привода центрального шкива, который одновременно выполняет роль водила, и двух симметрично расположенных относительно оси водила рабочих барабанов. Ременная передача, обеспечивающая вращение барабана вокруг собственной оси, охватывает шкив, скрепленный жестко с барабаном, и неподвижный шкив, закрепленный на оси водила. Таким образом обеспечивается плоскопараллельное движение каждого барабана (рис. 1). По этой же схеме определяется мгновенный центр скоростей C_V разномельного барабана [7].

Перемещение барабана при таком приводе подобно его движению в планетарных мельницах с внутренней обкаткой при использовании зубчатой передачи. Различия заключаются только в том, что в ней мгновенный радиус значительно меньше AC_V ременной передачи. Это, естественно, повлияет на угловую скорость барабана, от которой напрямую зависят динамические нагрузки на его ось.

Для определения динамических нагрузок, создаваемых инерционными силами, необходимо вычислить угловые скорости водила ω_v и барабана ω_6 . Угловая скорость водила определяется через передаточное число i основной клиноременной передачи по формуле

$$\omega_v = \omega_d / i, \tag{1}$$

где ω_d – угловая скорость вала приводного электродвигателя, c^{-1} .

С помощью формулы (1) можно рассчитать скорость перемещения оси барабана V_A (рис. 1):

$$V_A = \omega_v OA. \tag{2}$$

Из подобия треугольников находим мгновенный радиус AC_V точки A :

$$\begin{aligned} \frac{r_o}{r_A} &= \frac{OC_V}{AC_V} = \frac{OA + AC_V}{AC_V}; \\ AC_V &= \frac{r_A OA}{r_o - r_A}. \end{aligned} \tag{3}$$

Тогда угловая скорость барабана ω_6 в плоскопараллельном движении равна

$$\omega_6 = \frac{V_A}{AC_V}. \tag{4}$$

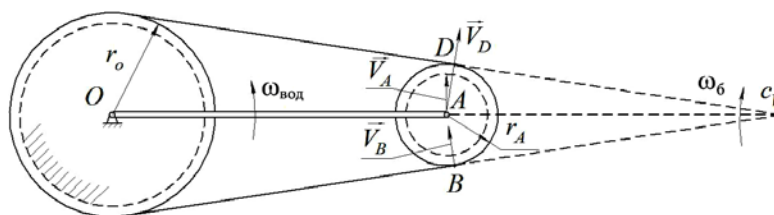


Рис. 1. Схема привода барабана

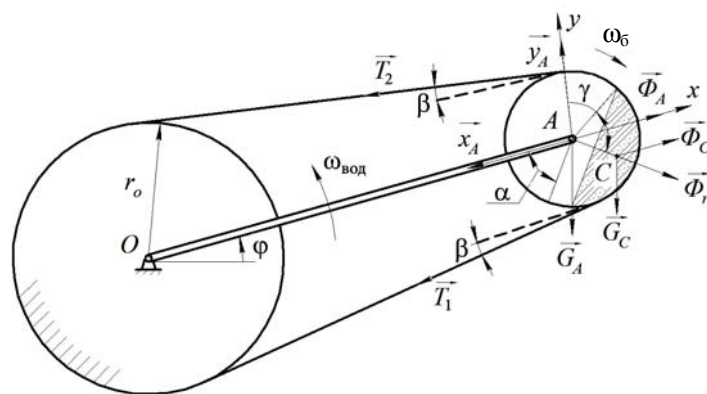


Рис. 2. Силовая схема при ременном приводе барабана

Силовой расчет барабана осуществляется с использованием принципа Даламбера. На рис. 2 показаны все силы, действующие на барабан планетарной мельницы в процессе работы: G_A, G_C – силы тяжести барабана и загрузки; X_A, Y_A – проекции реакции связей; T_1, T_2 – силы натяжения ремня; Φ_A – сила инерции барабана; Φ_C – переносная сила инерции загрузки; Φ_r – относительная сила инерции загрузки.

Силы инерции определяются по следующим формулам:

$$\begin{aligned} \Phi_A &= m_A a_A = m_A \omega_b^2 OA; \\ \Phi_C &= m_C \omega_b^2 OA; \\ \Phi_r &= m_C \omega_b^2 AC, \end{aligned} \quad (5)$$

где m_A, m_C – масса барабана и загрузки соответственно, кг.

Удаление AC центра масс загрузки от оси барабана в зависимости от угла γ определяется по формуле

$$AC = \frac{4r_A \sin^3 \gamma}{3(2\gamma - \sin(2\gamma))}, \quad (6)$$

где угол γ задается в радианах.

Для плоской произвольной системы сил, находящейся в равновесии, записываем три уравнения кинестатики:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^n F_{kx} = 0 & \quad \Phi_A + \Phi_C + \Phi_r \sin \alpha - \\ & \quad - (G_A + G_C) \sin \varphi - \\ & \quad - (T_1 + T_2) \cos \beta - X_A = 0; \\ \sum_{k=1}^n F_{ky} = 0 & \quad - \Phi_r \cos \alpha - \\ & \quad - (G_A + G_C) \cos \varphi + \\ & \quad + (T_2 - T_1) \sin \beta + Y_A = 0; \\ \sum_{k=1}^n m_A \left(\vec{F}_k \right) = 0 & \quad T_2 r_A - T_1 r_A + \Phi_C AC \cos \alpha - \\ & \quad - G_C AC \sin \varphi = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

С учетом направления вращения барабана вокруг оси A сила T_1 является силой натяжения ведущей ветви ремня. Поэтому принимаем $T_1 = 2T_2$. Из уравнений кинестатики получаем выражения для неизвестных величин:

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{AC}{r_A} (\Phi_C \cos \alpha - G_C \sin \varphi); \\ X_A &= \Phi_A + \Phi_C + \Phi_r \sin \alpha - \\ & \quad - (G_A + G_C) \sin \varphi - 3T_2 \cos \beta; \\ Y_A &= \Phi_r \cos \alpha + (G_A + G_C) \cos \varphi + T_2 \sin \beta; \\ R_A &= \sqrt{X_A^2 + Y_A^2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Естественно, что искомой величиной будет реакция на оси барабана R_A . Именно она и является динамической радиальной нагрузкой, которая воздействует на его опорные узлы.

Расчет реакции R_A проводился в вышеизложенной последовательности с использованием уравнений (1)–(8). В рамках данной работы ставилась цель установить зависимость ее изменения от угла поворота водила φ , его угловой скорости ω_b и степени загрузки барабана, характеризуемой углом γ . При этом расчеты проводились для фиксированных геометрических размеров мельницы: диаметра барабана – 0,1 м, его длины – 0,2 м и радиуса водила – 0,265 м.

На рис. 3 приведены расчетные зависимости изменения величины реакции R_A от угла поворота водила при разных угловых скоростях.

Степень загрязненности в этом случае оставалась неизменной и составляла 50%, что соответствовало углу $\gamma = \pi / 2$. Угол α , определяющий положение сегмента загрузки в барабане мельницы, оставался постоянным $\alpha = 50^\circ$ [8].

Результаты расчета показали, что нагрузка на ось барабана за один оборот водила изменяется по синусоидальному закону с максимумом при угле $\varphi = 270^\circ$. Она повышается с увеличением угловой скорости водила и барабана. По виду – это динамическая пульсирующая нагрузка

ка, изменяющаяся от какого-то минимального значения до максимального. Максимум при разных угловых скоростях достигает 7133,3 Н.

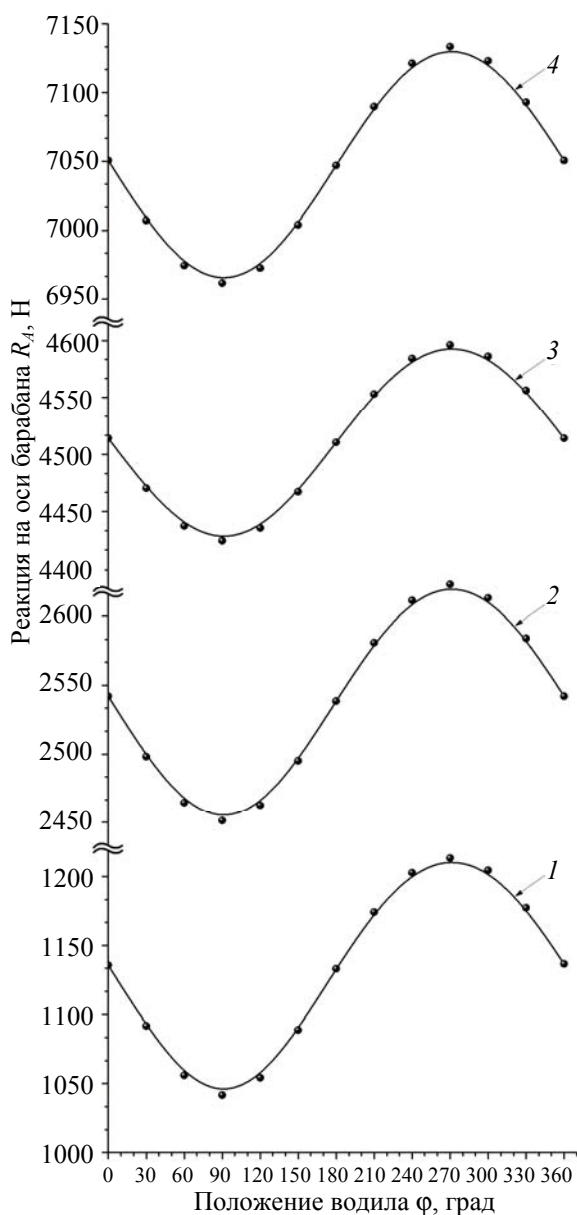


Рис. 3. График зависимости R_A от угла φ :
 1 – $\omega_b = 25$ рад/с; 2 – $\omega_b = 37,5$ рад/с;
 3 – $\omega_b = 50$ рад/с; 4 – $\omega_b = 62,5$ рад/с

Степень загрузки в этом случае оставалась неизменной

Это вполне приемлемое значение радиальной нагрузки для опорных шарико-подшипников. Более того, диапазон ее изменения не очень широкий и составляет порядка 175 Н для всех угловых скоростей водила ω_b .

Вторая часть работы заключалась в определении влияния степени загрузки барабана на динамические нагрузки на его ось. Такая зависимость при фиксированном угле поворота водила $\varphi = 270^\circ$ (максимум нагрузки) представлена на рис. 4 в ви-

де функции угла γ . Видно, что эта зависимость носит логарифмический характер, и при увеличении угла γ кривая асимптотически приближается к максимальному значению. Динамическая нагрузка возрастает как при увеличении загрузки барабана, так и его угловой скорости.

Радиальная нагрузка на центральной оси водила в данной работе вообще не рассматривалась, так как при симметричном относительно оси водила расположении двух рабочих барабанов динамическая составляющая нагрузки равна нулю. И известная общая статическая нагрузка, и нагрузка от натяжения ветвей ремня в ременной передаче легко учитываются при подборе подшипников.

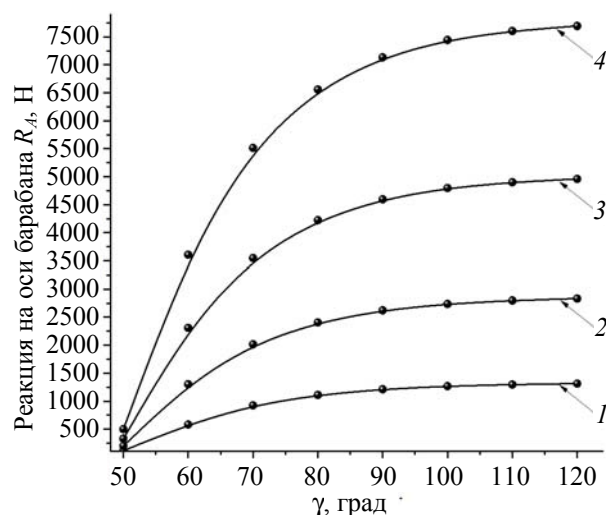


Рис. 4. График зависимости нагрузки на ось барабана от угла γ :
 1 – $\omega_b = 25$ рад/с; 2 – $\omega_b = 37,5$ рад/с;
 3 – $\omega_b = 50$ рад/с; 4 – $\omega_b = 62,5$ рад/с

Закключение. Таким образом, в работе предложен метод расчета динамических нагрузок, действующих на ось размольных барабанов, при их специфическом ременном приводе. Метод заключается в учете, кроме сил тяжести, переносной и относительной сил инерции загрузки, силы инерции барабана и сил натяжения приводного ремня. В качестве дополнения к этому разработана методика определения координат центра масс загрузки, позволяющая рассчитать инерционные силы при изменении степени загрузки размольных барабанов.

С учетом всех силовых факторов составлены уравнения кинестатики и получено выражение для определения реакции оси, являющейся динамической нагрузкой на опорные узлы барабана. Методика расчета прошла апробацию на реальном объекте. Определен характер и амплитуда изменения динамической нагрузки в зависимости от ряда параметров и показана возможность использования предложенной методики расчета в широком диапазоне их изменения.

Литература

1. Голосов С. И., Молчанов В. И. Центробежная планетарная мельница, ее технические возможности и применение в практике геологических исследований // Физико-химические измельчения минералов в процессе сверхтонкого измельчения: сб. науч. ст. Новосибирск, 1966. С. 5–25.
2. Kompakt angebaute Planetenmühle zerkleinert kontamination frei // Maschinenmarkt. 1997. Jhrg. 103. No. 26. P. 41.
3. Planeten-Kugelmuhlen // CITplus. 2003. Jhrg. 6. No. 7. P. 33.
4. Вайтехович П. Е., Вавилов А. В., Хвесько Г. М. Определение критических скоростей вращения планетарных мельниц // Вестник БНТУ. 2003. № 2. С. 34–39.
5. Вайтехович П. Е., Хвесько Г. М., Семененко Д. В. Движение мелющих тел после отрыва от стенок барабана планетарной мельницы // Теоретические основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 3. С. 334–336.
6. Вайтехович П. Е. Интенсификация и моделирование процессов диспергирования в поле инерционных сил. Минск: БГТУ, 2008. 220 с.
7. Хвяс'ко Г. М. Курс тэарэтычнай механікі. Минск: БДТУ, 2000. 354 с.
8. Ким Б. Г. Определение положения помольной среды в планетарной мельнице при каскадном режиме // Изв. вузов. Горный журнал. 1976. № 1. С. 149–153.

References

1. Golosov S. I., Molchanov V. I. The centrifugal planetary mill, its technical capabilities and application in practice of geological research. *Fiziko-khimicheskie izmel'cheniya mineralov v protsesse sverkh-tonkogo izmel'cheniya: sb. nauch. st.* [Physico-chemical grinding minerals during superfine grinding: collection of scientific articles], 1966, pp. 5–25 (In Russian).
2. Kompakt angebaute Planetenmühle zerkleinert kontamination frei. *Maschinenmarkt*, 1997, Jhrg. 103, no. 26, p. 41.
3. Planeten-Kugelmuhlen. *CITplus*, 2003, Jhrg. 6, no. 7, p. 33.
4. Vaytekhovich P. Ye., Vavilov A. V., Khves'ko G. M. Determination of critical speeds of planetary mills. *Vestnik BNTU* [Bulletin of the Belarusian National Technical University], 2003, no. 2, pp. 34–39 (In Russian).
5. Vaytekhovich P. Ye., Khves'ko G. M., Semenenko D. V. Motion of Grinding Bodies after Their Separation from the Surface of a Drum of a Planetary Mill. *Teoreticheskie osnovy khim. tekhnologii* [Theoretical Foundation of Chemical Engineering], 2005, vol. 39, no. 3, pp. 313–315 (In Russian).
6. Vaytekhovich P. Ye. *Intensifikatsiya i modelirovaniye protsessov dispergirovaniya v pole inertsiornykh sil* [Intensification and modeling of dispersion processes in the field of inertial forces]. Minsk, BGTU Publ., 2008. 220 p.
7. Khvyas'ko G. M. *Kurs tearetychnay mekhaniki* [Course of theoretical mechanics]. Minsk, BGTU Publ., 2000. 354 p.
8. Kim B. G. Determination of the position of the grinding medium in a planetary mill in cascade mode. *Izv. vuzov. Gornyy zhurnal* [Higher Education. Mining journal]. 1976, no. 1, pp. 149–153 (In Russian).

Информация об авторах

Вайтехович Петр Евгеньевич – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vpe51@mail.ru

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

Боровский Денис Николаевич – кандидат технических наук, ассистент кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dzianis23@rambler.ru

Information about the authors

Vaytekhovich Petr Yevgen'yevich – DSc (Engineering), Assistant Professor, Head of the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Productions. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vpe51@mail.ru

Khves'ko Gennadiy Mikhaylovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tm@belstu.by

Borovskiy Denis Nikolaevich – PhD (Engineering), Assistant Lecturer, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Productions. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dzianis23@rambler.ru

Поступила 29.02.2016

УДК 502.174.1

Е. В. Опимах

Белорусский государственный технологический университет

**РАСЧЕТ ПНЕВМАТИЧЕСКОГО АЭРАТОРА
КОЛОННОГО ФЛОТАЦИОННОГО АППАРАТА
ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ ПЛАСТМАСС**

В статье показаны некоторые отличительные особенности процесса флотации измельченных пластмасс и минеральных руд, обуславливающие необходимость учитывать эти особенности при расчете пневматического аэратора. Рассмотрено равновесие сил, действующих на дисперсную фазу при движении ее с постоянной скоростью. Приведено аналитическое решение Адамара – Рыбчинского для установившейся скорости дисперсной фазы при движении в ламинарном режиме. Показано влияние присутствия поверхностно-активных веществ в дисперсионной фазе на сопротивление и скорость движения сферических пузырьков. В работе использованы известные эмпирические зависимости для определения скорости установившегося движения дисперсной фазы в переходном режиме. Добавлено условие сохранения газовыми пузырьками сферической формы, учтено взаимодействие их с окружающей дисперсионной средой и друг с другом. Математическое описание дополнено условием всплытия комплекса «пузырек – частица», соотношением объемов дисперсных фаз в комплексе, условием равновесия пузырька на твердой частице. Рассмотрено истечение газа в дисперсионную фазу. Предложена наиболее простая в изготовлении конструкция аэратора, которая обеспечивает достаточную равномерность распределения пузырьков газа по сечению аппарата. Приведены зависимости для расчета конструкции аэратора, которые дополнены условием свободного осаждения частиц ниже уровня аэратора.

Ключевые слова: движущая сила, спираль Архимеда, сила сопротивления, модель, поверхностное натяжение, угол смачивания.

Ye. V. Opimakh

Belarusian State Technological University

**CALCULATION OF PNEUMATIC AERATORS
FOR THE COLUMN FLOTATION APPARATUS
FOR SEPARATING A MIXTURE OF SHREDDED PLASTIC**

This article reveals some features of the flotation process of the shredded plastic and flotation of mineral ores causing the need to consider these features while the air aerator calculating. The balance of forces influencing the disperse phase while moving at a constant speed was considered. The Hadamard–Rybczynski analytical solution to the dispersed phase terminal velocity within the laminar mode has been established. It was found out that the presence of surfactants in the dispersion phase influences the resistance and the speed of spherical bubbles. The most popular empirical relationships were used to determine the speed of established movement of the dispersed phase in the transition mode. The condition of the gas bubbles preservation in a spherical form has been added; their interaction with the dispersion medium and with each other has been taken into consideration. The mathematical description was supplemented with the condition of a “bubble – particle” complex emergence; also with the ratio of dispersed phase capacity in the aggregate; with the bubble equilibrium condition on a solid particle. The outflow of gas into the dispersion phase has been examined. The most simple construction for aerator manufacture was introduced which allows gas bubbles to spread around the cross section of the apparatus uniformly. The dependencies of the aerator construction calculation have been suggested; besides, they have been supplemented with the condition of free settling of the particles which are below the aerator.

Key words: driving force, spiral of Archimedes, resistance force, model, surface tension, wetting angle.

Введение. Процесс флотации возник задолго до широкого распространения и использования пластмасс и применялся для обогащения полезных ископаемых, очистки воды, в пищевой, химической и других отраслях промышленности. Однако преобладающая часть научных разработок в области флотации была выполнена для обогащения минеральных руд. В последние годы флотация стала перспектив-

ным направлением при вторичной переработке полимерных материалов.

Перед флотацией, на стадии подготовки, все материалы подвергаются измельчению. В отличие от минеральных руд, которые измельчают в основном в молотковых, щековых дробилках, стержневых, шаровых или роторно-центробежных мельницах, в которых преобладают ударные и истирающие нагрузки, пласт-

массы измельчают чаще в шредерных или ножевых машинах, где преобладают режущие нагрузки. Поверхность измельченных пластмасс менее развита из-за пластичных, вязких свойств, присущих полимерам, а также из-за способа измельчения. Размер частиц измельченных пластмасс, поступающих на флотацию, больше чем при флотации минеральных материалов из-за низкой относительной плотности и более удобной дальнейшей переработки (например, сушки). По этим причинам комплекс «пузырек – частица» менее стабильный. Турбулентные потоки в рабочем объеме флотационного аппарата для разделения смеси измельченных пластмасс отрицательно влияют на эффективность флотации. Следовательно, наличие движущихся частей в рабочем объеме аппарата не желательно.

В то же время при минеральной флотации чаще используют механические мешалки для турбулизации пульпы и дополнительного диспергирования пузырьков. Иногда и вовсе аэрация пульпы происходит только механическим способом. При флотации минеральных руд происходит массообмен между рудой и жидкостью (взаимная диффузия фаз и флотореагентов, ионообменные процессы), присутствует термодинамический эффект этих процессов.

Иные физико-химические свойства измельченных пластмасс обуславливают необходимость учитывать эти особенности при создании нового оборудования для каждого этапа технологии флотационного разделения смеси измельченных пластмасс.

При флотационном разделении таких материалов в рабочей жидкости (дисперсионной фазе) одновременно находятся *пузырьки воздуха, твердые частицы и комплексы «пузырек – частица»* (далее, для их обобщения, будет использован термин *дисперсная фаза*).

Определяющим фактором в процессе флотации является режим движения фаз в рабочем объеме аппарата. В общем случае режим движения зависит от размера и соотношения дисперсных фаз, вязкости газа и жидкости, плотности частицы и жидкости, поверхностного натяжения жидкости, концентрации поверхностно-активных веществ (ПАВ), температуры жидкости, ее кислотности, давления жидкости, давления газа в пузырьке, парциального давления газа, растворенного в жидкости, диффузии газа и ПАВ и других параметров [1]. Однако с точки зрения конструирования колонного флотационного аппарата с пневматической аэрацией решающую роль имеют размер, количество и равномерность распределения пузырьков.

Целью работы являлось создание математического описания, учитывающего стесненное

взаимодействие фаз, для определения оптимальных конструктивных параметров пневматического аэратора.

Основная часть. Исходными величинами, используемыми при расчете пневматического аэратора, выступали температура и плотность дисперсионной фазы, размеры и плотности дисперсных фаз (газовой и твердой), внутренний диаметр аппарата, диаметр трубки аэратора, поверхностное натяжение рабочей жидкости, угол смачиваемости, оптимальное соотношение жидкой и газовой фаз, определяемое экспериментально, а также динамическая вязкость жидкости μ_1 , Па·с, которую для воды рассчитывают по формуле [2]:

$$\mu_1 = 2,414 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{\frac{247,8}{T_1 - 140}}, \quad (1)$$

где T_1 – температура жидкости, К.

Одна из задач гидродинамики, которая лежит в основе расчета многих технологических процессов, заключается в определении скорости установившегося движения твердых частиц, пузырей или капель в неподвижной жидкости с учетом взаимодействия их с окружающей дисперсионной средой и друг с другом.

Время, в течение которого частица достигает постоянной скорости, ничтожно мало (сотые доли секунды) после начала движения [3]. Так, например, время практического разгона пузыря с $R = 0,1$ мм имеет порядок 10^{-5} с, а пузыря с $R = 5$ мм – порядок 10^{-3} с [1].

Сначала рассмотрим движение одиночной сферической дисперсной фазы в жидкости. В этом случае на нее действуют сила тяжести G , сила Архимеда F_A и сила сопротивления среды F_C , при равновесии которых частица движется с постоянной скоростью $\omega = \text{const}$. Условие равновесия этих сил имеет вид

$$\vec{G} + \vec{F}_A + \vec{F}_C = 0.$$

Силы тяжести G , Архимеда F_A всегда противоположно направлены, и их разность называется движущей силой $F_{дв}$, которая обусловлена разностью плотностей дисперсной и дисперсионной фаз:

$$F_{дв} = \frac{\pi d_2^3}{6} g |\rho_1 - \rho_2|, \quad (2)$$

где g – ускорение свободного падения ($9,81 \text{ м/с}^2$); ρ_1 – плотность дисперсионной фазы (плотность среды), кг/м^3 ; ρ_2 – плотность дисперсной фазы, кг/м^3 ; d_2 – диаметр дисперсной фазы, м.

Равная по модулю противодействующая движущей силе (при установившемся движении) является сила сопротивления среды F_C .

Независимо от режима движения и формы твердого тела, движущегося в жидкости, сила сопротивления среды F_c может быть выражена в общем виде законом Ньютона [3]:

$$F_c = \xi S \frac{\rho_1 \omega^2}{2}, \quad (3)$$

где ξ – коэффициент сопротивления среды, зависящий от режима движения и формы обтекаемого тела; S – площадь проекции тела на плоскость, перпендикулярную к направлению его движения (для сферы равная $\pi d_2^2 / 4$), м²; ω – скорость, м/с.

На первый взгляд формула выглядит простой. Однако получить точное теоретическое решение из уравнений Стокса для силы или коэффициента сопротивления можно только для относительно небольших пузырьков стабильной сферической формы при их ламинарном движении.

Приведем одно из наиболее важных аналитических решений для установившейся скорости дисперсной фазы (скорости осаждения или скорости всплытия). Данное решение впервые независимо друг от друга получили Адамар [4] и Рыбчинский [5] для малых значений числа Рейнольдса [6–8]:

$$\omega = \frac{1}{6} \frac{g d_2^2}{\mu_1} |\rho_1 - \rho_2| \left(\frac{1 + \frac{\mu_2}{\mu_1}}{2 + 3 \frac{\mu_2}{\mu_1}} \right). \quad (4)$$

Соотношение (4) охватывает весь диапазон изменения отношения вязкостей фаз μ_2 / μ_1 . В предельных случаях $\mu_2 / \mu_1 \rightarrow 0$ (газовый пузырек в вязкой жидкости) и $\mu_2 / \mu_1 \rightarrow \infty$ (твердая частица в жидкости или газе) эти формулы принимают вид (5) и (6) соответственно:

$$\omega = \frac{1}{3} \frac{g d_2^2 \Delta \rho}{\mu_1}, \quad (5)$$

$$\omega = \frac{2}{9} \frac{g d_2^2 \Delta \rho}{\mu_1}. \quad (6)$$

Сопоставление экспериментальных данных об изменении скорости всплывающих газовых пузырьков в различных растворах без специальных мер по очистке жидкостей [8–10] с экспериментальными данными, при получении которых тщательно учитывались требования чистоты водных растворов, показали, что теоретические зависимости (5) применимы лишь для растворов, свободных от ПАВ.

А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич [11] показали, что даже очень малые количества ПАВ, адсор-

бируясь на поверхности пузыря, приводят к ее «затвердеванию», подавляя внутреннюю циркуляцию жидкости, так что реальное всплытие пузырька идет по закону Стокса для твердой частицы (6).

Это объясняется тем, что ПАВ, переносимые вместе с потоком жидкости, распределяются по поверхности пузырька вблизи точки набегающего потока. Затем течение жидкости вызывает перемещение ПАВ вдоль поверхности пузырька газа в сторону кормовой области пузырька. Возникающий при этом градиент поверхностного натяжения вызывает движение жидкости вдоль поверхности пузырька в направлении, противоположном направлению набегающего потока. Реальная скорость течения жидкости вблизи газового пузырька, таким образом, уменьшается при наличии ПАВ. При этом ПАВ увеличивают сопротивление, которое пузырек оказывает набегающему на него потоку жидкости.

Тот же эффект был обнаружен А. В. Городецкой и для пузырей больших размеров [1], и в области промежуточных чисел Re [12], определяемых по формуле (7).

Коэффициент сопротивления и скорость движения сферических пузырьков, на которые оказывает влияние наличие ПАВ в жидкости, следует рассчитывать по уравнениям, полученным для твердых частиц [12, 13]. Поэтому в работе рассматриваем пузырек и комплекс «пузырек – частица» как твердые частицы, но только при условии сохранения сферичности пузырьков, что, в свою очередь, зависит от режимов движения. Сферичность пузырька может сохраняться вплоть до $Re < 500$ [10, 7]. Более точно определить форму пузыря можно с помощью значений чисел Рейнольдса, Мортон и Этвеша (Бонда).

Как говорилось выше, точное теоретическое решение для движения дисперсной фазы можно получить только для относительно небольших ее размеров стабильной сферической формы, что соответствует малым значениям числа Рейнольдса. Для умеренных и больших чисел Рейнольдса используют численные методы или эмпирические зависимости, которые для каждого случая имеют свою погрешность. Число Рейнольдса определяется по известной формуле:

$$Re = \frac{\omega \rho_1 d_2}{\mu_1}. \quad (7)$$

Для определения режима движения дисперсной фазы можно избавиться от неизвестной скорости ω . Для этого необходимо выразить ее квадрат из условия равновесия (2) и (3), а также выразить ω из (7) и возвести в квадрат. Приравняв ω^2 , получим

$$\text{Re}^2 \xi = \frac{4}{3} \text{Ar}, \quad (8)$$

где Ar – критерий Архимеда, характеризующий соотношение между архимедовой силой и вязкими силами в основном потоке:

$$\text{Ar} = \frac{g d_2^3 \rho_1 |\rho_1 - \rho_2|}{\mu_1^2}. \quad (9)$$

Полностью безынерционное обтекание сферы является адекватным эксперименту лишь в предельном случае $\text{Re} \rightarrow 0$. Уже при $\text{Re} = 0,05$, по данным [7], погрешность формулы (6) составляет 1,5–2%, а при $\text{Re} = 0,5$ находится в пределах 10,5–11%. По этой причине формулой (6) можно пользоваться только при $\text{Re} < 0,2$ (максимальная погрешность в этом случае не превышает 5%).

Во многих литературных источниках [1, 3, 10, 14] приведена эмпирическая зависимость для получения решения при переходном режиме (режим Адамара – Рыбчиского или ламинарного пограничного слоя) для $2 < \text{Re} < 500$, что соответствует $36 < \text{Ar} < 83\,000$:

$$\text{Re} = 0,152 \text{Ar}^{0,715}. \quad (10)$$

При увеличении размеров газового пузырька до чисел $\text{Re} > 500$ увеличивается динамическое воздействие жидкой среды и уменьшается влияние силы поверхностного натяжения на форму пузырька. Начинают проявляться эффекты пульсации формы пузырька из-за внутренних циркуляций газа, подвижности поверхности раздела фаз и неравномерного распределения давления на ней. Происходит деформация формы пузырька и отклонение его формы от сферической. В свою очередь, неустойчивость формы крупного пузырька приводит к изменениям скорости и нарушениям вертикальной траектории его всплытия, которая приобретает форму сплюсненной спирали с тенденцией к увеличению среднего диаметра ее витка по мере подъема пузырька, рис. 1.

При движении комплекса «пузырек – частица» по такой траектории происходит отрыв частицы от пузырька под влиянием турбулентности. При этом возможны два механизма отрыва.

Первый механизм заключается в «срезе» частицы с пузырька под действием некомпенсированных сил, появляющихся в результате турбулентных пульсаций. Причинами этих сил являются разность давлений на противоположных сторонах частиц и касательные напряжения, возникающие благодаря градиенту скорости. Второй механизм основан на том, что отрыв частиц от пузырька происходит под действием центробежных сил, появляющихся при

движении комплекса «пузырек – частица» по криволинейной траектории.

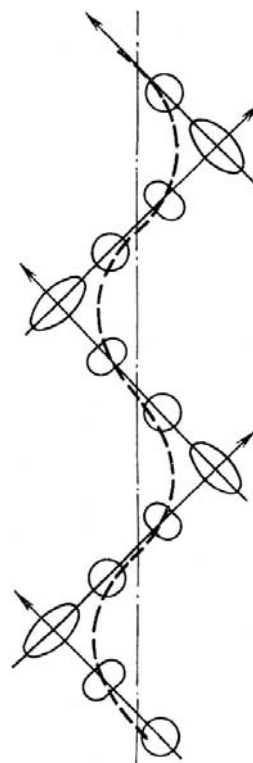


Рис. 1. Траектории всплытия крупного пузырька

Следовательно, флотационное разделение смеси измельченных пластмасс возможно лишь в случае сохранения газовыми пузырьками сферической формы:

$$\text{Re} < 500. \quad (11)$$

Определив по формуле (10) значение числа Re , из формулы (7) можно выразить скорость движения одиночного пузырька ω_0 , м/с.

Что касается твердых тел, которые чаще имеют нешарообразную форму, и комплексов «пузырек – частица», в качестве d_2 принимают диаметр эквивалентного шара $d_2 = d_3$, имеющего такой же объем V , м³, что и данное тело:

$$d_3 = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}}. \quad (12)$$

Для движения тел, отличающихся по форме от шара, режим движения определяется также числом Re . При этом границы режимов можно принимать такие же, как и для движения сферических частиц. Однако величина ξ зависит не только от числа Re , но и от фактора формы Φ , который определяется согласно уравнению [3]:

$$\Phi = \frac{S_{\text{ш}}}{S_{\text{т}}}, \quad (13)$$

где $S_{ш}$ – поверхность шара, имеющего тот же объем, что и рассматриваемое тело поверхностью S_T . Для некоторых геометрических тел значение Φ можно найти в справочной литературе.

Далее вычисляют скорость осаждения ω_0 , умножают ее на поправочный коэффициент формы Φ и находят скорость осаждения ω_Φ частицы неправильной формы.

Поскольку в подавляющем большинстве реальных дисперсных систем движение ансамбля частиц, как правило, происходит в объемах, ограниченных стенками аппарата, учет гидродинамического взаимодействия объектов представляется весьма важным.

Так, движение дисперсной фазы в ограниченном пространстве из-за замещения объемов должно индуцировать встречный поток жидкости. Поэтому сила сопротивления должна быть больше, а скорость осаждения меньше, чем для одиночной частицы в безграничном пространстве.

В случае движения ансамблей с очень большим количеством частиц реализация метода отражений, используемого для нескольких частиц (2–4), а тем более построение точных решений в многосвязной области, оказываются практически невозможными. Одной из распространенных приближенных моделей двухфазных сред в этом случае является ячеечная модель. В рамках этого подхода полагается, что вся рассматриваемая дисперсная система может быть разбита на ряд одинаковых ячеек. В центре каждой ячейки, форма которой для удобства принимается сферической, находится одна частица. Размер ячейки определяется по концентрации частиц.

Использование ячеечной модели позволяет свести задачу описания гидродинамического воздействия частиц к решению уравнения Навье – Стокса в области, ограниченной двумя концентрическими сферами. Выбор граничного условия существенным образом определяет модель силового взаимодействия частицы, находящейся в центре ячейки, с другими частицами. Подробный сравнительный анализ различных вариантов граничных условий выполнен в [15], где для каждого из них получены решения. Там же [15] проводилось сопоставление установленных скоростей, полученных на основании ячеечных моделей с многочисленными экспериментальными данными. В качестве наиболее точного результата дает модель, которая приводит к формуле

$$\omega = -\frac{2}{3} \omega_0 \left(\frac{\frac{\frac{1}{\phi^3} - 1}{\frac{2}{\phi^3} - 1} - \frac{\frac{5}{\phi^3} - 1}{W \left(\frac{2}{\phi^3} - 1 \right)} - \frac{W}{Y}} \right), \quad (14)$$

где ϕ – отношение объемов газовой и жидкой фаз над аэратором, оптимальное значение которого является исходной величиной и определяется экспериментально; параметры W и Y определяются по формулам (15) (16):

$$Y = 2 + \frac{2\mu_1}{\mu_2} + \phi^3 \left(3 - \frac{2\mu_1}{\mu_2} \right); \quad (15)$$

$$W = 3 + \frac{2\mu_1}{\mu_2} + 2\phi^3 \left(1 - \frac{\mu_1}{\mu_2} \right). \quad (16)$$

Для тел неправильной формы вместо ω_0 используют ω_Φ .

Скорость движения комплекса «пузырек – частица» определяется как скорость твердой частицы неправильной формы с плотностью ρ_k :

$$\rho_k = \frac{\rho_1 V_n + \rho_ч V_ч}{V_n + V_ч}. \quad (17)$$

Запишем условие всплытия комплекса:

$$\rho_1 > \rho_k.$$

Из условия того, что при всплытии комплекса движущая сила пузырька должна быть больше движущей силы частицы, получим соотношение объемов дисперсных фаз:

$$V_n > V_ч (\rho_{отн} - 1),$$

где $\rho_{отн}$ – относительная плотность частицы в жидкости, равная $\rho_ч / \rho_1$.

Также должно выполняться условие закрепления частицы на пузырьке при движении комплекса «пузырек – частица», которое можно вывести следующим образом.

Сила прилипания пузырька $F_{пр}$, с которой он удерживается поверхностью полимера, действует по периметру площади контакта пузырька и частицы и равна произведению величины этого периметра πd_k на значение вертикальной составляющей поверхностного натяжения $\sigma \sin \theta$, как бы притягивающего твердую поверхность к оболочке пузырька:

$$F_{пр} = \pi d_k \sigma \sin \theta, \quad (20)$$

где d_k – диаметр окружности, m , по которой пузырек прикрепляется к твердой поверхности; σ – поверхностное натяжение рабочей жидкости на границе с газовой фазой, H/m , определяемое стагмометрическим методом; θ – краевой угол смачивания, измеряемый методом лежащей капли в градусах.

Необходимо учесть, что давление внутри пузырька больше гидростатического давления в окружающей жидкости вследствие ка-

пиллярного давления, определяемого по формуле Лапласа для сферы [1]:

$$\Delta p_{\sigma} = \frac{4\sigma}{d_2}. \quad (21)$$

Давление газа во всех участках пузырька практически одинаково, а давление воды у основания пузырька возрастает по сравнению с давлением у его вершины на величину гидростатического давления ρgh , где h – высота пузырька, м.

Разница давлений в жидкости и газе у основания пузырька составит

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{d_2} - \rho gh. \quad (22)$$

Эта разница давлений внутри пузырька и вне его приводит к появлению добавочной силы отрыва $F_{\Delta p}$, равной произведению площади контакта $\pi d_k^2 / 4$ на величину добавочного давления Δp :

$$F_{\Delta p} = \frac{\pi d_k^2}{4} \left(\frac{4\sigma}{d_2} - \rho gh \right). \quad (23)$$

Рассмотрим комплекс «пузырек – частица» как два тела, соединенные между собой невесомой жесткой связью. На каждое из тел действует движущая сила $F_{дв}$ (2) и сила сопротивления F_c (3). Для закрепления частицы на пузырьке реакция связи должна быть меньше разности силы прилипания пузырька $F_{пр}$ (20) и добавочной силы отрыва $F_{\Delta p}$ (23):

$$F_{дв} - F_c < F_{пр} - F_{\Delta p}. \quad (24)$$

Уравнение (24) называется полным условием равновесия пузырька на твердой частице.

Для получения выражения, связывающего диаметр отверстия аэратора d_1 и диаметр пузырька d_2 , образующегося на этом отверстии, составим баланс сил в момент отрыва пузырька.

Если пренебречь силами инерции, то работа образования пузыря складывается из работы L_{σ} на изменение свободной поверхности раздела фаз и работы L_s против силы гидравлического сопротивления перемещению этой границы при росте пузыря на отверстии.

При сферической форме поверхности раздела работа против силы поверхностного натяжения равна [1]

$$dL_{\sigma} = 8\pi\sigma R dR, \quad (25)$$

где R – радиус газового пузырька.

Элементарная работа против сил гидравлического сопротивления равна

$$dL_s = \xi \frac{\rho_1 \omega^2}{2} \pi R^2 dR, \quad (26)$$

где ω – относительная скорость перемещения границы раздела. При слабой конвекции жидкости

$$\omega \approx \frac{dR}{dt}. \quad (27)$$

Из уравнения сплошности течения газа имеем

$$\pi R_{1отв}^2 \omega_{1отв} dt = 4\pi R^2 dR, \quad (28)$$

где $\omega_{1отв}$ – скорость течения газа в отверстии радиусом $R_{1отв}$.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\omega_{1отв}}{4} \left(\frac{R_{1отв}}{R} \right)^2. \quad (29)$$

Отношение элементарных работ против сил поверхностного натяжения и гидравлического сопротивления равно (25)–(27) и (29):

$$\frac{dL_{\sigma}}{dL_s} = \frac{256\sigma R^3}{\xi \rho_1 \omega_{1отв}^2 R_{1отв}^4} dR. \quad (30)$$

Например, для истечения воздуха в воду значение L_{σ} на порядок больше L_s . Максимальное значение коэффициента сопротивления для переходного режима соответствует $Re = 2$ ($\xi \approx 12$), тогда $L_s < 0,05 L_{\sigma}$, а уже при $Re > 25$ $L_s < 0,01 L_{\sigma}$. Следовательно, влиянием сил гидравлического сопротивления можно пренебречь и $L = L_{\sigma}$.

Тогда баланс сил в момент отрыва пузырька будет иметь вид

$$\frac{1}{6} \pi d_2^3 g (\rho_1 - \rho_2) = \pi D_{1отв} \sigma. \quad (31)$$

Формула (31) является выражением, связывающим диаметр отверстия аэратора $D_{1отв}$ и диаметр пузырька d_2 , образующегося на этом отверстии.

Получив выражение для определения диаметра отверстия аэратора $D_{1отв}$, определим их количество N через расход газа в аппарате G , м³/с:

$$N = \frac{4G}{\omega_{1отв} \pi D_{1отв}^2}. \quad (32)$$

Расход газа можно выразить через скорость движения газовых пузырьков в аппарате с диаметром D , м, и через оптимальное соотношение фаз φ . Для этого запишем выражение для φ

$$\varphi = \frac{V_{2 \text{ в ап.}}}{V_{\text{аэр. слоя}} - V_{2 \text{ в ап.}}}, \quad (33)$$

где $V_{2 \text{ в ап.}}$ – объем газовой фазы в аппарате, м^3 ; $V_{\text{аэр. слоя}}$ – объем аэрируемого слоя, м^3 , определяемый по формуле

$$V_{\text{аэр. слоя}} = H_{\text{аэр. слоя}} \frac{\pi D^2}{4}, \quad (34)$$

где $H_{\text{аэр. слоя}}$ – высота аэрируемого слоя, м.

Объем газовой фазы над аэратором зависит от расхода газа и времени всплытия газовых пузырьков $t_{\text{вспл}}$, которое может быть выражено через высоту аэрируемого слоя и скорость движения газовых пузырьков ω , м/с:

$$V_{2 \text{ в ап.}} = G t_{\text{вспл}} = G \frac{H_{\text{аэр. слоя}}}{\omega}. \quad (35)$$

Подставив (34) и (35) в (33) и выразив расход газа, получим

$$G = \frac{\pi D^2 \omega \varphi}{4(1 + \varphi)}. \quad (36)$$

Тогда формула (32) примет вид

$$N = \frac{\varphi}{(1 + \varphi)} \frac{\omega}{\omega_{\text{отв}}} \left(\frac{D}{D_{\text{отв}}} \right)^2. \quad (37)$$

В качестве наиболее простой в изготовлении конструкции аэратора предлагается использовать аэратор, выполненный в виде спирали Архимеда (рис. 2).

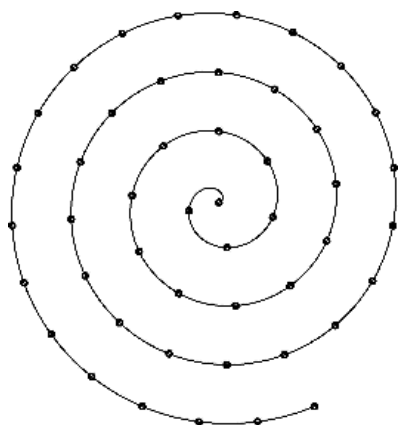


Рис. 2. Спираль Архимеда

Уравнение этой кривой в полярных координатах (r, β) имеет вид [16]

$$r = \frac{a}{2\pi} \beta, \quad (38)$$

где a – шаг спирали, м.

Для равномерного распределения пузырьков газа по сечению аппарата шаг перфорации аэратора принимается равным шагу спирали a . В этом случае каждое отверстие (кроме гра-

ничных) имеет в своем окружении не менее четырех точек, расстояние до которых

$$(a - \sqrt{5}a/2).$$

Что довольно близко к расположению перфорации в узлах сетки с квадратными ячейками размера a .

Шаг спирали a (и шаг перфорации) можно определить через количество отверстий аэратора N :

$$a = \frac{D}{2} \sqrt{\frac{\pi}{N}}. \quad (39)$$

Однако на шаг спирали накладывается ограничение из условия свободного осаждения частиц ниже уровня аэратора для попадания нефлотируемых частиц в хвосты:

$$N \leq \frac{\pi D^2}{4(2d_{\text{ч}} + D_{\text{труб}})^2}. \quad (40)$$

Это условие обеспечивает зазор между двумя соседними трубками аэратора диаметра $D_{\text{труб}}$, м, больше двух максимальных линейных размера частиц $d_{\text{ч}}$, м.

Длину трубки аэратора L , м, достаточно точно можно определить по формуле

$$L = \frac{D}{2} \sqrt{\pi N}. \quad (41)$$

Таким образом, для математического описания процесса флотации и расчета конструкции аэратора необходимо использовать уравнения (1)–(3), (7), (9), (12)–(14), (31), (37), (39), (41). Эти уравнения дополняются следующими условиями: условием сохранения газовыми пузырьками сферической формы (11), условием всплытия комплекса (18), соотношением объемов дисперсных фаз в комплексе «пузырек – частица» (19), условием равновесия пузырька на твердой частице (24), условием свободного осаждения частиц ниже уровня аэратора (40).

Результаты расчетов были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными автором работы на лабораторной установке колонного флотационного аппарата с пневматической аэрацией. Сходимость расчетных и экспериментальных данных составила около 95%, что позволяет успешно применять полученное математическое описание для создания новых аппаратов.

Заключение. В работе приведены известные эмпирические зависимости для определения скорости установившегося движения дисперсной фазы в переходном режиме. Добавлено условие сохранения газовыми пузырьками сферической формы, учтено взаимодействие их с

окружающей дисперсионной средой и друг с другом. Математическое описание дополнено условием всплытия комплекса «пузырек – частица» (18), соотношением объемов дисперсных фаз в комплексе (19), условием равновесия пузырька на твердой частице (24). Эти условия, при известных свойствах флотируемого материала, могут быть использованы для оценки возможности проведения процесса флотационного разделения смеси измельченных пластмасс. Предложена наиболее простая в изготовлении конструкция аэратора, которая обеспечивает достаточную равномерность распределения пузырьков газа по сечению аппарата. Рассмотрено истечение газа из аэратора в дисперсионную фазу.

В работе создано математическое описание, учитывающее стесненное взаимодействие фаз, которое в полной мере позволяет определить оптимальные конструктивные параметры пневматического аэратора. Выполненная работа является актуальной, поскольку пневматический аэратор является наиболее ответственной частью колонного флотационного аппарата, который может быть использован для перспективного способа разделения смеси измельченных пластмасс.

Работа выполнялась в качестве научно-исследовательской работы по гранту Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований по теме «Флотационное разделение смеси измельченных пластмасс».

Литература

1. Кутателадзе С. С., Стырикович М. А. Гидродинамика газожидкостных систем. М.: Энергия, 1976. 296 с.
2. Alexander J. Smits. Jean-Paul Dussauge *Turbulent shear layers in supersonic flow*. Birkhäuser: Springer, 2006. 410 p.
3. Плановский А. Н., Рамм В. М., Каган С. Э. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Горхимиздат, 1962. 847 с.
4. Rybczynski W. *Über die fortschreitende bewegung einer flussigen kugel in einem zahren medium*. Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie Ser. A Sciences Mathematiques, 1911. 40 p.
5. Hadamard J. S. *Mouvement permanent lent d'une sphere liquid et visqueuse dans un visqueux*. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 1911. 1735 p.
6. Хаппель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976. 631 с.
7. Clift R., Grace J. R., Weber M. E. *Bubbles, drops and particles*. New York; San Francisco; London: Acad. Press, 1978. 380 p.
8. Бэтчелор Дж. Введение в динамику жидкости. М.: Мир, 1973. 757 с.
9. Соу С. Гидродинамика многофазных систем. М.: Мир, 1971. 536 с.
10. Уоллис Г. Одномерные двухфазные течения. М.: Мир, 1972. 440 с.
11. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматлит, 1959. 670 с.
12. Венгерский Э. В., Морозов В. А., Усов Г. Л. Гидродинамика двухфазных потоков в системах питания энергетических установок. М.: Машиностроение, 1982. 128 с.
13. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии: в 2 кн. Кн. 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты. М.: Химия, 1995. 400 с.
14. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Альянс, 2004. 751 с.
15. Слободов Е. Б., Чепура И. В. К вопросу о ячеечной модели двухфазных сред // Теор. основы хим. технол. 1982. Т. 16. № 3. С. 331–335.
16. Выгодский М. Я. Справочник по математике. М.: Астрель, 2010. 1055 с.

References

1. Kutateladze S. S., Styrikovich M. A. *Gidrodinamika gazozhidkostnykh sistem* [The hydrodynamics of gas-liquid systems]. Moscow, Energiya Publ., 1976. 296 p.
2. Alexander J. Smits. Jean-Paul Dussauge *Turbulent shear layers in supersonic flow*. Birkhäuser, Springer, 2006. 410 p.
3. Planovskiy A. N., Ramm V. M., Kagan S. E. *Protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Processes and apparatuses of chemical technology]. Moscow, Gorkhimizdat Publ., 1962. 847 p.
4. Rybczynski W. *Über die fortschreitende bewegung einer flussigen kugel in einem zahren medium*. Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie Ser. A Sciences Mathematiques, 1911, 40 p.
5. Hadamard J. S. *Mouvement permanent lent d'une sphere liquid et visqueuse dans un visqueux*. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 1911. 1735 p.
6. Khappel' Dzh., Brenner G. *Gidrodinamika pri malykh chislakh Reynol'dsa* [Hydrodynamics at low Reynolds numbers]. Moscow, Mir Publ., 1976. 631 p.

7. Clift R., Grace J. R., Weber M. E. Bubbles, drops and particles. New York; San Francisco; London, Acad. Press Publ., 1978. 380 p.
8. Betchelor Dzh. *Vvedenie v dinamiku zhidkosti* [Introduction to the fluid dynamics]. Moscow, Mir Publ., 1973. 757 p.
9. Sou S. *Gidrodinamika mnogofaznykh sistem* [Hydrodynamics of multiphase systems]. Moscow, Mir Publ., 1971. 536 p.
10. Uollis G. *Odnomernye dvukhfaznye techeniya* [One-dimensional two-phase flow]. Moscow, Mir Publ., 1972. 440 p.
11. Levich V. G. *Fiziko-khimicheskaya gidrodinamika* [Physico-chemical hydrodynamics]. Moscow, Fizmatlit Publ., 1959. 670 p.
12. Vengerskiy E. V., Morozov V. A., Usov G. L. *Gidrodinamika dvukhfaznykh potokov v sistemakh pitaniya energeticheskikh ustanovok* [Hydrodynamics of two-phase flows in power plants supply systems]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1982. 128 p.
13. Dytnerkiy Yu. I. *Protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii: v 2 knigach. Kn. 1. Teoreticheskie osnovy protsessov khimicheskoy tekhnologii. Gidromekhanicheskie i teplovyte protsessy i apparaty* [Processes and devices of chemical technology: a textbook for universities: Part 1. Theoretical foundations of chemical technology processes. Hydro and thermal processes and apparatus]. Moscow, Khimiya Publ., 1995. 400 p.
14. Kasatkin A. G. *Osnovnyte protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Basic processes and devices of chemical technology]. Moscow, Al'yans Publ., 2004. 751 p.
15. Slobodov E. B., Chepura I. V. On the issue of cell model of two-phase environments. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical bases of chemical technology], 1982, vol. 16, no. 3, pp. 331–335 (In Russian).
16. Vygodskiy M. Ya. *Spravochnik po matematike* [Handbook of Mathematics]. Mosco., Astrel' Publ., 2010. 1055 p.

Информация об авторах

Опимах Евгений Владимирович – аспирант кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: opimah.evgenij@belstu.by

Information about the authors

Opimakh Yevgeniy Vladimirovich – PhD student, the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: opimah.evgenij@belstu.by

Поступила 01.03.2016

УДК 621.926

В. И. Козловский, П. Е. Вайтехович, Т. В. Камлюк
Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА МЕЛЮЩИХ ТЕЛ
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛА
В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ С МЕШАЛКОЙ**

В статье представлены результаты исследования влияния диаметра мелющих тел на эффективность диспергирования материалов в шаровой мельнице. Для измельчения использовались шарики диаметрами от 0,5 до 3,0 мм. При проведении экспериментов для перемешивания использовались перпендикулярные и наклонные диски, а в качестве измельчаемых материалов – каолин, мел и белая сажа. Анализ дисперсности конечного продукта проводился на лазерном микроанализаторе. В результате обработки характеристик крупности были построены графические зависимости эффективности диспергирования от размера мелющих тел для дисков, расположенных перпендикулярно и под углом. Установлено, что уменьшение диаметра шариков с 3,0 до 0,5 мм приводит к увеличению дисперсности продукта и повышению эффективности измельчения на 20–35%. Существенное влияние на размер конечного продукта оказывает вид перемешивающего органа. Использование для перемешивания наклонных дисков, по сравнению с перпендикулярными, позволило увеличить эффективность на 10–15%. Измельчение различных материалов показало, что увеличение твердости от 1 до 6 по шкале Мооса приводит к уменьшению эффективности измельчения на 15–20%. Обработка экспериментальных зависимостей позволила получить эмпирические уравнения для определения эффективности измельчения в зависимости от диаметра мелющих тел.

С помощью планирования многофакторного эксперимента были получены уравнения регрессии, по которым можно определить максимальное значение эффективности измельчения при оптимальных технологических параметрах: диаметр мелющих тел, плотность измельчаемого материала, скорость движения мешалки и скорость подачи суспензии.

Ключевые слова: шаровая мельница с мешалкой, эффективность диспергирования, мелющие тела, планирование многофакторного эксперимента.

V. I. Kozlovskiy, P. Ye. Vaytekhovich, T. V. Kamlyuk
Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF SIZE OF GRINDING BODIES
ON EFFICIENCY OF MATERIAL DISPERSION IN BALL MILL WITH MIXER**

The article presents the research results of the influence of the diameter of the grinding bodies on the efficiency of materials dispersed in the ball mill. For grinding balls ranging from 0.5 to 3.0 mm in diameter were used. At carrying out the experiments perpendicular and inclined discs were used for mixing, and kaolin, white black and chalk were used as the crushed materials. The analysis of the end-product of dispersion was performed on the laser microanalyzer. As a result of processing of fineness characteristics, the graphic dependences of dispersion efficiency from the size of grinding bodies for disks located perpendicularly and at an angle were constructed. It is found that the reduction of the diameter of balls from 3.0 to 0.5 mm results in the increase of the dispersion of the product, and thus the grinding efficiency is increased by 20–35%. Significant impact on the size of the end-product has the type of the agitating body. Using stirring inclined disks, compared with perpendicular, allowed increasing the efficiency by 10–15%. Grinding different materials showed that the increase in hardness from 1 to 6 on the Mohs scale leads to the decrease in grinding efficiency of 15–20%. The processing of experimental dependences allowed to receive the empirical equations for definition of efficiency of crushing depending on the diameter of the grinding bodies.

Using multifactorial experiment planning regression equations were obtained, which can determine the maximum value of the efficiency of the grinding under optimal process parameters: the diameter of the grinding bodies, the density of the crushed material, agitator speed and feed rate of the suspension.

Key words: ball mill with the mixer, efficiency dispersion, grinding bodies, planning of multifactorial experiment.

Введение. Тонкодисперсные материалы используются в таких многотоннажных отраслях промышленности, как строительная, химическая, лакокрасочная, фармацевтическая, сте-

кольная, пищевая и др. Применение этих материалов способствует улучшению различных эксплуатационных свойств выпускаемой продукции, а использование их в качестве напол-

нителей снижает себестоимость конечного продукта за счет уменьшения количества основного продукта [1–4].

Одним из основных агрегатов для получения сверхтонких материалов является шаровая мельница с мешалкой, в которой помол осуществляется в жидкой среде за счет истирания [5]. Применение данного помольного агрегата для получения тонкодисперсных материалов обусловлено тем, что, в отличие от удара, при истирании происходит снятие небольшого слоя материала, а жидкая среда способствует вымыванию и очищению поверхности от мелких частиц и не позволяет им агломерироваться.

На начальном этапе авторами данной работы была изучена гидродинамика шаровой мельницы с мешалкой при помощи программ компьютерного моделирования. После изучения распределения скоростей загрузки было установлено, что на гидродинамику значительное влияние оказывает наклон перемешивающих дисков. В этом случае наблюдается нестационарный режим движения загрузки с большим градиентом скоростей [5]. Для проверки этих данных была смонтирована лабораторная шаровая мельница с мешалкой, в которой проведен ряд экспериментов. В результате установлено, что применение наклонных дисков способствовало увеличению эффективности диспергирования на 10–15% [5].

Основная часть. Главной задачей работы в целом является получение минимально возможного конечного размера частиц. Поэтому далее проводились опыты с уменьшающимся размером мелющих тел, что, по идее, должно привести к увеличению дисперсности продукта.

Методика проведения экспериментов описана в работе [5]. В качестве измельчающих тел использовались чугунные шарики диаметром 0,5, 1,0 и 3,0 мм, которые заполняли рабочую камеру на 80–90%. Для перемешивания использовались диски, расположенные как перпендикулярно, так и под углом относительно оси вала. Линейная скорость по их кромкам составляла 10,6 м/с. Измельчению подвергались каолин, мел и белая сажа с твердостью по шкале Мооса, соответственно 1, 3 и 6. Эти материалы смешивались с водой в пропорции 1 : 2 и подавались внутрь мельницы, которая работала в непрерывном режиме со скоростью движения суспензии в ней 0,01 м/с. Анализ проб проводился на лазерном микроанализаторе.

В результате эксперимента были получены характеристики крупности распределения размера частиц в пробе. Три такие характеристики для мешалки с дисками, расположенными под углом, в случае помола шариками 0,5 мм представлены на рис. 1.

По этим характеристикам видно, что с возрастанием твердости материалов происходит увеличение максимального размера частиц с 5 мкм (каолин) до 10 мкм (белая сажа). Также можно отметить присутствие на характеристиках фракции с размером менее 0,1 мкм (100 нм), которая составляет 3–10% в зависимости от материала. Дальнейшая работа будет развиваться в направлении уменьшения максимального размера частиц в готовом продукте.

Далее, как и в работе [6], авторами проведена оценка эффективности измельчения, %, рассчитываемая по формуле

$$E = 100 - R, \quad (1)$$

где R – доля продукта, превышающего какой-то определенный размер, %.

За определяющий принят размер в 5 мкм. Были построены зависимости эффективности диспергирования от диаметра мелющих тел для дисков, расположенных перпендикулярно (рис. 2а) и под углом (рис. 2б). На полученных графических зависимостях наблюдается увеличение эффективности диспергирования с уменьшением размера мелющих тел. Это происходит за счет уменьшения расстояния между шарами, что способствует более плотному их размещению и контакту с материалом в рабочем пространстве мельницы. Например, для каолина уменьшение диаметра мелющих тел с 3 до 0,5 мм позволило увеличить эффективность диспергирования на 20–35%. Такая же закономерность наблюдается и для других материалов. Полученные данные еще раз подтвердили повышение эффективности измельчения при использовании наклонных дисков. Так, для каолина при диаметре шариков 0,5 мм эффективность повышается с 92 до 99%, а для белой сажи – с 80 до 94%.

Обработка экспериментальных данных дала возможность получить эмпирические зависимости для расчета эффективности диспергирования. Они представлены в виде логарифмических уравнений:

1) диски расположены перпендикулярно:
– каолин

$$E = -15,91 \ln(d_T) + 88,45; \quad (2)$$

– мел

$$E = -19,83 \ln(d_T) + 84,247; \quad (3)$$

– белая сажа

$$E = -24,15 \ln(d_T) + 76,847; \quad (4)$$

2) диски расположены под углом:
– каолин

$$E = -16,14 \ln(d_T) + 81,4; \quad (5)$$

– мел

$$E = -17,16 \ln(d_T) + 74,566; \quad (6)$$

– белая сажа

$$E = -21,29 \ln(d_T) + 64,158; \quad (7)$$

где E – эффективность диспергирования, %;
 d_T – диаметр мелющих тел, мм.

Расхождение экспериментальных и рассчитанных по уравнениям (2–7) значений эффективности измельчения не превышает 2,0%.

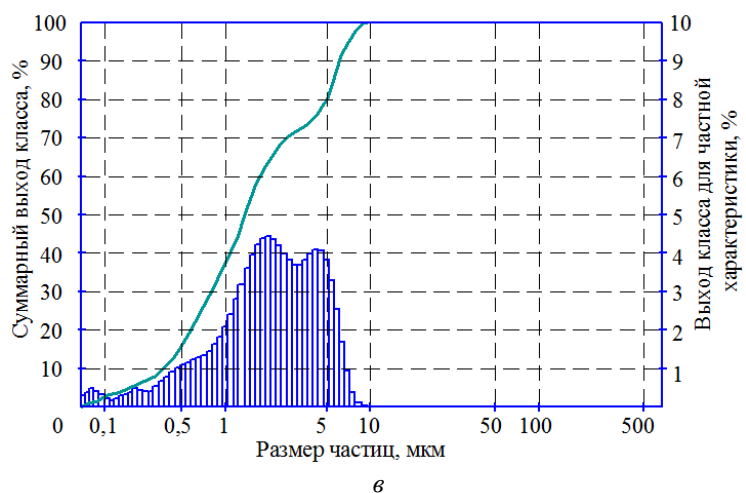
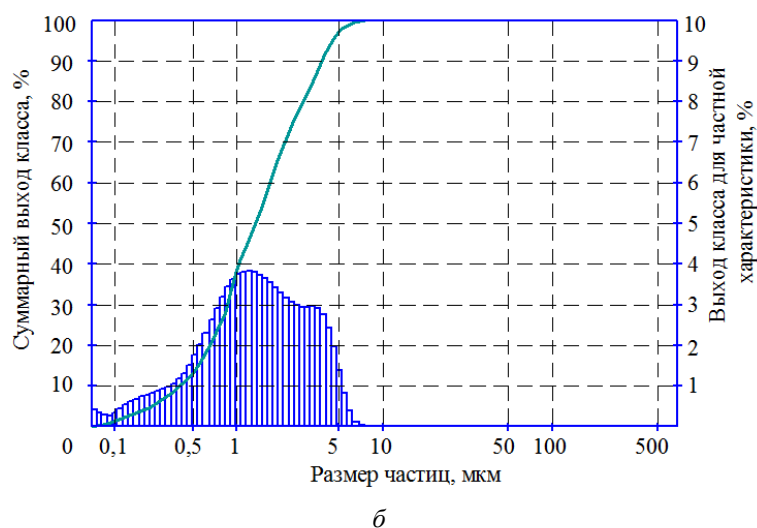
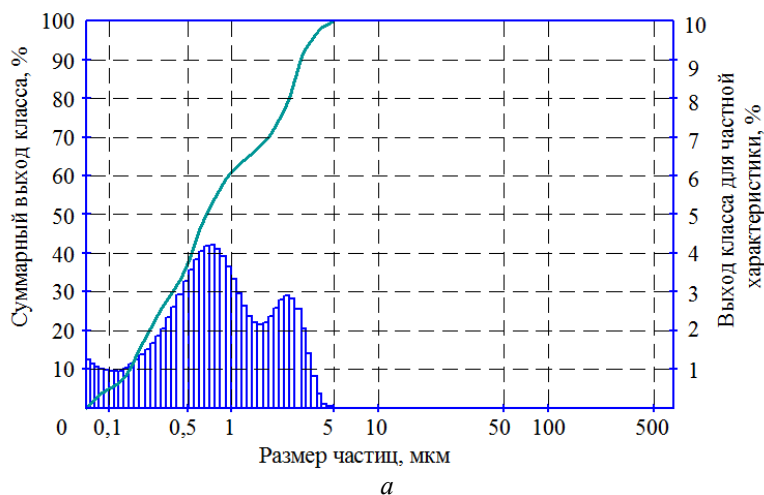


Рис 1. Характеристики крупности распределения размеров частиц:
 а – каолин; б – мел; в – белая сажа

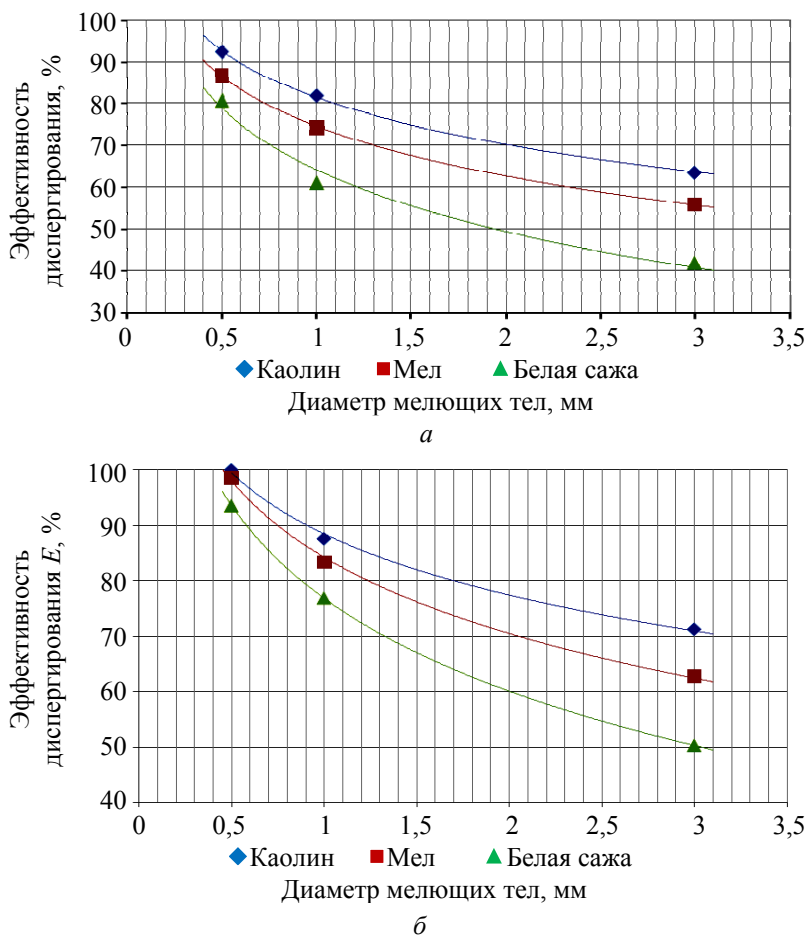


Рис. 2. Зависимость эффективности диспергирования от размера мелющих тел: а – диски расположены перпендикулярно; б – диски расположены под углом

В результате анализа ранее полученных экспериментальных данных [5–7] можно сделать вывод, что на такой параметр, как эффективность диспергирования, влияет очень много факторов и его определение для шаровой мельницы с мешалкой является весьма сложной задачей. Этот параметр для мельницы с определенными геометрическими размерами можно записать в виде функции, зависящей от нескольких параметров, таких как диаметр мелющих тел d_T (м), плотность измельчаемого материала ρ_M (кг/м³), скорость движения мешалок u (м/с) и скорость подачи суспензии v (м/с).

$$E = f(d_T, \rho_M, u, v). \quad (8)$$

Определить функциональные связи этих параметров можно используя планирование эксперимента [8] как основного метода экспериментально-статистической оптимизации. В качестве плана для проведения многофакторного эксперимента был выбран центральный композиционный ротатбельный план типа В_n, и были получены следующие уравнения регрессии для определения эффективности измельчения:

– для дисков, расположенных перпендикулярно

$$E = 80,3 - 5,3d_T + 4u - 7v - 2,5\rho_M + 0,15d_Tu - 0,1d_Tv - 1,1d_T\rho_M + 0,4uv - 0,1v\rho_M - 0,3d_Tvu + 0,2d_Tu\rho_M + 0,1d_Tv\rho_M + 0,1uv\rho_M + 0,2d_T\rho_Muv; \quad (9)$$

– для дисков, расположенных под углом

$$E = 88,9 - 4,9d_T + 2,7u - 5,1v - 3\rho_M + 0,5d_Tu - 1,2d_Tv - 0,8d_T\rho_M + 0,7uv - 0,54v\rho_M - 0,4d_Tvu + 0,1d_Tu\rho_M + 0,3d_Tv\rho_M - d_T\rho_Muv. \quad (10)$$

Адекватность уравнений (9)–(10) оценивалась по критериям Фишера.

Для шаровых мельниц с мешалками, имеющими, другие геометрические параметры, можно получить аналогичные зависимости, при этом достаточно провести эксперименты в крайних значениях факторов, определяющих характер протекания исследуемого процесса.

Заключение. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что размер мелющих тел оказывает существенное влияние на эффективность диспергирования. С уменьшением их диаметра увеличивается дисперсность продукта и эффективность измельчения. Частицы конечного продукта могут быть доведены до наноразмера. Выбор оптимального размера измельчающих тел может способствовать увеличению эффективности диспергирования до 20% в зависимости от твердости измельчаемых материалов.

По результатам экспериментов получены эмпирические уравнения для определения эффективности измельчения в зависимости от диаметра мелющих тел для мельницы с перпендикулярными и наклонными дисками.

Использование методов планирования многофакторного эксперимента позволило получить уравнения регрессии для определения максимальной величины эффективности измельчения при оптимальных технологических параметрах.

Литература

1. Hiem A., Powlak A. The effect of the number of contact points grinding elements on the rate of grinding in ball mills // *Physicochem. Probr. Miner. Process.* 2004, no. 38, pp. 147–155.
2. Kwade A., Schwedes J. Autogenzerkleinerung in Ruhrwerksmühlen // *Chem. Ing. Techn.* 1996. N. 7. P. 12–14.
3. Уилдер М., Микола З. Преимущества и экономическая эффективность новой технологии диспергирования // *Лакокрасочные материалы и их применение.* 2003. № 7. С. 46–48.
4. Фромхерз Х., Спорнбергер С. Прогрессивные технологии обеспечивают эффективность диспергирования // *Лакокрасочные материалы и их применение.* 2002. № 3. С. 16–19.
5. Козловский В. И., Вайтехович П. Е. Влияние конструктивных особенностей шаровой мельницы с мешалкой на ее эффективность // *Лакокрасочные материалы и их применение.* 2015. № 7. С. 43–45.
6. Козловский В. И., Вайтехович П. Е. Измельчение материалов в шаровой мельнице с мешалкой // *Труды БГТУ, 2012, № 3: Химия и технология неорганич. в-в.* С. 96–99.
7. Козловский В. И., Вайтехович П. Е., Волк А.М. Анализ дисперсности продуктов в шаровой мельнице с мешалкой // *Журнал прикладной химии.* 2012. Т. 85. Вып. 11. С. 1895–1898.
8. Красовский Г. И., Филаретов Г. Ф. Планирование эксперимента. Минск: БГУ, 1982. С. 30–32.

References

1. Hiem A., Powlak A. The effect of the number of contact points grinding elements on the rate of grinding in ball mills. *Physicochem. Probr. Miner. Process.* 2004, no. 38, pp. 147–155.
2. Kwade A., Schwedes J. Autogenzerkleinerung in Ruhrwerksmühlen. *Chem. Ing. Techn.* 1996, no. 7, pp. 12–14.
3. Wilder M., Mykola Z. Advantages and economic efficiency of new dispersion technology. *Lakokrasochnye materialy i ikh ispol'zovanie* [Paint-and-lacquer materials and their use], 2003, no. 7, pp. 46–48 (In Russian).
4. Fromkherz H., Spornberger S. Breakthrough technologies provide efficiency of dispersion. *Lakokrasochnye materialy i ikh ispol'zovanie* [Paint-and-lacquer materials and their use], 2002, no. 3, pp. 16–19 (In Russian).
5. Kozlovskiy V. I., Vaytekhovich P. Ye. Influence of characteristics of ball mill with mixer on its efficiency. *Lakokrasochnye materialy i ikh ispol'zovanie* [Paint-and-lacquer materials and their use], 2015, no. 7, pp. 43–45 (In Russian).
6. Kozlovskiy V. I., Vaytekhovich P. Ye. Grinding materials in ball mill with mixer. *Trudy BGTU* [Proceeding of BSTU], 2012, no. 3: Chemistry and technology of inorganic substances, pp. 96–99 (In Russian).
7. Kozlovskiy V. I., Vaytekhovich P. Ye., Volk A. M. The analysis of product dispersion in ball mill with mixer. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Applied chemistry journal], 2012, vol. 85, no. 11, pp. 1895–1898 (In Russian).
8. Krasovskiy G. I., Filaretov G. F. *Planirovanie eksperimenta* [Experimental design], Minsk, BGU Publ., 1982, pp. 30–32.

Информация об авторах

Козловский Виталий Игоревич – ассистент кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: mr.vit.koz@mail.ru

Вайтехович Петр Евгеньевич – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vpe51@mail.ru

Камлюк Татьяна Владимировна – младший научный сотрудник центра физико-химических методов исследования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kamlik@mail.ru

Information about the authors

Kozlovskiy Vitaliy Igorevich – assistant lecturer, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Productions. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mr.vit.koz@mail.ru

Vaytekhovich Petr Yevgen'yevich – DSc (Engineering), Assistant Professor, Head of the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Productions. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vpe51@mail.ru

Kamlyuk Tat'yana Vladimirovna – Junior Researcher, the Center of Physical and Chemical Methods of Investigation. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kamlik@mail.ru

Поступила 23.02.2016

УДК 621.5:519.6

А. А. Андрижиевский¹, А. Г. Трифонов², Л. С. Кулик²¹Белорусский государственный технологический университет²ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальная академия наук Беларуси**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕРМОКОНВЕКТИВНЫХ ПОТОКОВ
В СИСТЕМЕ ПАССИВНОГО ОТВОДА ТЕПЛА АЭС**

В рамках формализованных шаблонов программного пакета COMSOL Multiphysics выполнена адаптация применительно к описанию структуры газожидкостных потоков разработанного ранее модельного аналога системы пассивного отвода тепла СПОТ от защитной оболочки АЭС.

Представленная в [1] замкнутая система уравнений сохранения дополнена уравнением количества движения для двухфазной смеси в каналах нижнего трубчатого теплообменника СПОТ в допущениях модели гомогенного двухфазного потока (модель смешения). В рамках выполненных вычислительных экспериментов решалась нестационарная задача на установление.

По результатам данной серии экспериментов можно сделать вывод, что наиболее упорядоченная структура двухфазных потоков формируется в паровоздушном объеме над зеркалом испарения верхнего бака отвода тепла СПОТ. Для теплообменных каналов нижнего теплообменника СПОТ характерна менее упорядоченная и устойчивая структура, что связано с периодическим возникновением условий динамической неустойчивости двухфазного потока.

Представленный в работе модельный аналог процессов теплопереноса в системах пассивного отвода тепла от защитной оболочки АЭС и результаты данного исследования могут быть использованы для проведения анализа безопасности работы белорусской АЭС.

Ключевые слова: аварийные выбросы АЭС, процессы переноса, моделирование, вычислительный шаблон.

A. A. Andrizhievsky¹, A. G. Trifonov², L. S. Kulik²¹Belarusian State Technological University²SSI “Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny”
of the National Academy of Sciences of Belarus**MODELLING OF STRUCTURE OF THERMAL CONVECTION STREAMS
IN NUCLEAR POWER PLANT CONTAINMENT**

In the framework of formal templates software package COMSOL Multiphysics performed adaptation in relation to the description of the structure of gas-liquid flows developed earlier model analog passive heat removal system SPOT of nuclear power plant containment.

Presented in [1] a closed system of equations equation is complemented by conservation of momentum for a two-phase mixture in the canals of the lower tubular heat exchanger spot in assumptions model homogeneous two-phase flow (model). Within the framework of computational experiments performed solved problem on non-stationary setting.

Based on the results of this series of experiments we can conclude that the most orderly structure of biphasic streams formed in the vapour above the mirror volume evaporation heat tank top SPOT. For heat exchange channels lower exchanger SPOT characterized less orderly and stable structure that is associated with the periodic emergence of dynamic instability conditions.

Submitted work model of heat and mass transfer processes in analog systems, passive heat removal from the containment of nuclear power plants and the results of this study can be used to perform a security analysis of the work of the Belarusian nuclear power plant.

Key words: Emergency emissions of NPP, transfer processes; modeling, computing template.

Введение. Как отмечалось в работе [1], приоритетность и надежность пассивных средств в обеспечении безопасности АЭС в случае аварийных ситуаций в значительной степени определяется их функционированием без потребления электроэнергии, отсутствием необходимости применения управляющих сигналов от контрольно-измерительной аппарату-

ры и, соответственно, необходимости вмешательства эксплуатационного персонала.

Функционально система пассивного отвода тепла СПОТ от защитной оболочки АЭС обеспечивает длительный (не менее 24 часов) отвод тепла из объема защитной оболочки при проектных авариях, связанных с потерей теплоносителя первого контура, полным обесточиванием и

отказом спринклерной системы. СПОТ (рис. 1) включает в себя теплообменники-конденсаторы, размещенные в верхней части объема контейнента и связанные трубопроводами с баками аварийного отвода тепла (БАОТ) [2, 3].

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;
- тепломассообменных процессов в контейнменте защитной оболочки;
- режимов кипения на внутренних поверхностях трубных пучков теплообменников аварийного расхолаживания СПОТ 30, возможности возникновения режима пленочного кипения;
- перемешивания охлаждающей воды в баке аварийного охлаждения при отводе парогазовой смеси СПОТ, связанное с термоконвекцией и конденсацией;
- устойчивости работы контуров охлаждения СПОТ.

Модель описания процессов переноса.

В данной работе в рамках формализованных шаблонов программного пакета COMSOL Multiphysics выполнена адаптация применительно к описанию структуры газожидкостных потоков, разработанного ранее модельного аналога системы пассивного отвода тепла СПОТ от защитной оболочки АЭС [1].

Представленная в [1] замкнутая система уравнений сохранения дополнена уравнением количества движения для двухфазной смеси в каналах нижнего трубчатого теплообменника

СПОТ в допущениях модели гомогенного двухфазного потока (модель смешения):

$$\begin{aligned} &\rho u_t + \rho(u \nabla)u = \\ &= -\nabla p - \nabla(\rho c_d(1 - c_d)u_{slip}u_{slip}) + \\ &+ \nabla \tau_{Gm} + \rho g + F, \end{aligned}$$

где u – скорость, м/с; ρ – плотность, кг/м³; p – давление, Па; c_d – массовая доля дисперсной фазы, кг/кг; u_{slip} – скорость скольжения между фазами, м/с; τ_{Gm} – суммарные вязкостные и турбулентные напряжения, кг/(м · с²); g – сила тяжести, м/с²; F – внешняя объемная сила, Н/м³. Параметры смеси определяются через объемные доли непрерывной и дисперсной фаз.

Соотношение между скоростями жидкой и паровой фаз будет определяться как

$$u_d - u_c = u_{cd} = u_{slip} - \frac{D_{md}}{(1 - c_d)\phi_d} \nabla \phi_d,$$

где u_{slip} определяется как скорость скольжения фаз, м/с; D_{md} – коэффициент турбулентной диффузии, м²/с, учитывающий внешнюю диффузию вследствие турбулентных вихрей.

При не учете турбулентных эффектов D_{md} равен нулю.

В данном приближении плотности отдельных фаз, ρ_c и ρ_d , принимаются постоянными и, следовательно, уравнение неразрывности для смеси будет иметь вид

$$\begin{aligned} &(\rho_c - \rho_d)[\nabla \phi_d ((1 - c_d)u_{slip} - \\ &- D_m \nabla \phi_d) + \frac{m_{dc}}{\rho_d} + \rho_c \nabla u = 0. \end{aligned}$$

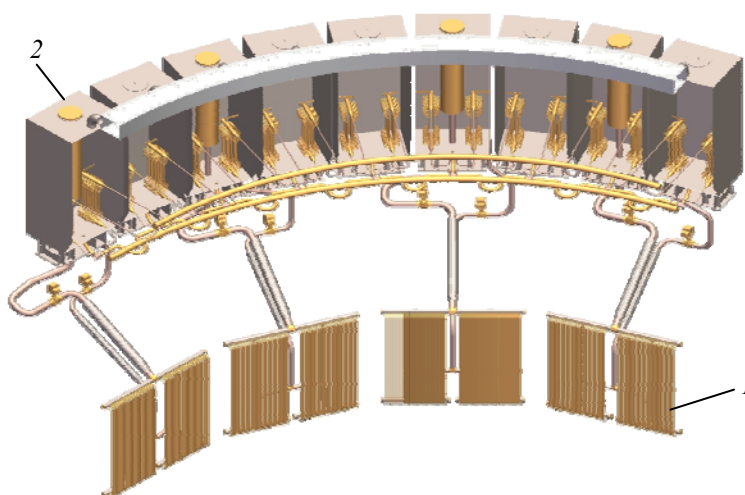


Рис. 1. Принципиальная схема системы

пассивного отвода тепла от защитной оболочки АЭС СПОТ:

- 1 – теплообменники-конденсаторы; 2 – бак аварийного отвода тепла (БАОТ)
 (количество каналов – 4; количество теплообменников-конденсаторов в канале – 4;
 поверхность теплообмена в канале не менее 300 м²;
 объем запаса воды БАОТ в канале – 538 т; мощность канала – 17–19 МВт)

Суммарный тепловой поток вследствие испарения с поверхности БАОТ в приближении метода приведенной пленки вблизи поверхности определяется, как и прежде, согласно представлений работ [4, 5] по соотношению

$$q_{sum} = \frac{Nu}{L} \left[\lambda_{mix} (T_{sf} - T_{\infty}) + D'' \rho_{mix} k \ln \left(\frac{(m_{mix} (1 - c''))_{\infty}}{(m_{mix} (1 - c''))_{sf}} \right) \right],$$

где Nu – число Нуссельта; L – характерный линейный масштаб процессов у поверхности; λ_{mix} – коэффициент теплопроводности паровоздушной смеси; T_{sf} – температура насыщения (у поверхности); T_{∞} – температура на удалении от поверхности; D'' – коэффициент турбулентной диффузии пара в воздухе; ρ_{mix} – плотность паровоздушной смеси; k – скрытая теплота парообразования; m_{mix} – масса паровоздушной смеси; c'' – концентрация пара над зеркалом испарения в БАОТ.

Результаты исследования. В рамках выполненных вычислительных экспериментов решалась нестационарная задача на установление. Для численного моделирования были выбраны:

- начальный период эксплуатации СПОТ 30 при выходе на квазистационарный – однофазный режим течения, поверхностное кипение;
- режим сформировавшейся структуры парогазовых потоков в элементах СПОТ. В на-

чальный момент температура принимается равной 293 К. При возникновении аварийной ситуации температура под куполом принимается равной 375 К. На границе теплопередающих поверхностей принято граничное условие 2-го рода.

В рамках выполненных вычислительных экспериментов решалась нестационарная задача на установление.

Результаты выполненных вычислительных экспериментов представлены на рис. 2–4.

На рис. 2 изображена структура парожидкостных потоков в баке аварийного отвода тепла БАОТ СПОТ.

На рис. 3 представлены функции тока и векторы скорости в нижнем теплообменнике-конденсаторе СПОТ.

По результатам данной серии экспериментов можно сделать вывод, что наиболее упорядоченная структура двухфазных потоков формируется в парожидкостном объеме верхнего бака отвода тепла СПОТ.

Для теплообменных каналов нижнего теплообменника-конденсатора СПОТ характерна менее упорядоченная и устойчивая структура, что связано с периодическим возникновением условий динамической неустойчивости двухфазного потока.

Рис. 4 иллюстрирует импульсный характер режима работы СПОТ в начальный момент аварийного сброса тепла под контеймент, характеризующийся формированием структуры парогазожидкостных потоков в верхнем баке аварийного отвода тепла и нижнем теплообменнике-конденсаторе СПОТ.

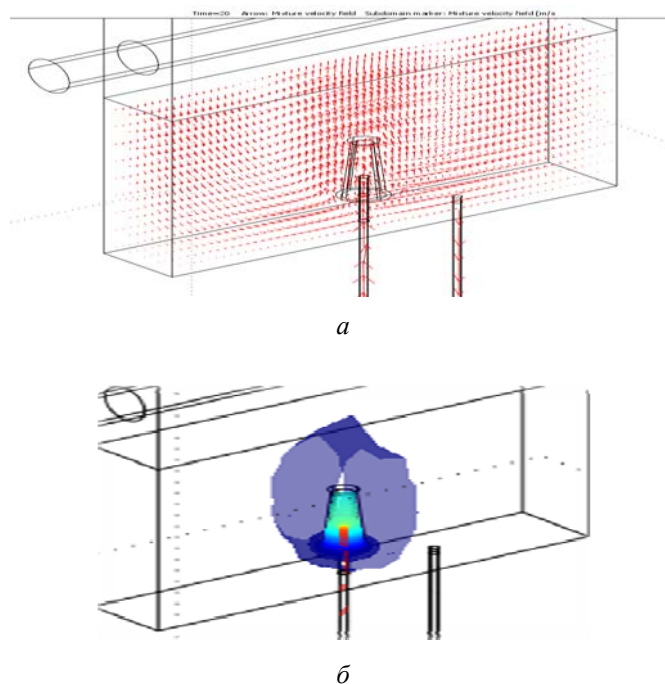


Рис. 3. Функции тока и векторы скорости в нижнем теплообменнике-конденсаторе СПОТ

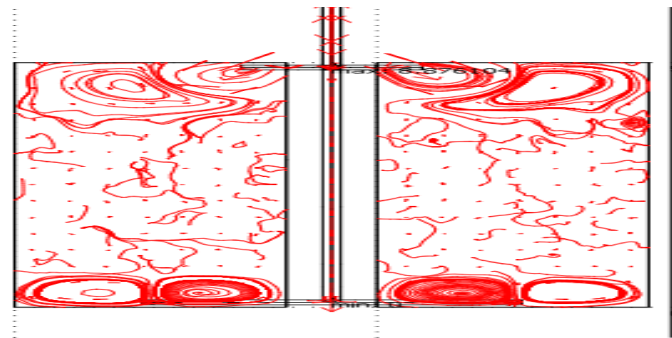


Рис. 3. Функции тока и векторы скорости в нижнем теплообменнике-конденсаторе СПОТ

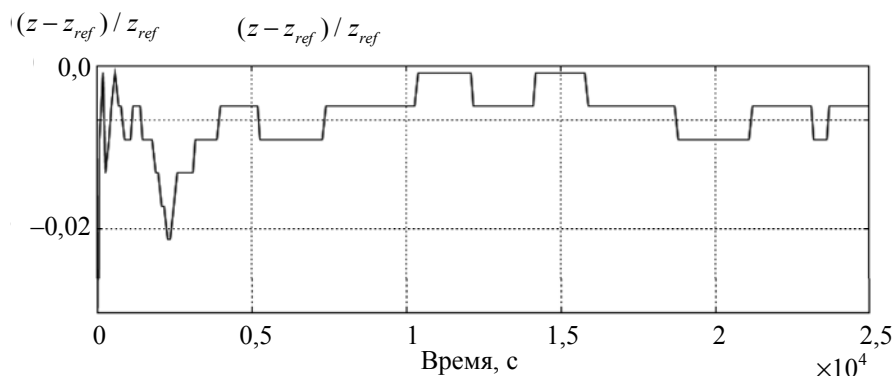


Рис. 4. Периодические изменения относительной плотности теплоносителя в средней части секции теплообменника-конденсатора СПОТ

На рис. 4 $(z - z_{ref}) / z_{ref}$ – фактор соотношения амплитуды колебаний плотности парогазовой смеси к ее осредненному для данной области значению $(z - z_{ref}) / z_{ref}$. Импульсный характер движения отмечается на всех режимах: от начального периода запуска до перехода в квазистационарный режим.

Наличие импульсного режима в работе СПОТ косвенно подтверждается результатами ряда экспериментальных исследований.

Так, в работах [2, 3] приведены опытные данные по изменению профилей температур и давлений в период выхода СПОТ на устойчивый режим работы. Данные зависимости носят асимптотический характер с переходом от импульсного к квазистационарному изменению указанных параметров.

В большей степени импульсный характер процессов переноса в начальные моменты работы СПОТ проявляется в профилях массовых скоростей в каналах теплообменника-конденсатора [1] и в объеме контейнента (рис. 5) [2, 3].

На рис. 5 $(z - z_{ref}) / z_{ref}$ – фактор соотношения амплитуды колебаний массовой скорости потока пара в объеме контейнента к ее осредненному для данной области значению.

Вместе с тем следует отметить, что согласно рис. 4, изменение плотности теплоносителя в средней части нижнего теплообменника-конденсатора носит устойчивый импульсный ха-

рактер и на квазистационарном режиме.

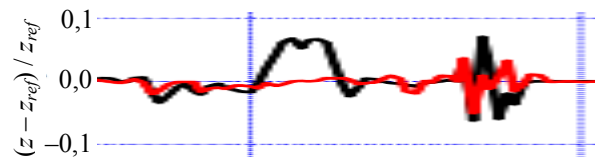


Рис. 5. Относительное изменение характерной массовой скорости пара высокого давления в объеме контейнента в двух контрольных точках в начальный момент работы СПОТ (до $6 \cdot 10^3$ с)

Поведение двухфазной рабочей среды в теплообменнике-конденсаторе в работах [2, 3] не изучалось и поэтому указанная особенность импульсного перестроения ее структуры нуждается в дополнительной интерпретации по результатам дальнейших исследований. С нашей точки зрения, импульсный характер изменения плотности потока в восходящей части теплообменника-конденсатора может быть связан с периодическим образованием паровой пробки на входе в объем верхнего бака отвода тепла СПОТ. Данный вывод частично подтверждается рис. 2, б.

Заключение. В результате проведения данной серии вычислительных экспериментов выявлен ряд особенностей формирования структуры термоконвективных потоков в системе

пассивного отвода тепла АЭС и, в частности, импульсный характер движения теплоносителя в конденсаторе-охладителе на всех стадиях выхода его работы на квазистационарный режим.

В целом, результаты данной серии вычислительных экспериментов свидетельствуют об их

физической непротиворечивости и согласованности с опытными данными.

Дальнейшее развитие представленной модели связано с сопряженным рассмотрением процессов переноса, как в каналах теплообменников-конденсаторов, так и в объеме контейнента.

Литература

1. Андрижиевский, А. А., Трифонов А. Г., Кулик Л. С. Моделирование пассивной системы отвода тепла от защитной оболочки АЭС в режиме термоконвекции // Труды БГТУ. 2015. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 140–144.
2. ЛАЭС II: обоснование пассивных систем безопасности / В. В. Безлепкин [и др.] // РОСЭНЕРГОАТОМ. 2008. № 6. С. 18–23.
3. Свириденко И. И. Показатели надежности автономной системы пассивного отвода теплоты ВВЭР на основе двухфазных термосифонов // Сборник научных трудов СНИЯЭиП. 2005. № 14. С. 14–25.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1964. 568 с.
5. Андрижиевский А. А., Михалевич А. А., Трифонов А. Г. Моделирование термоконвективных течений в динамических газожидкостных слоях водных охладителей // Доклады Академии наук Беларуси. 1995. Т. 39, № 3: Технические науки. С. 109–113.

References

1. Andrizhievsky A. A., Trifonov A. G., Kulik L. S. Simulation of passive heat removing from containment by thermoconvection. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 140–144 (in Russian).
2. Bezlepin V. V., Semashko S. Ye., Alekseev S. B., Vardanidze T. G., Petrov Yu. Yu. [and etc.]. LNPP II: support of passive safety systems. *ROSENERGOATOM* [RUSENERGYATOM], 2008, no. 2, pp. 18–23 (In Russian).
3. Sviridenko I. I. Reliability of passive heat dissipation system of PWR based on two-phase thermosiphons. *Sbornik nauchnykh trudov SNIYAEiP* [The collection of proceedings of the SNIUNEP], 2005, no. 14, pp. 14–25 (In Russian).
4. Landau L. D., Lifshits E. M. *Statisticheskaya fizika* [Statistical physics. Part 1]. Moscow, Nauka Publ., 1964. 568 p.
5. Andrizhievsky A. A., Mikhalevich 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, заместитель генерального директора 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: 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

Andrizhievsky Anatoliy Al'gertovich – DSc (Engineering), Professor, the 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 – DSc (Engineering), Deputy General Director. SSI “Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny” of the National Academy of Sciences of Belarus (99, ac. A. K. Krasin str., 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tral@list.ru

Kulik Liliya Sergeevna – Junior researcher. SSI “Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny” of the National Academy of Sciences of Belarus (99, ac. A. K. Krasin str., 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: knopka.lija@mail.ru

Поступила 29.02.2016

УДК 621.577.62:621.564.2

В. И. Володин, К. В. Седляр

Белорусский государственный технологический университет

**ВЫБОР ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ
И ХЛАДАГЕНТА ДЛЯ ПАРОКОМПРЕССОРНЫХ
ВОЗДУШНЫХ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ**

Энергетическая эффективность парокomppressorных тепловых насосов (ТН) определяется параметрами теплоты источника низкой температуры и потребителя высокой температуры, а также применяемым рабочим веществом. В этой связи следует выделить воздушные ТН с источником низкой температуры – атмосферным воздухом, температура которого существенно изменяется в течение года. Например, в Минске за наблюдаемый период при средней температуре воздуха за отопительный сезон $-1,8^{\circ}\text{C}$ температура понижалась до $-39,1^{\circ}\text{C}$.

Проведено исследование термодинамических циклов воздушных среднетемпературных ТН для горячего водоснабжения и низкотемпературных – для напольного отопления. Температура теплоносителя у потребителя соответственно составляет 55 и 35°C . Определялось значение бивалентной температуры атмосферного воздуха с учетом используемого хладагента при минимальном коэффициенте преобразования ТН, равном 2,5 и изотропном КПД – 0,75. В качестве рабочих веществ рассматривались хладагенты R22, R134A, R152A, R290, R404A, R407C и R410A.

Для низкотемпературной системы отопления наилучшие характеристики показали ТН с хладагентами R22, R134A и R152A. Для них бивалентная температура составляет -6°C . При использовании хладагентов R404A и R410A коэффициент преобразования снижается приблизительно на 10%.

В системе горячего водоснабжения целесообразно применять хладагенты R407C, R290, R22, R134A и R152A, для которых бивалентная температура приблизительно равна $+10^{\circ}\text{C}$. Для хладагентов R22, R404A и R410A степень повышения давления составляет более 8, что требует перехода на двухступенчатое сжатие.

Ключевые слова: воздушный тепловой насос, коэффициент преобразования, системы отопления, горячее водоснабжение, хладагент, бивалентная температура.

V. I. Volodin, K. V. Sedlyar

Belarusian State Technological University

**SELECTION OF OPERATIONAL PARAMETERS AND REFRIGERANT
FOR VAPOR COMPRESSION AIR-SOURCE HEAT PUMPS**

The energy efficiency of vapor compression air-source heat pump is determined by the type of used refrigerant, the parameters of ambient air and the temperature level of the consumer of heat. The main disadvantage of using air as a low-potential source is a significant temperature range during the day and throughout the year. For example, in Minsk, while the average air temperature during the heating season is -1.8°C , the temperature decreased to -39.1°C .

This research is devoted to analysis of thermodynamic cycles of medium- and low-temperature heat pumps for hot water and floor heating. Coolant temperature at the consumer is 55 and 35°C , respectively. The value of bivalent temperature of ambient air was defined taking into account a used refrigerant. The minimum coefficient of performance heat pump was assumed to be 2.5, isentropic efficiencies – 0.75. The refrigerants R22, R134A, R152A, R290, R404A, R407C and R410A were considered to be working substances.

For low-temperature system of heating the best performances have displayed heat pump with refrigerant R22, R134A and R152A. For them the bivalent temperature makes -6°C . At use of coolants R404A and R410A the coefficient of performance decreases approximately on 10%. The hot water system it is advisable to use refrigerants R407C, R290, R22, R134A and R152A, which bivalent temperature is approximately $+10^{\circ}\text{C}$. For refrigerants R22, R404A and R410A pressure ratio is greater than 8, which requires a transition to a two-stage compression.

Key words: water-air heat pump, coefficient of performance, space-heating system, hot water supply, refrigerant, bivalent temperature.

Введение. Внедрение тепловых насосов (ТН) в качестве источника теплоснабжения имеет

ряд преимуществ как для потребителей, так и для энергетики в целом. В странах ЕС сформу-

лирована стратегия использования тепловых насосов, которая обусловлена следующими факторами [1]:

- тепловые насосы могут устранить необходимость импорта ископаемого топлива для отопления;

- тепловые насосы вписываются в энергетический рынок и являются мостом между электрическими и тепловыми сетями. Они повышают долю использования возобновляемых источников энергии в энергетическом балансе;

- тепловые насосы повышают энергоэффективность в жилом, коммерческом и промышленном секторах. Они являются важными компонентами будущих зданий с почти нулевым потреблением энергии. ТН считаются одними из самых эффективных устройств для систем отопления, охлаждения и горячего водоснабжения;

- тепловые насосы сокращают выбросы парниковых газов с помощью устойчивого использования энергии из воздуха, воды и земли;

- в области исследования, инновации и конкурентоспособности на основе тепловых насосов предлагаются различные решения для сохранения конкурентоспособности европейской промышленности. В будущей инфраструктуре интеллектуальных городов и регионов они будут способствовать устойчивому энергетическому развитию и создавать рабочие места.

Считается, что тепловые насосы апробированы, надежны и готовы к использованию. Согласно мировой практике 60–70% ТН устанавливаются для индивидуального теплоснабжения. При этом основным типом тепловых насосов являются парокompрессорные с источником теплоты низкой температуры окружающей среды, преимущественно атмосферным воздухом. В среднем современные ТН, затратив 1,0 кВт·ч электроэнергии, производят от 1,5 до 4,0 кВт·ч теплоты [2].

Эффективность и экономичность работы теплового насоса зависят от правильного выбора эксплуатационных параметров и хладагента. Проблема выбора оптимальных эксплуатационных параметров особенно остро стоит при использовании в качестве источника низкой температуры (ИНТ) атмосферного воздуха, определяющим свойством которого является изменение его температуры как в течение суток, так и года. Например, в Минске при средней температуре воздуха за отопительный сезон – 1,8°C его температура может опускаться до –39,1°C [3].

Ограничивающим фактором использования воздушных ТН при низких температурах ИНТ является их невысокая энергетическая эффективность. Считается, что при коэффициенте преобразования ниже 2,5 применение ТН эко-

номически невыгодно [4], а это требует использования резервного источника теплоты. Такие теплонасосные системы теплоснабжения получили название бивалентных. Существенные колебания температуры низкопотенциального источника ставят задачу определения бивалентной температуры воздуха, которая является определяющей для ТН и влияет на его энергетические, массогабаритные и стоимостные характеристики.

Среди воздушных ТН выделяют системы типа «воздух – воздух» и «воздух – вода». ТН классифицируют по температуре теплоносителя. У низкотемпературных ТН температура горячей воды для потребления должна составлять 35, у среднетемпературных – 55, а высокотемпературных – более 55°C.

При прочих равных условиях эффективность ТН выше в системах с умеренными температурными уровнями потребителей теплоты. Наиболее перспективными являются низкотемпературные системы отопления и системы горячего водоснабжения.

Другой, не менее значимой проблемой является выбор хладагента, от свойств которого зависит эффективность теплонасосной системы теплоснабжения. Выбор хладагента производится на основе анализа его внутренних и внешних факторов. К внутренним факторам относятся совокупность физических, термодинамических, химических и стоимостных свойств хладагента. К внешним – условия эксплуатации ТН. Такими условиями являются бивалентная, минимальные, максимальные температуры ИНТ и температурный уровень потребителя теплоты. Наиболее распространенными в теплонасосной парокompрессорной технике считаются хладагенты R22, R134a, R290 (пропан), R404A, R407C, R410A и R717 (аммиак) [5].

Цель данной работы – обоснованное определение бивалентной температуры атмосферного воздуха с учетом климатических условий эксплуатации ТН и влияния характеристик некоторых распространенных хладагентов на их энергетическую эффективность.

Основная часть. В данной работе объектом исследования выступает теплонасосная система теплоснабжения атмосферный воздух – вода, где в качестве потребителей высокой температуры (ПВТ) выступают системы горячего водоснабжения и отопления – теплый пол (рис. 1).

Принимается, что рассматриваемая система работает периодически с включенным потребителем – системой отопления теплый пол или с системой горячего водоснабжения, включающим аккумулятор теплоты. Переключение между потребителями осуществляется с помощью трехходовых клапанов.

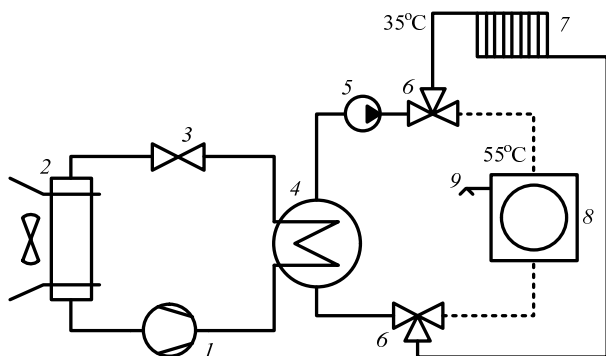


Рис. 1. Теплонасосная система теплоснабжения:

- 1 – компрессор; 2 – испаритель;
- 3 – терморегулирующий вентиль; 4 – конденсатор;
- 5 – насос; 6 – трехходовой клапан;
- 7 – отопительный прибор; 8 – аккумулятор теплоты;
- 9 – водоразборный кран

Метод исследования теплонасосной системы теплоснабжения в соответствии с рис. 2 основан на анализе параметров цикла теплового насоса заданной теплопроизводительности.

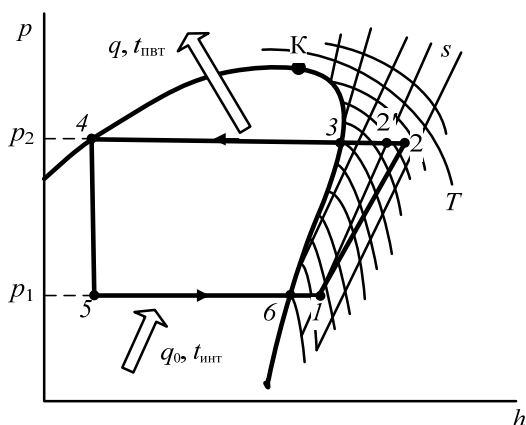


Рис. 2. Цикл парокompрессорного теплового насоса

В данном тепловом насосе рассматриваются следующие процессы:

- 1–2 – действительное сжатие пара в компрессоре;
- 1–2 – идеальное сжатие пара в компрессоре;
- 2–4 – охлаждение и конденсация пара в конденсаторе;
- 4–5 – дросселирование;
- 5–6 – кипение в испарителе;
- 6–1 – перегрев пара.

При численном анализе вначале задаются эксплуатационные значения температур источника $t_{инт}$ и потребителя теплоты $t_{пвт}$, а также соответствующие им температурные напоры в испарителе $\Delta t_{инт}$ и конденсаторе $\Delta t_{пвт}$. Затем с учетом используемых теплоносителей и рекомендуемых для них температурных напоров определяются температуры кипения $t_5 = t_6 =$

$= t_{инт} - \Delta t_{инт}$ и конденсации $t_3 = t_{пвт} + \Delta t_{пвт}$ хладагента и соответствующие им давления p_1 и p_2 . Температура хладагента на входе в компрессор t_1 соответствует перегреву $\Delta t_{и} = t_1 - t_6 = 5^\circ\text{C}$ для обеспечения его надежной работы.

По известным значениям температур и давлений с помощью ph -диаграммы определяются энтальпии h_3, h_4, h_5, h_6 и h_1 в характерных точках цикла ТН и вспомогательные значения температуры t'_2 и энтальпии h'_2 , соответствующие идеальному сжатию в компрессоре (рис. 2). Далее с учетом изэнтропийного КПД компрессора η_s находим действительное значение энтальпии h_2 и температуры t_2 на выходе компрессора:

$$h_2 = h_1 + \eta_s (h_2 - h_1). \quad (1)$$

Расчет оканчивается вычислением удельной теплопроизводительности

$$q = h_2 - h_4, \quad (2)$$

удельной работы, затраченной на привод компрессора

$$l = h_1 - h_6, \quad (3)$$

коэффициента преобразования

$$\phi = q/l. \quad (4)$$

В процессе исследования в качестве рабочих веществ ТН рассматривались альтернативные хладагенты. В настоящее время на практике используются озонобезопасные хладагенты (группы HFC, FC и HC). Следует отметить, что главными показателями хладагентов, по которым производится их оценка и выбор, являются потенциал озоноразрушения (ODP), потенциал глобального потепления (GWP), давления парообразования – конденсации, воспламеняемость, температурный глайд (для неазеотропных хладагентов), удельная объемная холодопроизводительность и цена.

Все чаще при выборе хладагента предпочтение отдается многокомпонентным озонобезопасным неазеотропным хладагентам (серия R400), так как они обеспечивают более выгодный термодинамический цикл и более плавное протекание процессов кипения – конденсации.

Температурный глайд неазеотропных хладагентов R404A и R410A не превышает 0,5K, что позволяет их считать практически однородными. Низкая цена хладагентов R404A и R410A, по сравнению с другими, в настоящее время делают их наиболее перспективными хладагентами в теплонасосной технике, однако необходимы обоснования по другим показателям. В качестве альтернативных также рассмотрены хладагенты R22, R134a, R290 (пропан), R407C и R152A.

Все чаще в современных теплонасосных системах теплоснабжения применяются так называемые бивалентные схемы, которые предполагают наличие основного источника теплоты – ТН и резервного, например электрического или газового котла. Причем резервный источник начинает использоваться только тогда, когда температура атмосферного воздуха опускается ниже бивалентной, при которой эффективность использования резервного источника для нужд теплоснабжения становится выше по сравнению с ТН.

От величины бивалентной температуры зависят как энергетические, так и экономические характеристики ТН. Применение ТН для нужд отопления и горячего водоснабжения при существующем технологическом уровне производства теплоты экономически целесообразно при коэффициентах преобразования больших 2,5 [4]. Из чего следует, что температура низкопотенциального источника (при прочих равных), при которой коэффициент преобразования равен 2,5, является минимальной температурой бивалентности, ниже которой использование ТН для нужд теплоснабжения нецелесообразно.

Ниже приводится термодинамический анализ теплонасосной системы теплоснабжения (см. рис. 1) с хладагентами R22, R134A, R152A, R404A, R407C и R410A. В качестве потребителей теплоты выбраны низкотемпературная система отопления теплый пол с температурой теплоносителя водой 35°C и система горячего водоснабжения с температурой 55°C. Анализ проводился при следующих допущениях:

- температурный напор в испарителе $\Delta t_{\text{инт}}$, где ИНТ является атмосферный воздух, равен 10°C, а в конденсаторе, где ПВТ является вода – $\Delta t_{\text{пвт}} = 5^\circ\text{C}$;
- потери давления в аппаратах не учитывались;
- перегрев пара в испарителе принят равным 5°C;
- переохлаждение сконденсированного хладагента отсутствует;
- изотропный КПД компрессора равен 0,75.

Целью данного анализа являлось определение бивалентной температуры атмосферного воздуха, при которой коэффициент преобразования будет иметь значение не менее 2,5.

Результаты исследования показаны на рис. 3. В общем случае предпочтительными хладагентами являются те, с применением которых бивалентная температура атмосферного воздуха будет иметь меньшее значение. При этом покрытие тепловой нагрузки в большей степени производится ТН.

Из рис. 3 видно, что предпочтительными хладагентами являются R407C, R290, R22,

R134A и R152A. В ТН насосах с данными хладагентами бивалентная температура для низкотемпературной системы отопления составляет от $-11,0$ до $-6,0^\circ\text{C}$, а для горячего водоснабжения от $10,0$ до $16,0^\circ\text{C}$. Для ТН с хладагентами R404A и R410A эти значения выше, что сужает область их использования. Хотя ТН с хладагентом R152A обладают хорошими показателями, но R152A классифицируется как «высоковоспламеняемый» и в чистой форме не используется из-за его горючести (границы взрывоопасности 3,7–21,8 объемного содержания в воздухе в %).

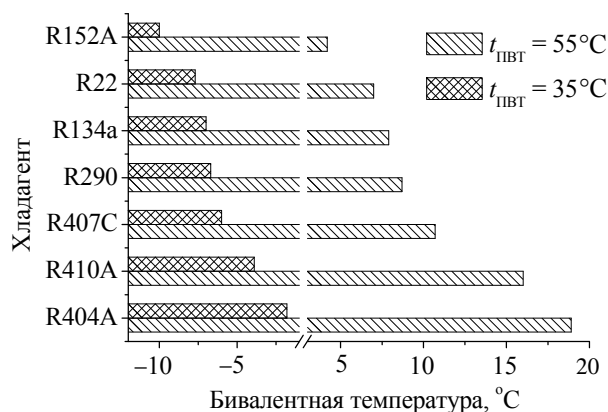


Рис. 3. Зависимость бивалентной температуры от хладагента и температуры теплоносителя $t_{\text{ПВТ}}$ потребителя теплоты

Следовательно, применение воздушных ТН в холодный период года целесообразно для низкотемпературных систем отопления, а в теплый – для нужд горячего водоснабжения. Для горячего водоснабжения в холодный период года ТН возможно использовать при повышении температуры наружного воздуха в область положительных значений.

В работе [6] показано, что ТН, рассчитанные на минимальную бивалентную температуру воздуха, позволяют уменьшить потребление энергии. Однако они будут иметь избыточную тепловую мощность в период стояния высоких температур воздуха, что приводит к неэффективному использованию произведенной теплоты. В какой-то мере этот недостаток можно преодолеть при эксплуатации инверторных теплонасосных систем, позволяющих регулировать подачу компрессора, снижая теплопроизводительность ТН [2].

Каждый из хладагентов имеет свои преимущества и недостатки, что позволяет проектировщику варьировать выбор оборудования в зависимости от того, какая из характеристик (энергетическая эффективность, компактность, соотношение цена – производительность) является наиболее значимой. В нашем исследо-

вании рассмотрено влияние хладагента на коэффициент преобразования ТН, степень сжатия и удельные объемные характеристики в компрессоре.

Так как ИНТ является атмосферный воздух, было проведено исследование, направленное на определение влияния изменения его температуры на коэффициент преобразования для наиболее распространенных хладагентов для потребителей теплоты: низкотемпературная система отопления теплый пол и система горячего водоснабжения.

На рис. 4 показано изменение коэффициента преобразования от температуры атмосферного воздуха для системы горячего водоснабжения в зависимости от применяемого хладагента.

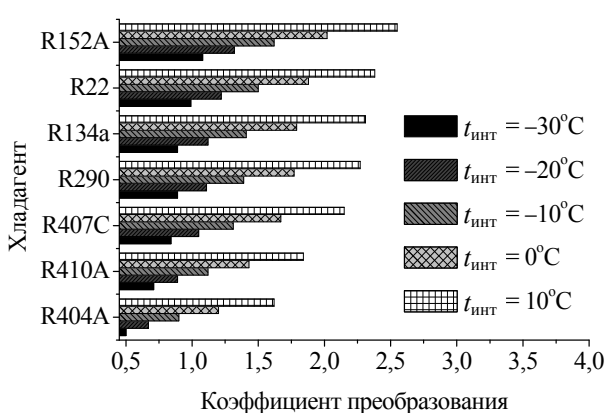


Рис. 4. Зависимость коэффициента преобразования ТН для горячего водоснабжения от хладагента и температуры атмосферного воздуха $t_{инт}$

Наилучшие характеристики могут быть получены при использовании хладагентов R407C, R290, R134a, R152A и R22, для которых температуры бивалентности находятся в диапазоне от 9,2 до 15,7°C. Для принятых условий эксплуатации степень повышения давления для хладагентов R134a, R152A и R407C соответственно составляет 8,4; 8,2 и 7,9. В этом случае целесообразным является переход на двухступенчатое сжатие рабочих веществ [7].

На рис. 5 показаны изменения коэффициентов преобразования от температуры атмос-

ферного воздуха для системы отопления теплый пол при использовании различных хладагентов.

Для рассматриваемых условий использования теплового насоса минимальная бивалентная температура атмосферного воздуха снижается и составляет приблизительно -6°C для всех рассматриваемых хладагентов. При более низких температурах необходимо переходить на дополнительный источник теплоты. В данных условиях эксплуатации по энергетической эффективности предпочтительными являются хладагенты R22, R290, R134A. При использовании хладагентов R404A и R410A коэффициент преобразования снижается приблизительно на 10%.

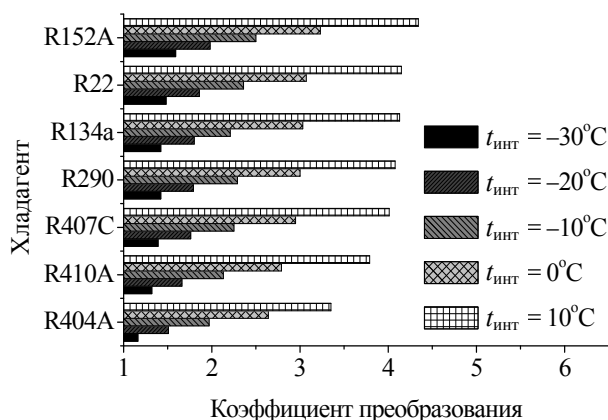


Рис. 5. Зависимость коэффициента преобразования ТН для отопления теплый пол от хладагента и температуры атмосферного воздуха $t_{инт}$

При подборе оборудования (теплообменников, трубопроводов и др.) контура теплового насоса важно знать максимальное абсолютное давление при его эксплуатации и степень повышения давления в компрессоре. Последняя характеристика влияет на энергоэффективность теплового насоса. Максимальное давление учитывается при выборе оборудования ветви высокого давления. В таблице приводятся данные по влиянию рабочего вещества на давление конденсации и степень повышения давления.

Влияние хладагента на максимальное давление в контуре и на степень сжатия при температуре атмосферного воздуха $t_{инт} = 0^{\circ}\text{C}$

$t_{пвт}, ^{\circ}\text{C}$	Давление конденсации, МПа						
	Степень сжатия						
	R404A	R410A	R407C	R290	R134a	R22	R152A
35	$\frac{1,82}{4,2}$	$\frac{2,40}{4,2}$	$\frac{1,52}{4,8}$	$\frac{1,32}{4,2}$	$\frac{1,02}{4,2}$	$\frac{1,53}{4,3}$	$\frac{0,91}{4,9}$
	$\frac{2,87}{6,6}$	$\frac{3,79}{6,6}$	$\frac{2,50}{7,9}$	$\frac{2,12}{6,2}$	$\frac{1,68}{8,4}$	$\frac{2,46}{6,9}$	$\frac{1,51}{8,2}$

Из таблицы видно, что максимальное давление соответствует хладагенту R410A, который по эксплуатационным свойствам близок к хладагенту R22 и в настоящее время рекомендуется для его замены. Простая замена хладагента может привести к выходу из строя оборудования. Такой переход можно осуществить только для вновь проектируемых тепловых насосов

Наиболее высокая степень сжатия соответствует хладагентам R134a, R152A и R407C. Тепловые насосы с данными рабочими веществами целесообразно использовать только для низкотемпературных потребителей теплоты.

Свойства хладагента также влияют на тепло- и холодопроизводительность теплового насоса, которые взаимосвязаны. Важной характеристикой является удельная объемная холодопроизводительность q_v , которая определяется параметрами на входе в компрессор. Чем выше значение этого параметра, тем меньше габариты и металлоемкость компрессора. Кроме этого, уменьшается количество хладагента, необходимого для требуемой теплопроизводительности теплового насоса. Удельные объемные производительности для различных хладагентов системы горячего водоснабжения приведены на рис. 6.

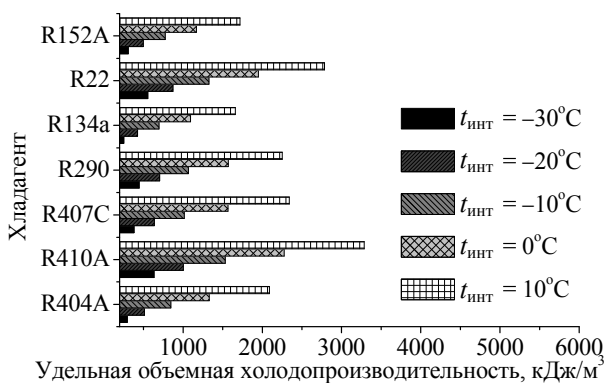


Рис. 6. Удельная объемная холодопроизводительность для системы горячего водоснабжения

Для системы горячего водоснабжения в порядке убывания удельной объемной холодопроизводительности хладагенты распределяются в следующем порядке: R410A, R22, R407C, R290, R404A, R152A, R134a. Удельная объемная холодопроизводительность теплового насо

са с хладагентом R410A при $t_{\text{инт}} = 0^\circ\text{C}$ на 45,1% выше при использовании хладагента R407C, на 44,8% – R290, на 108,0% – R134a, на 16,7% – R22 и на 94,4% – R152A.

Для системы отопления теплый пол в порядке убывания удельной объемной холодопроизводительности хладагенты распределяются в следующем порядке: R410A, R22, R404A, R407C, R290, R134a, R152A.

Удельная объемная холодопроизводительность теплового насоса в системе отопления теплый пол с хладагентом R410A при $t_{\text{к}} = 40^\circ\text{C}$, в среднем, на 49,5% выше при использовании хладагента R404A, на 62,3% – R407C, и на 140,8% – R152A. На основе анализа величин удельных объемных холодопроизводительностей для высокотемпературных потребителей теплоты можно рекомендовать хладагенты R410A и R407C, которые могут быть использованы для замещения R22. Для низкотемпературных потребителей теплоты – хладагенты R410A, R22, R404A и R407C.

Заключение. Анализ возможности использования воздушных парокомпрессорных тепловых насосов в системе теплоснабжения зданий показал:

- применение данных ТН с учетом климата Беларуси требует использования резервного источника тепла при температурах атмосферного воздуха ниже $+10^\circ\text{C}$ в системах горячего водоснабжения и ниже -6°C в низкотемпературных системах напольного отопления, что является дополнительной статьей расхода капитальных затрат;

- у ТН с хладагентами R134a, R22 и R152A коэффициент преобразования на 10–15% выше по сравнению с другими рассмотренными хладагентами;

- работу ТН с хладагентами R134a, R152A и R407C целесообразно организовать с двухступенчатым сжатием из-за высокой степени повышения давления 7,9–8,2;

- для высокотемпературных потребителей теплоты рекомендуются хладагенты R410A и R407C, имеющие высокие значения удельных объемных холодопроизводительностей, которые могут быть использованы для замещения R22. Для низкотемпературных потребителей теплоты – хладагенты R410A, R22, R404A и R407C.

Литература

1. ЕНРА position on the Energy Union package. ЕНРА: Brussels, 2015. 4 p.
2. Воздушные тепловые насосы: сб. ст. М.: Издательский центр «Аква-Терм», 2012. 82 с.
3. Строительная климатология: СНБ 2.04.02-2000. Введ. 01.07.01. Минск: Стройтехнорм, 2001. 37 с.
4. Усенко А. Ю. Анализ эффективности использования теплового насоса для снабжения теплом бытовых потребителей // Металлургическая теплотехника. 2010. № 2 (17). С. 197–204.
5. Пластинчатые теплообменники Альфа Лаваль для холода. Справочное пособие. Alfa Laval AB, 2001. 170 с.

6. Гришков А. В. Эффективность использования воздушных тепловых насосов в условиях Пермского края // АВОК. 2004. № 3. С. 50–58.
7. Морозюк Т. В. Теория холодильных машин и тепловых насосов. Одесса: Студия «Негоциант», 2006. 712 с.

References

1. ЕНРА position on the Energy Union package. *ЕНРА*, Brussels, 2015. 4 p.
2. *Vozdushnye teplovye nasosy: sb. st. Moscow, Izdatel'skiy tsentr «Akva-Term» Publ.*, 2012. 82 p.
3. SNB 2.04.02-2000: Building climatology. Minsk, Stroytekhnorm Publ., 2001. 37 p. (In Russian).
4. Usenko A. Yu. Analysis of efficiency of the heat pump to supply heat residential customers. *Metallurgicheskaya teplotekhnika [Metallurgical Heat Engineering]*, 2010, no. 2 (17), pp. 197–204 (In Russian).
5. Plate heat exchangers Alfa Laval cold. *Plastinchatye teploobmenniki Al'fa Laval' dlya kholoda. [A Reference guide. Alfa Laval]*. AB, 2001. 170 p.
6. Grishkov A. V. The efficiency of air heat pumps in the conditions of the Perm region. *АВОК [AVOK]*, 2004, no. 3, pp. 50–58 (In Russian).
7. Morozyuk T. V. *Teoriya kholodil'nykh mashin i teplovykh nasosov [Theory of refrigerating machines and heat pumps]*. Odessa, Studiya “Negotsiant” Publ., 2006. 712 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

Седляр Константин Валентинович – магистрант кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sedlyar.konstantin@mail.ru

Information about the authors

Volodin Viktor Ivanavich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Energy-saving, Hydraulics and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: volvic@mail.ru

Sedlyar Konstantin Valentinovich – Master degree student, the Department of Energy-saving, Hydraulics and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sedlyar.konstantin@mail.ru

Поступила 29.02.2016

УДК 621.928.37 + 621.928.93

Д. И. Мисюля, В. В. Кузьмин, О. А. Петров

Белорусский государственный технологический университет

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО ЦИКЛОНА СЦН-40**

В статье представлены конструкция и характерные признаки современного циклона СЦН-40, обуславливающие как высокую эффективность, так и значительный коэффициент гидравлического сопротивления циклонов такого типа. Проведен аналитический обзор имеющихся в литературе сведений о величине обоих видов коэффициента гидравлического сопротивления циклона СЦН-40: приведенного к условной скорости газа в циклоне и к средней скорости газа во входном патрубке. Выявлено, что данные различных авторов по этому вопросу весьма противоречивы, и, в частности, дают значительный разброс величины коэффициента гидравлического сопротивления циклона названного типа. Приведены результаты собственных исследований гидравлического сопротивления циклона СЦН-40, полученных как в ходе реального эксперимента на модели диаметром 0,24 м по стандартной методике определения потерь давления в циклонах, так и в ходе виртуального эксперимента численным методом с использованием вычислительной гидродинамики, где газовый поток рассчитывался методом Эйлера, в котором параметры потока являются функциями пространственных координат и времени, представляя поля. В результате приведены графические зависимости потерь давления и коэффициента гидравлического сопротивления от условной скорости газа в циклоне, показывающие, что, по данным как реального, так и численного экспериментов, коэффициент гидравлического сопротивления не является постоянной величиной в широком диапазоне условной скорости газа, возрастая вместе с ней. При этом область увеличения коэффициента сопротивления охватывает и рабочий диапазон условной скорости газа, что говорит о необходимости внесения уточнений в методику расчета потерь давления для данного типа циклонов.

Ключевые слова: циклон, гидравлическое сопротивление, коэффициент сопротивления.

D. I. Misyulya, V. V. Kuz'min, O. A. Petrov

Belarusian State Technological University

**EXPERIMENTAL AND NUMERICAL CALCULATION OF PRESSURE DROP
IN A HIGH-EFFICIENCY CYCLONE STsN-40**

The paper presents the design and the characteristics of the modern cyclone STsN-40 having both a high efficiency and a considerable pressure drop coefficient. An analytical review of available in literature information about the value of both types of pressure drop coefficient of the cyclone STsN-40 was realised. It was normalized by a conditional gas velocity in the cyclone and the average flow velocity in the inlet pipe. It was found that the data of different authors on the subject is very controversial, and, in particular, provide a significant variation of the pressure drop coefficient of the given cyclone type. Both the experimental and numerical results of pressure drop of 0.24 m in diameter cyclone STsN-40 are given. Experimental results were obtained according to the standard method of determining the pressure loss in cyclones, and numerical investigation was done using a numerical method of computational fluid dynamics, where the gas phase flow was treated in a Eulerian manner, where the flow variables are a function of space and time, thus are represented as fields. The derived pressure-drop-vs-gas-velocity and pressure-drop-coefficient-vs-gas-velocity plots are presented. They show that, according to both real and numerical experiments pressure drop coefficient is not constant over a wide range of conventional gas velocity. It is constantly increasing with it. At the same time, this area of increasing pressure drop coefficient covers the operating range of conventional gas velocity, which indicates the need to make adjustments to the methodology for calculating the pressure drop for this type of cyclones.

Key words: cyclone, pressure drop, pressure drop coefficient.

Введение. Циклоны широко используются для очистки газов от пыли в различных отраслях промышленности, получив наибольшее распространение среди других пылеуловителей благодаря простоте конструкции и надежности работы. Сепарация взвешенных частиц из газо-

вого потока в циклонах происходит под действием центробежных сил, возникающих вследствие закручивания потока в неподвижном корпусе аппарата.

В настоящее время все более широкое применение получают циклоны СЦН-40, являю-

щиеся самым эффективным типом циклонов НИИОГАЗ [1]. Однако при выборе типа циклона, помимо эффективности очистки, необходимо учитывать и энергетические затраты на очистку газа, которые определяются гидравлическим сопротивлением циклона. Поскольку приведенные в справочной литературе сведения по величине коэффициента гидравлического сопротивления циклона СЦН-40 весьма противоречивы [3–11], целью исследования авторов являлось уточнение данного параметра, необходимого при практическом выборе и расчете циклонов.

Основная часть. Основными параметрами, характеризующими работу циклона, являются эффективность улавливания и гидравлическое сопротивление.

Отличительными особенностями циклона СЦН-40, обуславливающими высокую степень очистки газа в нем, являются плоский (без наклона) спиральный вход газа в корпус аппарата и относительно малые площади проходного сечения входного патрубка и выхлопной трубы. Внутренний диаметр выхлопной трубы d у циклонов СЦН-40 составляет 0,4 от внутреннего диаметра корпуса D аппарата (рис. 1), в то время как у наиболее распространенных циклонов ЦН-11 и ЦН-15, имеющих наклонный тангенциальный входной патрубков, этот параметр практически в полтора раза больше (0,59D). Данные конструктивные особенности циклона СЦН-40, характерные и для ряда других высокоэффективных циклонов (таких, например, как СДК-ЦН-33 и СК-ЦН-34), приводят также к повышению гидравлического сопротивления и энергетических затрат на очистку газа.

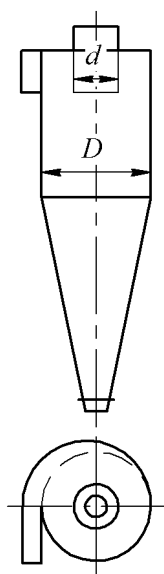


Рис. 1. Высокоэффективный циклон СЦН-40

Гидравлическое сопротивление циклонов Δp , Па, определяют по формуле

$$\Delta p = \zeta \frac{\rho w^2}{2},$$

где ζ – коэффициент гидравлического сопротивления циклона; ρ – плотность газа, кг/м³; w – условная скорость газа в циклоне, м/с.

Коэффициенты гидравлического сопротивления циклонов разных типов существенно отличаются, возрастая вместе с эффективностью пылеулавливания.

В литературе часто приводятся два коэффициента гидравлических сопротивлений циклона (приведенные к условной скорости потока ζ и к средней скорости газа во входном патрубке $\zeta_{вх}$):

$$\zeta = \frac{2\Delta p}{\rho w^2}, \quad \zeta_{вх} = \frac{2\Delta p}{\rho w_{вх}^2},$$

где w , $w_{вх}$ – условная скорость газа в циклоне (скорость в плане) и средняя скорость во входном патрубке соответственно, м/с.

Условная и средняя скорость газа во входном патрубке циклона определяются из соотношения

$$w = \frac{4Q}{\pi D^2}, \quad w_{вх} = \frac{Q}{S_{вх}},$$

где Q – объемная производительность (расход газа), м³/с; $S_{вх}$ – площадь входного сечения циклона, м².

Коэффициент гидравлического сопротивления для каждого типа циклонного аппарата обычно устанавливается опытным путем на чистом (незапыленном) газе и принимается постоянной величиной. При экспериментальном определении коэффициента сопротивления следует различать два основных случая работы одиночных циклонов [1]:

1) «в сети» – поток из циклона выходит в газовый тракт через длинный (более 10 диаметров) прямой выходной участок с диаметром, равным диаметру выхлопного патрубка циклона;

2) «на выхлоп» – выход потока из циклона осуществляется непосредственно в большой объем или атмосферу.

В случае работы циклона в сети к потерям давления, имеющим место непосредственно в циклоне, прибавляются невосполнимые потери, связанные с раскручиванием и выравниванием газового потока за циклоном. Эти потери принимаются неотъемлемой частью «местных» потерь в циклоне и включаются в величину коэффициента гидравлического сопротивления.

При работе циклона на выхлоп потерянной является вся кинетическая энергия вращающегося потока, выходящего из циклона. Эта энергия больше энергии, теряемой в прямом выходном участке при раскручивании потока, примерно на величину скоростного давления, рассчитанного по средней скорости в сечении выхлопного патрубка [2]:

$$\frac{\rho w_{\text{вых}}^2}{2} = \frac{\rho w^2}{2} \left(\frac{F}{F_{\text{вых}}} \right)^2 = \frac{\rho w^2}{2} \left(\frac{D}{d} \right)^4,$$

где $w_{\text{вых}}$ – средняя скорость потока в сечении выхлопного патрубка, м/с; F , $F_{\text{вых}}$ – площадь рабочего и выходного сечения циклона соответственно, м².

Поэтому существует приближенная связь

$$\Delta p^{\text{в}} = \Delta p^{\text{с}} + \frac{\rho w^2}{2} \left(\frac{D}{d} \right)^4,$$

где $\Delta p^{\text{в}}$, $\Delta p^{\text{с}}$ – полные потери давления в циклоне или его гидравлическое сопротивление при работе на выхлоп и в сети соответственно, Па.

Коэффициенты гидравлического сопротивления циклона при работе в сети $\zeta^{\text{с}}$ и на выхлоп $\zeta^{\text{в}}$, приведенные к условной скорости газа, можно описать следующей зависимостью:

$$\zeta^{\text{в}} = \zeta^{\text{с}} + \left(\frac{D}{d} \right)^4.$$

Коэффициент гидравлического сопротивления для циклона СЦН-40 определялся несколькими авторами, однако результаты их исследований значительно отличаются друг от друга (таблица). Как видно из таблицы, значения коэффициента гидравлического сопротивления для циклона диаметром 0,3 м изменяются в диапазоне 950–1420, т. е. минимальное и максимальное значения отличаются в полтора раза. Кроме того, данные одних авторов, приведенные в работах [3–5, 7], говорят о том, что коэффициент гидравлического сопротивления

циклона СЦН-40 не зависит от диаметра аппарата, в то время как по данным других авторов [5, 7] величина ζ возрастает с увеличением диаметра и поправочный коэффициент, учитывающий влияние диаметра аппарата для циклона СЦН-40 диаметром 0,3–2,0 м, определяется по уравнению

$$k = 0,925 + 0,25D.$$

Сравнительный анализ коэффициентов гидравлического сопротивления циклона затрудняется также тем, что не все авторы приводят значение скорости газа, при которой производилось определение коэффициента ζ . Однако известно [12], что величина ζ является функцией условной скорости газа, что также может быть одной из причин в расхождении величин коэффициента гидравлического сопротивления у разных авторов. Например, коэффициент ζ для циклона ЦН-15 возрастает до значения w примерно равного 3,0–3,5 м/с, после чего становится постоянным. Поскольку рабочий диапазон условной скорости для циклона СЦН-40 лежит в пределах от 1,3 до 1,9 м/с, то весьма актуальным является также и изучение влияния скорости газа на коэффициент гидравлического сопротивления циклона СЦН-40.

Поэтому целью авторов являлось как уточнение величины коэффициента гидравлического сопротивления высокоэффективного циклона СЦН-40, так и изучение влияния на него условной скорости газа. Исследование данного вопроса производилось как в ходе реального эксперимента, так и численным методом.

В реальных условиях исследования гидравлического сопротивления проводились при работе циклона СЦН-40 с внутренним диаметром 0,24 м на выхлоп по стандартной методике определения потерь давления в циклонах на экспериментальной установке, подробно описанной в работе [13]. Экспериментальные измерения гидравлического сопротивления повторялись 3 раза.

Сравнительная характеристика коэффициентов гидравлического сопротивления высокоэффективного циклона СЦН-40

Диаметр циклона СЦН-40, м	Коэффициент гидравлического сопротивления циклона ζ ($\zeta_{\text{вх}}$)		Литература
	при работе в сети	при работе на выхлоп	
0,3–1,0	1150 (6,9)	–	[3–5]
0,3–3,0	1100 (6,7)		[5]
0,3	1260 (7,6)		[5, 6]
–	1200 (7)		[7]
0,3	950 (5,8)		[5, 7]
0,4	1300		[5, 8]
0,3	(6,6)		[9]
0,3	1420	–	[10, 11]

Численные исследования гидравлического сопротивления циклона СЦН-40 проводились с помощью инструментария вычислительной гидродинамики, где газовый поток рассчитывался методом Эйлера, в котором параметры потока являются функциями пространственных координат и времени, представляя поля [14, 15].

Движение газового потока в циклоне описывается уравнениями Навье – Стокса. Поскольку числа Маха в циклонах невелики (< 0,2), то были численно решены уравнения Навье – Стокса для несжимаемого изотермического потока:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0,$$

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_j},$$

где u_i – скорость i -го компонента газового потока, м/с; p – статическое давление, Па; ν – кинематическая вязкость, м²/с.

Для моделирования турбулентности была использована осредненная по Рейнольдсу k - ϵ модель. В статистически стационарном потоке каждая переменная может быть записана в виде суммы осредненной величины и флуктуации:

$$u(x_i, t) = \bar{u}(x_i) + u'(x_i, t),$$

где

$$\bar{u}(x_i) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T u(x_i, t) dt,$$

где t – время, с; T – интервал осреднения, который должен быть значительно больше временного масштаба флуктуации.

Осредненные по Рейнольдсу уравнения Навье – Стокса имеют следующий вид:

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_i} = 0,$$

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 \bar{u}_i}{\partial x_j \partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_i} (\overline{u'_i u'_j}),$$

где $\overline{u'_i u'_j}$ – тензор напряжений Рейнольдса, представляющий связь между скоростями флуктуаций.

В стандартной k - ϵ модели турбулентности для определения тензора напряжения используется гипотеза Буссинеска:

$$\overline{u'_i u'_j} = -\nu_t \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) + \frac{2}{3} \rho \delta_{ij} k,$$

где ν_t – турбулентная кинематическая вязкость, м²/с; δ_{ij} – коэффициент Кронекера, равный $\delta_{ij} = 1$, если $i = j$ и $\delta_{ij} = 0$, если $i \neq j$; k – кинетическая энергия турбулентности, м²/с².

Турбулентные кинематические вязкость и энергия рассчитывались по уравнению

$$\nu_t = C \frac{k^2}{\epsilon}, \quad k = \frac{1}{2} \overline{u'_i u'_i},$$

где C – модельный коэффициент; ϵ – скорость диссипации турбулентной кинетической энергии, м²/с³.

Величины k и ϵ определялись из дифференциальных уравнений переноса для турбулентной кинетической энергии и скорости ее диссипации.

Результаты численного и экспериментального определений гидравлического сопротивления и коэффициента гидравлического сопротивления представлены на рис. 2. Приведенные итоги экспериментальных исследований гидравлического сопротивления представляют осредненные значения по результатам трех измерений. Полученные данные позволили сделать следующие выводы: в исследованном диапазоне условной скорости газа, охватывающем рабочую зону циклона ($w = 1,3$ – $1,9$ м/с), наблюдается близкая к квадратичной зависимость гидравлического сопротивления от условной скорости газа (рис. 2а), в то время как коэффициент гидравлического сопротивления не остается постоянным (рис. 2б), а возрастает с увеличением скорости газа. При этом коэффициент гидравлического сопротивления ощутимо увеличивается (с 1040 до 1110, на $\approx 7\%$) в рабочей области условной скорости газа.

Зависимость коэффициента гидравлического сопротивления высокоэффективного циклона СЦН-40 для рабочего диапазона условных скоростей газа (1,3–1,9 м/с) можно описать следующим эмпирическим уравнением с величиной достоверности аппроксимации 0,885:

$$\zeta = 66,7w + 896.$$

Высокие числа Рейнольдса ($Re > 10000$), рассчитанные по условной скорости газа и внутреннему диаметру циклона, соответствуют турбулентному режиму движения газового потока в циклоне, в то время как зависимость коэффициента гидравлического сопротивления циклона показывает, что режим движения среды не соответствует автомодельному.

Учитывая, что потери давления в циклоне СЦН-40 при работе вблизи верхней границы рабочей зоны превышают 2000 Па, это может оказаться существенным при подборе циклонов, приводя к необходимости внесения уточнений в методику расчета сопротивления для данного типа циклонов.

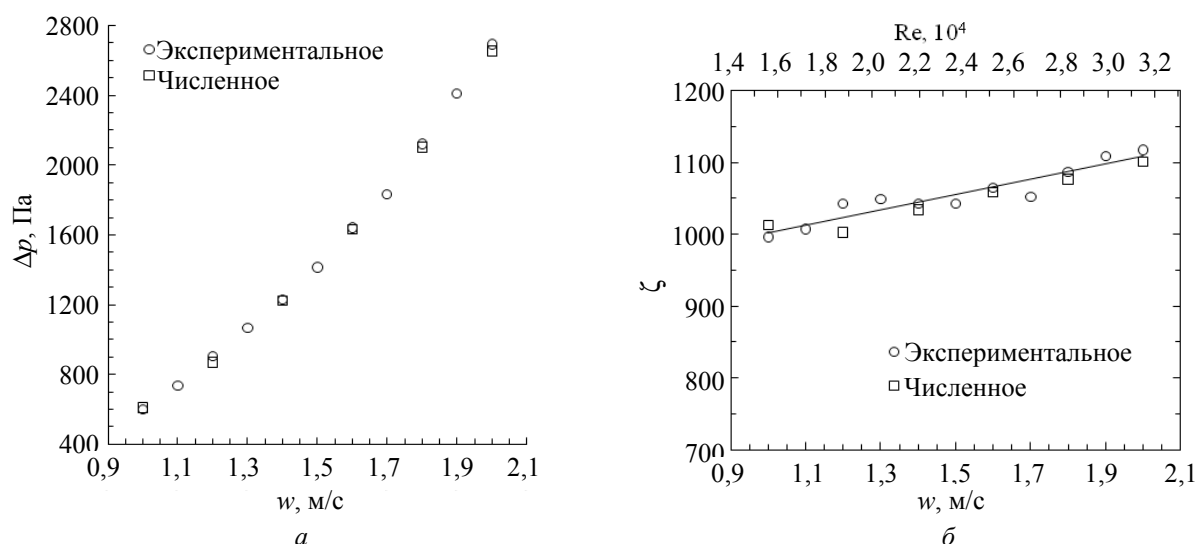


Рис. 2. Зависимость гидравлического сопротивления (а) и коэффициентов гидравлического сопротивления (б) циклона СЦН-40 от условной скорости газа $w_{ц}$, м/с

Заключение. Проведенные авторами исследования показали, что коэффициент гидравлического сопротивления высокоэффективного циклона СЦН-40 не является постоянной величиной, а возрастает с увеличением условной скорости газа. При этом рост коэффициента гидравлического сопротивления продолжается и в рабочем диапазоне условной скорости газа. Это свидетельствует о том, что циклоны данного

типа используются не в автомоделном режиме и при расчетах гидравлического сопротивления циклона необходимо это учитывать, например, введением поправочного коэффициента.

В дальнейшем планируется проведение исследований влияния диаметра циклона СЦН-40 на коэффициент его гидравлического сопротивления, а также эффективности улавливания пыли в циклоне данного типа.

Литература

1. Коузов П. А., Мальгин А. Д., Скрыбин Г. М. Очистка газов и воздуха от пыли в химической промышленности. 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Химия, 1993. 320 с.
2. Циклоны НИИОГАЗ. Руководящие указания по проектированию, изготовлению, монтажу и эксплуатации. Ярославль: Верх.-Волж. книж. изд-во, 1970. 95 с.
3. Рябчиков С. Я., Карпухович Д. Т. Исследование циклонов для улавливания каталитической пыли крекинг-установок // Промышленная и санитарная очистка газов. 1978. № 4. С. 8–9.
4. Идельчик И. Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям; под ред. М. О. Штейнберга. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1992. 672 с.
5. Лазарев В. А. Циклоны и вихревые пылеуловители: справ. 2-е изд., перераб. и доп. Н. Новгород: Фирма ОЗОН-НН, 2006. 320 с.
6. Сажин Б. С., Гудим Л. И. Вихревые пылеуловители. М.: Химия, 1995. 144 с.
7. Экотехника. Защита атмосферного воздуха от выбросов пыли, аэрозолей и туманов; под общ. ред. Л. В. Чекалова. Ярославль: Русь, 2004. 424 с.
8. Кирсанова Н. С. Новые исследования в области центробежной сепарации пыли. М.: ЦИНТИ-химнефтемаш, 1989. 56 с.
9. Карпухович Д. Т. Выбор и эксплуатация циклонов для очистки воздуха и газов от пыли // Химическое и нефтяное машиностроение. 1986. № 2. С. 6–7.
10. Карпухович Д. Т. Влияние относительной высоты цилиндрической части корпуса циклона на его характеристики // Химическое и нефтяное машиностроение. 1986. № 10. С. 17–18.
11. Карпухович Д. Т. О влиянии формы корпуса циклона на эффективности улавливания и гидравлическое сопротивление // Теплоэнергетика. 1987. № 5. С. 63–64.
12. Идельчик И. Е. Гидравлическое сопротивление циклонов, его определение, величина и пути снижения // Механическая очистка промышленных газов / НИИОГАЗ; под ред. Б. Ф. Подошевинова. М.: Машиностроение, 1974. С. 135–159.
13. Мисюля Д. И. Снижение гидравлического сопротивления циклонов с помощью статических раскручивающих устройств: дис. ... канд. техн. наук. Минск, 2011. 157 с.

14. Misyulya D., Andersson A. G., Lundström T. S. Computational investigation of an industrial cyclone separator with helical-roof inlet. *Chemical engineering and technology*, 2015. Vol. 38. N. 8. P. 1425–1434.

15. Misyulya D., Andersson A. G., Lundström T. S. Effects of the inlet angle on the flow pattern and pressure drop of a cyclone with helical-roof inlet. *Chemical engineering research and design*, 2015. Vol. 102. P. 307–321.

References

1. Kouzov P. A., Mal'gin A. D., Skryabin G. M. *Ochistka gazov i vozdukha ot pyli v khimicheskoy promyshlennosti* [Dedusting of gases and air in chemical production]. Saint-Petersburg, Khimiya Publ., 1993. 320 p.

2. *Tsiklony NIIOGAZ. Rukovodyashchie ukazaniya po proektirovaniyu, izgotovleniyu, montaghu i ekspluatatsii* [Cyclones NIIOGAZ. Guidelines for the design, construction, installation and operation]. Yaroslavl', Verkhne-Volghskoe knigh. izd. Publ., 1970. 95 p.

3. Ryabchikov S. Ya., Karpukhovich D. T. Research of cyclones for collection catalyst dust of cracking units. *Promyshlennaya i sanitarnaya ochistka gazov* [Industrial and Sanitary Gas Cleaning], 1978, no. 4, pp. 8–9 (In Russian).

4. Idel'chik I. E. *Spravochnik po gidravlicheskim soprotivleniyam*; pod redaktsiey M. O. Shteynberga [Handbook of hydraulic resistance; ed. by M. O. Shteynberg]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1992. 672 p.

5. Lazarev V. A. *Tsiklony i vikhrevye pyleuloviteli: spravochnik* [Handbook on cyclones and vortex dust collectors]. Nizhny Novgorod, Firma Ozon-NN Publ., 2006. 320 p.

6. Saghin B. S., Gudim L. I. *Vikhrevye pyleuloviteli* [Vortex dust collectors]. Moscow, Khimiya Publ., 1995. 144 p.

7. *Ekotekhnika. Zashchita atmosfernogo vozdukha ot vybrosov pyli, aerezoley i tumanov*; pod obshchey redaktsiey L. V. Chekalova [Environmental technology. Protection of atmospheric air from dust, aerosols and mists emissions; ed. L. V. Chekalov]. Yaroslavl', Rus' Publ., 2004. 424 p.

8. Kirsanova N. S. *Novye issledovaniya v oblasti tsentrobeghnoy separatsii pyli* [New research in the field of centrifugal dust separation]. Moscow, TSINTIhimneftemash Publ., 1989. 56 p.

9. Karpukhovich D. T. Selection and operation of the cyclone for dedusting of air and gases. *Khimicheskoe i neftyanoe mashinostroenie* [Chemical and petroleum engineering], 1986, no. 2, pp. 6–7 (In Russian).

10. Karpukhovich D. T. Effect of the relative height of cylindrical part of the cyclone body on its characteristics. *Khimicheskoe i neftyanoe mashinostroenie* [Chemical and petroleum engineering], 1986, no. 10, pp. 17–18 (In Russian).

11. Karpukhovich D. T. About the effect of the cyclone body shape on collection efficiency and pressure drop. *Teploenergetika* [Heat-and-power engineering], 1987, no. 5, pp. 63–64 (In Russian).

12. Idel'chik I. E. Cyclone pressure drop, its measuring, value and ways to reduce. *Mekhanicheskaya ochistka promyshlennykh gazov* [Mechanical cleaning of industrial gases] (TSINTIhimneftemash, ed. B. Ph. Podoshevnikov). Moscow, Mashinostroenie Publ., 1974, pp. 135–159 (In Russian).

13. Misiulia D. I. *Snighenie gidravlicheskogo soprotivleniya tsiklonov s pomoshch'yu staticheskikh raskruchivayushchikh ustroystv. Dis. kand. tekhn. nauk* [Reducing pressure drop by means of static untwisting devices. Thesis cand. of techn. sci.]. Minsk, 2011. 157 p.

14. Misyulya D., Andersson A. G., Lundström T. S. Computational investigation of an industrial cyclone separator with helical-roof inlet. *Chemical engineering and technology*, 2015, vol. 38, no. 8, pp. 1425–1434.

15. Misyulya D., Andersson A. G., Lundström T. S. Effects of the inlet angle on the flow pattern and pressure drop of a cyclone with helical-roof inlet. *Chemical engineering research and design*, 2015, vol. 102, pp. 307–321.

Информация об авторах

Мисюля Дмитрий Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dzmitry.misiulia@belstu.by

Кузьмин Владислав Владимирович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический

университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kuzminv@belstu.by

Петров Олег Алексеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: oleg.petrov@belstu.by

Information about the authors

Misyulya Dmitriy Ivanovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dzmitry.misiulia@belstu.by

Kuz'min Vladislav Vladimirovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Processes and Apparatus of Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuzminv@belstu.by

Petrov Oleg Alekseevich – PhD (Engineering), assistant professor, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: oleg.petrov@belstu.by

Поступила 01.03.2016

УДК 621.1.016

Д. Г. Калишук, Н. П. Саевич, А. Э. Левданский, Д. И. Чиркун, Е. В. Опимах
Белорусский государственный технологический университет

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУЙНЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ СМЕШЕНИЯ

Поддержание регламентного температурного режима при растворении сильвинитовой руды в производстве хлорида калия зачастую является сложной производственной задачей, для решения которой необходимо соответствующее теплообменное оборудование. В работе обоснована возможность применения струйных теплообменников смешения для стабилизации температурного режима в растворителе сильвинитовой руды. Проанализированы различные конструкции струйных теплообменников и выявлены наиболее подходящие для эксплуатации в технологии калийных удобрений. Созданы лабораторные установки для исследования циркуляционного и емкостного струйных теплообменников, дано краткое описание исследованных модификаций аппаратов. Приведены результаты экспериментальных исследований и обработки опытных данных, а также их анализ. Изложены данные о теплотехнических характеристиках и режимах работы испытанных моделей. Доказана возможность применения аппарата, разработанного на основе результатов лабораторных исследований, для нагрева среды в растворителе сильвинитовой руды и стабилизации его температурного режима. Показаны результаты опытно-промышленных испытаний струйного теплообменника «пар – жидкость» на стадии растворения.

Ключевые слова: теплообменник, смешение, острый пар, растворитель, руда, хлорид калия, струйный аппарат.

D. G. Kalishuk, N. P. Saevich, A. Ye. Levdanskiy, D. I. Chirkun, Ye. V. Opimakh
Belarusian State Technological University

EXPERIMENTAL STUDIES OF JET MIXING HEAT EXCHANGERS

Maintaining routine temperature by dissolving the sylvinit ore in the production of potassium chloride is often a complex production problems, for which solutions must be appropriate heat exchangers. The work proved the possibility of jet mixing heat exchangers for stabilizing the temperature in a solvent sylvinit ore. We analyzed different designs of jet heat exchangers and identified the most suitable for use in potash technology. Created laboratory setup for studying the circulation and capacitive jet heat exchangers, a brief description of the studied modifications of vehicles. The results of experimental research and processing of experimental data and their analysis. It sets out details of the thermal characteristics and operating conditions tested models. The possibility of application apparatus designed on the basis of laboratory tests, for heating in a solvent medium sylvinit ores and stabilize its temperature. The results of pilot tests of the jet heat exchanger “vapor-liquid” on the stage of dissolution.

Key words: a heat exchanger, mixing, direct steam, solvent, ore, potassium chloride, jet apparatus.

Введение. Поддержание температурных режимов проведения технологических процессов, установленных технологическими регламентами химических и родственных производств, обеспечивает требуемое качество продукции, а также способствует снижению ее себестоимости. При этом увеличивается глубина переработки сырья и, как правило, снижаются удельные расходы вспомогательных материалов и энергии, уменьшается образование побочных продуктов. При производстве хлорида калия по галургическому методу температура щелока на выходе из первого растворителя руды должна поддерживаться в диапазоне значений от 93 до 98°C. При регламентных температурных условиях достигается наиболее полное растворение хлористого калия, а также сбалансированное протекание технологических про-

цессов на стадиях обесшламливания щелоков и кристаллизации. Однако на действующих производствах регламентный температурный режим сложно выдержать в зимний период. В связи с этим на некоторых предприятиях Российской Федерации, Канады и Германии по производству хлорида калия применяется дополнительный нагрев растворяющих щелоков непосредственно в растворителях руды [1, 2]. Для решения данной задачи поверхностные теплообменники не применяются, так как нагреваемой средой является высококонцентрированная и агрессивная суспензия. На российских предприятиях для подогрева смеси растворяющего щелока и руды вводят острый пар через дюзы [1, 2]. Известно, что подогрев суспензии в растворителях сильвинитовой руды на предприятиях дальнего зарубежья также осуществ-

ляют с использованием теплообменников смешения. Однако конструктивно-технологические параметры как российских, так других подогревателей в открытых источниках информации не раскрываются.

Целью работы являлось экспериментальное определение теплотехнических характеристик теплообменников смешения, изучение режимов их работы, а также разработка на основании полученных данных промышленного образца аппарата для стабилизации температурного режима в растворе силвинитовой руды.

Основная часть. Наиболее простым в аппаратурно-технологическом оформлении промышленным способом нагрева жидких сред является их нагрев острым паром, т. е. паром, подаваемым непосредственно в нагреваемую среду [3–5]. Относительная простота аппаратурного оформления нагрева жидкостей острым паром способствует применению такого способа во многих отраслях промышленности.

Указанный выше способ передачи тепла жидким средам имеет некоторые преимущества по сравнению с нагревом глухим паром. При конденсации острого пара внутри нагреваемой среды отсутствует термическое сопротивление твердой стенке, разделяющей теплоносители, а также термические сопротивления загрязнений на поверхностях этой стенки. Кроме того, конденсация паровых пузырей в жидкости вызывает ее интенсивное перемешивание, что положительно влияет на теплопередачу. Следствие этого интенсивность теплообмена при нагреве острым паром выше, чем при использовании глухого. При этом процесс нагрева более стабилен во времени, так как не требует частых остановок теплообменной аппаратуры на очистку. Однако нагрев острым паром имеет и недостатки. Данный способ подвода тепла к жидким средам возможен только при допущении разбавления обогреваемой среды конденсатом. Поэтому использование острого пара, как правило, ограничивается нагревом воды и водных растворов. Кроме того, конденсация острого пара в той или иной мере сопровождается негативными воздействиями кавитационных явлений, в том числе шумом, возникновением вибрации оборудования, эрозионным и коррозионным разрушением конструктивных элементов в зоне конденсации.

Для эффективного взаимодействия острого пара и нагреваемой жидкости необходимо получить развитую поверхность взаимодействующих фаз. Это может быть достигнуто за счет диспергирования пара или жидкости с помощью различных струйных устройств. Широкое применение, особенно в энергетике, получили противоточные струйные аппараты (на-

пример, тарельчатые деаэраторы, насадочные декарбонизаторы, контактные конденсаторы, утилизаторы тепла паров и т. п.) [6, 7]. Они имеют простую конструкцию, но громоздки.

Существенно меньшие размеры у прямооточных струйных устройств. В них взаимодействие двух фаз обеспечивается за счет подвода механической энергии (подачи под давлением) одному или нескольким потокам. В случае нагрева жидкостей острым паром возможны два принципиально отличающихся варианта организации взаимодействующих потоков. Если рабочим телом (поток к которому подводится энергия) является жидкость, то устройства называют инжекторами типа «жидкость – пар», если же рабочим телом является острый пар, то их называют инжекторами типа «пар – жидкость» [8–10].

Струйные прямооточные теплообменники-подогреватели компактны, легко встраиваются в технологическое оборудование (реакторы, растворители и т. д.) и трубопроводы. Эти аппараты привлекательны прежде всего низкими капитальными и эксплуатационными затратами по сравнению с кожухотрубчатыми, пластинчатыми и другими поверхностными подогревателями. Они широко эксплуатируются и продвигаются на рынке энергетического оборудования, о чем свидетельствуют статьи [11, 12], сайт компании Spiraxsarco [13], многочисленные патенты. В Российской Федерации массово производятся струйные теплообменники смешения марок ПСА, ТСА, «Фисоник», «Трансоник», СФА, «Коссет», УМПЭУ.

Как уже упоминалось выше, эксплуатация струйных теплообменников внутри аппаратов может быть нежелательна и даже недопустима из-за динамических воздействий высокоскоростной струи на элементы конструкции, а также из-за негативного влияния кавитационных эффектов. В таком случае возможно использование вынесенных теплообменников смешения. Предпочтительно применение конструктивно более простых аппаратов с подачей струи пара в жидкость.

В учебной [3–5] и фундаментальной научной литературе [7–10], периодических научных изданиях содержатся сведения описательного характера об аппаратурно-технологическом оформлении процессов нагрева жидких сред острым паром. В них отсутствует информация по расчетам, конструированию и режимам работы струйных теплообменников смешения. Исключением является методика расчета инжекторов типа пар – жидкость, представленная в монографии [8].

Паровые дюзы, которые являются наиболее простым известным конструктивным решени-

ем, пригодным для использования в растворителях сильвинитовой руды, имеют следующие существенные недостатки:

- повышенные собственные вибрацию и эрозийный износ;
- «бесшумные» дюзы в виде инжекторов неустойчивы в работе и имеют невысокую эффективность.

Наиболее перспективными, по нашему мнению, для применения в растворителях сильвинитовой руды являются струйные теплообменники «пар – жидкость». Нами осуществлены разработка и экспериментальные исследования такого теплообменника в двух вариантах исполнения:

- в виде вынесенного аппарата, соединенного с растворителем циркуляционными линиями;
- в виде устройства, вмонтированного в одну из секций растворителя.

Модель вынесенного циркуляционного струйного теплообменника смешения и экспериментальная установка для его исследований, представлены на рис. 1. Установка включает емкость 4, соединенную циркуляционными трубами 2 и 3 с корпусом теплообменного аппарата 1. Внутри корпуса 1 устанавливалось эжекционное устройство 5. Для контроля текущих значений температуры в различных зонах теплообменника были установлены термометры $T1-T3$, для определения давления пара – манометры $M3$ и $M4$. Весь теплообменник был выполнен из органического стекла, что позволяло вести визуальное наблюдения и видеосъемку в ходе эксперимента. Емкость 4 имитирует корпус растворителя сильвинитовой руды.

Корпус теплообменного аппарата 1 соединен паропроводом с парогенератором $ПГ$. Для заполнения струйного циркуляционного аппарата смешения предварительно подогретой водой использовался термостат $ТС$. В нижней части корпуса теплообменного аппарата 1 выполнен штуцер с вентилем $Вн3$ для слива жидкости. Расход и параметры пара, поступающего из парогенератора $ПГ$ в корпус теплообменного аппарата 1, регулировались краном $К1$ и вентилем $Вн1$. Давление пара в парогенераторе (индикационная величина) контролировалась по манометру $M4$.

Давление пара на входе в сопло струйного аппарата 5 измерялась с помощью образцового манометра $M3$ (цена деления – 0,5%, диапазон измеряемого избыточного давления – от 0 до 60 кПа). С помощью этого же манометра измерялось избыточное давление в зоне подвода острого пара в корпус теплообменного аппарата. Температура воды определялась электронными термометрами $T1, T2$ и $T3$ в трех точках:

на входе в горячую трубу циркуляционного потока 2 термометром $T1$; на входе в холодную трубу циркуляционного потока 3 термометром $T3$; на выходе из горячей трубы циркуляционного потока 2 термометром $T2$. Разрешающая способность термометров составляла $0,1^{\circ}C$, погрешность при измерении температуры – не более $0,3^{\circ}C$.

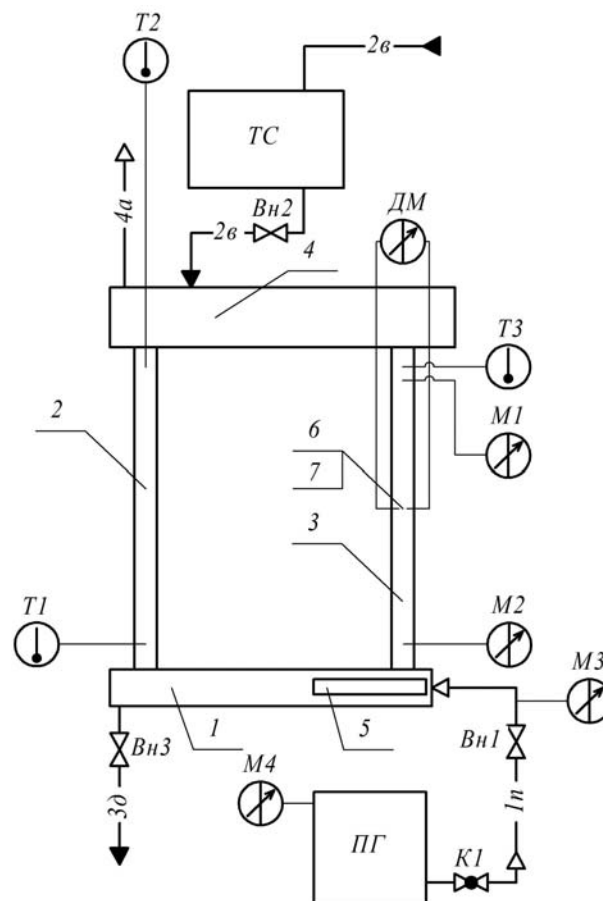


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследований циркуляционного теплообменника:

- 1 – корпус теплообменного аппарата;
- 2 – горячая труба циркуляционного контура;
- 3 – холодная труба циркуляционного контура;
- 4 – емкость; 5 – устройство эжекционное;
- $ПГ$ – парогенератор; $ТС$ – термостат;
- $M1$ и $M2$ – пьезометры; $M3$ – манометр образцовый;
- $M4$ – манометр; $T1-T3$ – термометры;
- $Вн1-Вн3$ – вентили; $К1$ – кран.

Обозначение потоков: $1п$ – греющий пар; $2в$ – вода; $3д$ – дренаж; $4а$ – сообщение с атмосферой

Для индикации возникновения циркуляции воды в теплообменнике к холодной трубе циркуляционного потока 3 были присоединены стеклянные пьезометры $M1$ и $M2$. При движении жидкости в трубе со скоростью, превышающей $0,2$ м/с, в пьезометре $M2$ наблюдался меньший по сравнению с пьезометром $M1$ уро-

вень воды. Для измерения динамического давления и расчетов скорости движения жидкости на оси холодной трубы циркуляционного потока 3 была установлена трубка Пито, состоящая из трубок полного давления 6 и статического давления 7. Трубки 6 и 7 соединялись с дифференциальным манометром ДМ.

При проведении экспериментов емкость 1, корпус 2, циркуляционные трубы 3 и 4 заполняются водой. При необходимости через емкость 1 осуществлялся проток жидкости, т. е. подвод или слив, требуемый для поддержания заданного уровня. Через эжекционное устройство 5 в жидкость подавался острый пар, за счет конденсации которого жидкость в установке нагревалась. Эжекционный эффект в зоне взаимодействия острого пара и жидкости создавал предпосылки для движения последней в направлении от холодной трубы циркуляционного контура 3 к горячей трубе 2. При этом дополнительно возникала разность гидростатических давлений в трубах 3 и 2, так как температура жидкости в трубе 2 больше, чем ее температура в трубе 3. Эти эффекты вызывали направленную циркуляцию жидкости по контуру «емкость 4 – холодная труба 3 – корпус теплообменного аппарата 1 – горячая труба 2 – емкость 4».

В ходе эксперимента определялась динамика изменения температуры среды в различных точках установки и теплообменника. Также проводилась видеосъемка зоны взаимодействия пара с жидкостью и картины течения трассера в циркуляционной трубе при измерении скорости циркуляции методом трассирования.

Визуальными наблюдениями оценивался характер взаимодействия пара и жидкости в аппарате. Измерить динамическое давление потока жидкости в холодной трубе циркуляционного контура с помощью трубки Пито было возможно только при средней скорости жидкости, превышающей 0,3 м/с.

Экспериментальные исследования проводились при двух модификациях исполнения аппарата для подвода острого пара: с соплом в качестве эжекционного устройства и с соплом и эжекционной трубой. При небольших скоростях истечения пара наблюдалась нестабильная и малоинтенсивная работа теплообменника. В таких случаях пар из сопла выходил в виде крупных пузырей и их агломератов, которые не успевали сконденсироваться в аппарате. При высоких скоростях истечения пара у сопла образовывался устойчивый, отчетливо видимый парожидкостной факел, включавший в свой состав только мелкие пузырьки пара. За пределами факела объемная концентрация пузырьков несконденсированного пара была незначи-

тельной. При этом не наблюдался проскок несконденсированного пара на свободную поверхность жидкости.

При обработке опытных данных определялись: количество тепла, использованного на нагрев жидкости в циркуляционном контуре за определенный временной интервал; массовый и объемный расходы циркулирующей через аппарат воды; расчетная скорость циркуляции (скорость воды в холодной трубе циркуляционного контура); массовый и объемный расходы греющего (острого) пара; скорость греющего пара на выходе из сопла эжектора; температура конденсации греющего пара на его входе в жидкость из сопла; абсолютное давление в месте установки сопла; средняя разность температур греющего пара и воды; удельный объемный теплосъем и объемный коэффициент теплопередачи в аппарате.

Выявлено, что объемный коэффициент теплопередачи при высоких скоростях истечения составляет 70–130 кВт/(м³·К). Значение коэффициента теплопередачи при этом возрастает с ростом скорости истечения острого пара. Удельный объемный теплосъем достигал 3,75 МВт/м³. Установка эжекционной трубы в аппарате подвода острого пара позволяет упорядочить структуру парожидкостного факела. Скорость циркуляции нагреваемой жидкости, определенная методом трассирования, составляла до 0,6 м/с. Это позволяет сделать вывод о применимости исследованного теплообменника для нагревания жидкости с твердыми частицами размером до 30 мкм при их плотности до 2000 кг/м³.

Нами также проведены поисковые экспериментальные исследования по определению основных характеристик емкостного теплообменника смешения со струйными устройствами для подвода острого пара. Модель струйного емкостного теплообменника смешения имитирует секцию растворителя сильвинитовой руды с встроенным теплообменником. С целью визуализации процессов, протекающих при взаимодействии острого пара с жидкостью, корпус модельного теплообменника был изготовлен из органического стекла. При исследованиях внутри емкости, заполненной жидкостью, устанавливаются устройства для подачи острого пара в двух конструктивных исполнениях.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Установка включает парогенератор ПГ, соединенный трубопроводом для подачи пара с емкостью 1. Внутри емкости 1 на конце трубопровода закреплено устройство для ввода острого пара 2. Для поддержания постоянного уровня жидкости в ходе эксперимента емкость снабжена переливной линией 4в. Рас-

ход пара, подаваемого из парогенератора ПГ в емкость 1, регулируется вентилем Вн2. Давление пара, поступающего в емкость 1, измеряется образцовым манометром М2. Температура жидкости в емкости измеряется термометрами Т1 и Т2. При проведении эксперимента зонды термометров Т1 и Т2 были заглублены в жидкость на 0,15 м и установлены симметрично в диаметральной плоскости на расстоянии 0,2 м друг от друга.

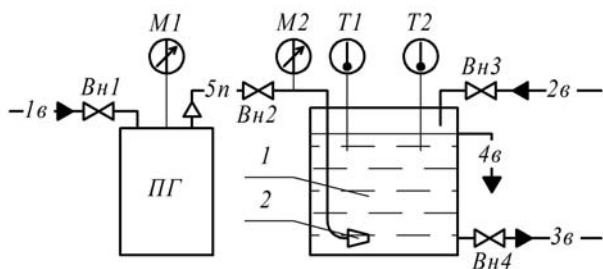


Рис. 2. Схема установки для исследований теплообмена в струйном емкостном теплообменнике:

- 1 – емкость; 2 – устройство для ввода острого пара;
- Вн1–Вн4 – вентили; М1 и М2 – манометры;
- ПГ – парогенератор; Т1 и Т2 – термометры.
- Потоки: 1в – вода на подпитку парогенератора;
- 2в – вода на заполнение емкости; 3в – слив воды;
- 4в – линия перелива воды; 5п – пар

Исследованными устройствами для подвода острого пара являлись одиночное сопло и коллектор с четырьмя соплами. Данные устройства устанавливались внутри емкости на заглублении 0,35 м от свободной поверхности жидкости. При проведении опытов при заданных давлениях пара в соплах определялась динамика изменения температуры воды в емкости. При наладке установки проводилось погружение зондов в жидкость на различную глубину. Было установлено, что при вводе острого пара происходит интенсивное перемешивание жидкости и поэтому отклонение значений ее температуры при изменении глубины погружения от 0,05 до 0,25 м не превышало 0,2°C. Отклонение значений температур, полученных с помощью термометров Т1 и Т2 при одинаковой глубине их погружения, также не превышало 0,2°C. Процесс велся до достижения водой температуры 85–88°C. Также проводились визуальные наблюдения и видеосъемка картины истечения пара из сопел, факела парожидкостной смеси, а также свободной поверхности жидкости.

В ходе обработки опытных данных определялись: количество тепла, используемого на нагрев жидкости за фиксированный временной интервал; массовый и объемный расходы греющего пара; скорость греющего пара на

выходе из сопла; температура конденсации греющего пара на входе в жидкость; разность температур теплоносителей (греющего пара и воды) в аппарате; удельный объемный теплоъем в нем.

В результате исследований емкостного теплообменника установлено, что при небольших скоростях пара на выходе из сопла аппарат работает неустойчиво и неэффективно из-за образования крупных пузырей пара (см. рис. 3) и их проскока на свободную поверхность жидкости.



Рис. 3. Крупные пузыри пара в жидкости при неустойчивой работе емкостного теплообменника

При высоких скоростях пара в жидкости на выходе из сопел образуются устойчивые парожидкостные факелы и работа аппарата стабилизируется. В последнем случае достигалась практически полная конденсация острого пара в воде, о чем свидетельствовало отсутствие выхода пузырьков пара на свободную поверхность жидкости.

Установлено, что в исследованном диапазоне изменений температур и расходов скорость нагрева воды не зависит от разности температур теплоносителей, а зависит только от расхода острого пара, определяемого его давлением на выходе из сопла (см. рис. 4).

При этом тепловая мощность аппарата возрастает пропорционально расходу подаваемого острого пара. Также визуально выявлено, что при устойчивой работе аппарата основная часть пара конденсируется в области существования парожидкостного факела (факелов). Использование многосоплового устройства предпочтительно из-за уменьшения

вертикального размера зоны активного теплообмена (области существования парожидкостных факелов). При испытаниях многосоплового устройства высота эффективной зоны теплообмена по сравнению с устройством с одним соплом сокращалась примерно в 2 раза. Были также получены результаты о соотношении длины парожидкостного факела и диаметра сопла. Эта информация позволяет конструировать подобные промышленные теплообменники с исключением или минимизацией динамического воздействия парожидкостной струи на элементы их конструкции.

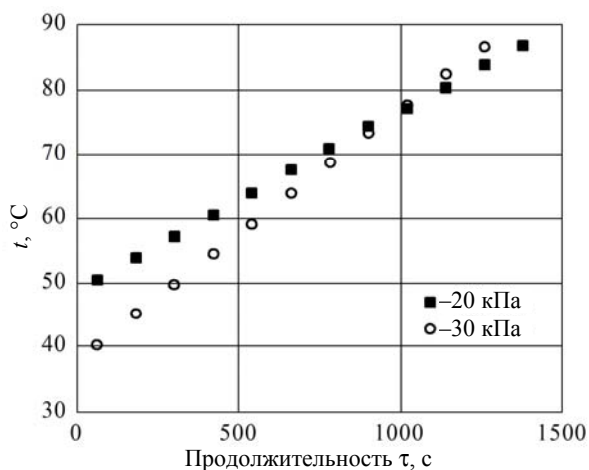


Рис. 4. Динамика изменения температуры жидкости (устройство для ввода острого пара с четырьмя соплами)

По результатам анализа лабораторных исследований были разработаны на уровне технического предложения два варианта исполнения опытно-промышленного аппарата для подогрева продуктов взаимодействия на стадии растворения сальвинитовой руды: вынесенного и встраиваемого в растворитель. После проведения технической экспертизы заказчиком к изготовлению и последующим испытаниям была принята конструкция встраиваемого теплообменного аппарата, как более надежная и простая. Схема установленного на растворитель сальвинитовой руды опытного образца теплообменника показана на рис. 5.

В ходе опытно-промышленных испытаний указанного аппарата, проведенных на сальвинитовой обогатительной фабрике четвертого рудоуправления ОАО «Беларуськалий», были подтверждены ее работоспособность и эксплуатационная надежность. Положительные результаты испытаний по некоторым параметрам превзошли прогнозные. Например, максимальная тепловая мощность опытно-промышленного образца аппарата составила 3,5 МВт при расчетной 2,3 МВт.

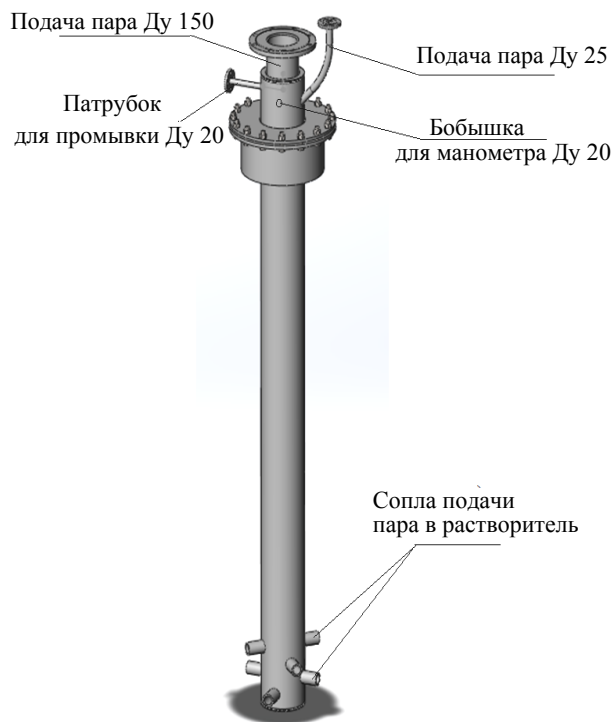


Рис. 5. Опытный образец теплообменника

Заключение. На основе проведенного анализа источников информации по теплообменным аппаратам принято решение о разработке в качестве устройства для стабилизации температурного режима в растворителях сальвинитовой руды струйного теплообменника смешения. Разработаны и экспериментально исследованы в лабораторных условиях четыре модификации указанных аппаратов. В результате обработки и анализа экспериментальных данных получена информация о влиянии конструктивных и режимных параметров на эффективность, устойчивость и другие факторы работы исследованных моделей. Лабораторные исследования показали высокую интенсивность теплообмена в струйных теплообменниках «пар – жидкость», где объемный коэффициент теплопередачи достигал 130 кВт/(м³·К). Опытный образец струйного теплообменника смешения, разработанный с использованием результатов лабораторного эксперимента, прошел успешные опытно-промышленные испытания. При этом была подтверждена пригодность аппарата для стабилизации температурного режима в растворителях сальвинитовой руды.

Результаты, представленные в статье, получены при выполнении научно-исследовательской работы № ХД 13–432 «Провести исследования, разработать конструкцию аппарата подачи острого пара для стабилизации температурного режима на стадии растворения сальвинитовой руды в первом растворителе» по заказу ОАО «Беларуськалий».

Литература

1. Печковский В. В. Технология калийных удобрений. Минск: Вышэйшая школа, 1968. 264 с.
2. Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977. 272 с.
3. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Альянс, 2004. 751 с.
4. Теплотехника / В. Н. Луканин [и др.]; под ред. В. Н. Луканина; 2-е изд. перераб. М.: Высшая школа, 2000. 671 с.
5. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача. М.: Энергоатомиздат, 1981. 416 с.
6. Смешивающие подогреватели паровых турбин / В. Ф. Ермолов [и др.]. М.: Энергоиздат, 1982. 208 с.
7. Контактные теплообменники / Е. И. Таубман [и др.]. М.: Химия, 1987. 256 с.
8. Соколов Е. Я., Зингер Н. М. Струйные аппараты. М.: Энергоатомиздат, 1989. 352 с.
9. Цегельский В. Г. Двухфазные струйные аппараты. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. 408 с.
10. Соснин Ю. П. Контактные водонагреватели. М.: Стройиздат, 1974. 359 с.
11. Белевич А. И., Крупцев А. В., Малофеев В. А. О применении паровых инжекторов в теплообеспечении // Энергетик. 2001. № 11. С. 20–22.
12. Недугов А. Ф., Куркулов М. А. Водоструйный паровой эжектор с камерой предварительного смешения // Промышленная энергетика. 2007. № 1. С. 20–23.
13. Паровые инжекторы [Электронный ресурс]: сайт компании Spirax Sarco. URL: <http://www.spiraxsarco.com/ru/products-services/products/boiler-controls-and-systems/steam-injectors.asp> (дата обращения: 09.02.2015).

References

1. Pechkovskiy V. V. *Tekhnologiya kaliynykh udobreniy* [Technology of potash fertilizers]. Minsk, Vysheyshaya shkola Publ., 1968. 264 p.
2. Aksel'rud G. A., Molchanov A. D. *Rastvorenije tverdykh veshchestv* [Dissolution of the solids]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 272 p.
3. Kasatkin A. G. *Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Basic processes and devices of chemical technology]. Moscow, Al'yans Publ., 2004. 751 p.
4. Lukanin V. N., Shatrov M. G., Kamfer G. M. *Teplotekhnika* [Thermotechnics]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2000. 671 p.
5. Isachenko V. P., Osipova V. A., Sukomel A. S. *Teplotperedacha* [Heat transfer]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1981. 416 p.
6. Ermolov V. F., Permyakov V. A., Efimochkin G. I., Verbitskiy V. L. *Smeshivayushchie podogrevateli parovykh turbin* [Mixing heaters of steam turbines]. Moscow, Energoizdat Publ., 1982. 208 p.
7. Taubman Ye. I., Gornev V. A., Mel'tser V. L. *Kontaktnye teploobmenniki* [Contact heat exchangers]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 256 p.
8. Sokolov Ye. Ya., Zinger N. M. *Struynye apparaty* [Jet apparatuses]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1989. 352 p.
9. Tsegel'skiy V. G. *Dvukhfaznye struynye apparaty* [Two-phase jet apparatuses]. Moscow, MGТУ im. N. E. Baumana Publ., 2003. 408 p.
10. Sosnin Yu. P. *Kontaktnye vodonagrevateli* [Contact water heaters]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1974. 359 p.
11. Belevich A. I., Kruptsev A. V., Malofeev V. A. On the application of steam injectors in heat supply. *Energetik* [Energetik], 2001, no. 11, pp. 20–22 (In Russian).
12. Nedugov A. F., Kurkulov M. A. Water-jet steam ejector with pre-mixing chamber. *Promyshlennaya energetika* [Industrial energy], 2007, no. 1, pp. 20–23 (In Russian).
13. Parovye inzhektory: sayt kompanii Spirax Sarco [The steam injectors: Spirax Sarco company website]. Available at: <http://www.spiraxsarco.com/ru/products-services/products/boiler-controls-and-systems/steam-injectors.asp> (accessed 09.02.2015).

Информация об авторах

Калишук Дмитрий Григорьевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kalishdz@belstu.by

Саевич Николай Петрович – кандидат технических наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: saevichm@belstu.by

Левданский Александр Эдуардович – доктор технических наук, доцент, доцент кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alex_levdansky@belstu.by

Чиркун Дмитрий Иванович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chirkund@belstu.by

Опимах Евгений Владимирович – аспирант кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: opimah.evgenij@belstu.by

Information about the authors

Kalishuk Dmitriy Grigor'yevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kalishdz@belstu.by

Saevich Nikolay Petrovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: saevichm@belstu.by

Levdanskiy Aleksandr Eduardovich – DSc (Engineering), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alex_levdansky@belstu.by

Chirkun Dmitriy Ivanovich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chirkund@belstu.by

Opimakh Yevgeniy Vladimirovich – PhD student, the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: opimah.evgenij@belstu.by

Поступила 22.02.2016

СОДЕРЖАНИЕ

ЮБИЛЕЙ КАФЕДРЫ	5
Вайтехович П. Е. 50 лет кафедре «Машины и аппараты химических и силикатных производств» БГТУ	5
НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ	12
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ	12
Шиманская А. Н., Левицкий И. А. Изучение особенностей структуро- и фазообразования износостойких глазурных покрытий в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$	12
Кузьменков М. И., Кузьменков Д. М., Стародубенко Н. Г. Переработка синтетического гипса на $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ автоклавным способом	21
Мечай А. А., Барановская Е. И., Попова М. В., Гарабажу А. А., Жишко Р. В. Получение ячеистого бетона низкой плотности с использованием механоактивированного цемента	25
Жарский И. М., Курило И. И., Харитонов Д. С., Варламова А. С. Коррозионное поведение сплава АМЦ в кислых средах в присутствии ортованадата натрия	31
Ещенко Л. С., Сумич А. И., Алексеев А. Д., Жук Г. М. Технологические особенности получения гранулированных моющих средств на основе местного сырья «сухим» способом	38
Сумич А. И., Ещенко Л. С., Цуркану Д. А. Исследование процесса и продуктов карбонизации в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$	44
Левицкий И. А., Папко Л. Ф., Дяденко М. В. Влияние вязкостных характеристик стекол на технологические параметры получения волоконно-оптических изделий	49
Дормешкин О. Б. Особенности химических превращений, протекающих на стадии гранулирования и сушки комплексных удобрений в присутствии KCl	54
Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Воробьев Н. И., Черчес Г. Х. Получение водорастворимого удобрения – сульфата магния из доломита	60
Кандидатова И. Н., Иванова Н. П., Новикова Л. Н., Ашуйко В. А. Изучение антикоррозионных свойств малорастворимых соединений цинка, выделенных из отработанных растворов гальванических производств	69
Леонтьева Т. Г., Баклай А. А., Москальчук Л. Н. Перспективы использования глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» для очистки водных сред и экосистем от радиоцезия	74
Барановская Е. И., Мечай А. А. Технология автоклавного ячеистого бетона с использованием электросталеплавильного шлака	81
Юхно Е. К., Башкиров Л. А., Лобановский Л. С., Труханов С. В., Латушко С. И. Магнитные свойства фотолуминофоров на основе твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ ($0,001 \leq x \leq 0,004$) со структурой перовскита	86
Башкиров Л. А., Дудчик Г. П., Глинская А. А., Великанова И. А. Синтез и структура твердых растворов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, полученных с использованием прекурсоров $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида Bi_2O_3	93
Глинская А. А., Башкиров Л. А., Великанова И. А., Петров Г. С. Кристаллическая структура и свойства твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$)	100
Ситько М. К., Стародубенко Н. Г. Исследование влияния минерализаторов на процесс обжига портландцементного клинкера	106
Письменская А. С., Черник А. А., Жилинский В. В., Богомазова Н. В., Безбородов В. С. Формирование наноструктурированных алюминиевых пленок	111

Гринь Г. И., Панасенко В. В., Бондаренко Л. Н., Федорченко Т. В., Синческул А. Л., Дейнека Д. Н., Адаменко С. Ю. Исследование процесса отгонки диэтиламина из водного раствора хлорида кальция.....	115
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА, ТЕПЛОТЕХНИКА И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	122
Вайтехович П. Е., Хвесько Г. М., Боровский Д. Н. Определение динамических нагрузок на опорные узлы при ременном приводе планетарной мельницы.....	122
Опимах Е. В. Расчет пневматического аэратора колонного флотационного аппарата для разделения смеси измельченных пластмасс.....	127
Козловский В. И., Вайтехович П. Е., Камлюк Т. В. Влияние размера мелющих тел на эффективность диспергирования материала в шаровой мельнице с мешалкой.....	136
Андрижиевский А. А., Трифонов А. Г., Кулик Л. С. Моделирование структуры термоконвективных потоков в системе пассивного отвода тепла АЭС.....	142
Володин В. И., Седляр К. В. Выбор эксплуатационных параметров и хладагента для парокompрессорных воздушных тепловых насосов.....	147
Мисюля Д. И., Кузьмин В. В., Петров О. А. Экспериментальные и численные исследования гидравлического сопротивления высокоэффективного циклона СЦН-40.....	154
Калишук Д. Г., Саевич Н. П., Левданский А. Э., Чиркун Д. И., Опимах Е. В. Экспериментальные исследования струйных теплообменников смешения.....	161

CONTENTS

ANNIVERSARY OF THE DEPARTMENT	5
Vaytekhovich P. Ye. 50th years to the department of machines and apparatus for chemical and silicate production BSTU.....	5
SCIENTIFIC PUBLICATIONS	12
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS AND SUBSTANCES	12
Shimanskaya A. N., Levitskiy I. A. Research of features of structure and phase formation of wear-resistant glazes in the $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ system ...	12
Kuz'menkov M. I., Kuz'menkov D. M., Starodubenko N. G. The processing of synthetic gypsum into $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ using autoclave method.....	21
Mechay A. A., Baranovskaya Ye. I., Popova M. V., Garabazhiu A. A., Zhishko R. V. Production of aerated concrete of low density using mechanoactivated cement	25
Zharskiy I. M., Kurilo I. I., Kharitonov D. S., Varlamova A. S. Corrosion behavior of amc alloy in acidic mediums with sodium orthovanadate addition.....	31
Yeshchenko L. S., Sumich A. I., Alekseev A. D., Zhuk G. M. Specific technological features of production by dry method of granular detergents based on local raw material	38
Sumich A. I., Yeshchenko L. S., Tsurkanu D. A. Study of carbonization process and its products in $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system.....	44
Levitskiy I. A., Papko L. F., Dyadenko M. V. Influence of glass viscosity characteristics on technological parameters of reception of fiber-optical products.....	49
Dormeshkin O. B. Features of chemical transformations at the stage of granulation and drying of complex fertilizers in the presence of KCL	54
Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Varabyou N. I., Cherches G. Kh. Water-soluble fertilizer – magnesium sulfate obtaining from dolomite.....	60
Kandidatova I. N., Ivanova N. P., Novikova L. N., Ashuyko V. A. Investigation of corrosion resistance zinc compounds obtained from waste zinc electrolytes	69
Leont'eva T. G., Baklay A. A., Moskal'chuk L. N. Perspective of clay-salt slimes of JSC "Belaruskali" use for clearing of aquatic medium and ecosystems from radiocaesium.....	74
Baranovskaya Ye. I., Mechay A. A. Technology of autoclaved aerated concrete using electric furnace slag	81
Yukhno Ye. K., Bashkirov L. A., Lobanovskiy L. S., Trukhanov S. V., Latushko S. I. Magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ ($0,001 \leq x \leq 0,004$) perovskite – structure photoluminescent materials ..	86
Bashkirov L. A., Dudchik G. P., Glinskaya A. A., Velikanova I. A. Synthesis and structure of solid solutions $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ and $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ using as precursors $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ and the oxide of Bi_2O_3	93
Glinskaya A. A., Bashkirov L. A., Velikanova I. A., Petrov G. S. Crystal structure and properties of solid solutions $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$).....	100
Sit'ko M. K., Starodubenko N. G. Researching of effect of mineralizers on the roasting process of portland cement clinker	106
Pismenskaya A. S., Chernik A. A., Zhyllinski V. V., Bogomazova N. V., Bezborodov V. S. Formation of aluminum nanostructured films.....	111
Grin' G. I., Panasenko V. V., Bondarenko L. N., Fedorchenko T. V., Sincheskul A. L., Deyneka D. N., Adamenko S. Yu. The research of a diethylamine distillation from a calcium chloride aqueous solution	115

CHEMICAL ENGINEERING, HEAT ENGINEERING AND ENERGY SAVING	122
Vaytekovich P. Ye., Khves'ko G. M., Borovskiy D. N. Determination dynamic loads on the support assemblies when belt drive planetary mill	122
Opimakh Ye. V. Calculation of pneumatic aerators for the column flotation apparatus for separating a mixture of shredded plastics	127
Kozlovskiy V. I., Vaytekovich P. Ye., Kamlyuk T. V. Influence of size of grinding bodies on efficiency of material dispersion in ball mill with mixer	136
Andrizhievsky A. A., Trifonov A. G., Kulik L. S. Modelling of structure of thermal convection streams in nuclear power plant containment.....	142
Volodin V. I., Sedlyar K. V. Selection of operational parameters and refrigerant for vapor compression air-source heat pumps	147
Misyulya D. I., Kuz'min V. V., Petrov O. A. Experimental and numerical calculation of pressure drop in a high-efficiency cyclone STsN-40.....	154
Kalishuk D. G., Saevich N. P., Levdanskiy A. Ye., Chirkun D. I., Opimakh Ye. V. Experimental studies of jet mixing heat exchangers	161

Редактор *Е. И. Гоман*
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 05.07.2016. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 20,0. Уч.-изд. л. 21,4.
Тираж 110 экз. Заказ .

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