

ТРУДЫ

**Белорусского
государственного
технологического
университета**

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

Серия III

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

ВЫПУСК XVIII

Учредитель – учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

Минск 2010

УДК [546+661.2/9](062.552)
Б43

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом университета.

Главный редактор научного журнала «Труды БГТУ»
ректор, профессор И. М. Жарский

Редакционная коллегия:

Л. С. Ещенко, проф., д-р техн. наук (гл. редактор серии);
И. А. Левицкий, зав. кафедрой, проф., д-р техн. наук (зам. гл. редактора серии);
В. А. Марков, зав. кафедрой, проф., д-р техн. наук;
О. Б. Дормешкин, проректор по научной работе, доц., д-р техн. наук;
Л. И. Красовская, проф., д-р техн. наук;
Ф. Ф. Можейко, зав. лаб. ГНУ «ИОНХ НАН Беларуси», проф., д-р хим. наук, чл.-кор. НАН Беларуси;
В. В. Паньков, проректор по науч. работе БГУ, проф., д-р хим. наук;
В. В. Богданова, зав. сектором НИИ ФХП БГУ, д-р хим. наук;
А. И. Ратько, зав. лаб. ГНУ «ИОНХ НАН Беларуси», д-р хим. наук, чл.-кор. НАН Беларуси;
И. А. Юрша, зам. гл. инженера ОАО «Гродно Азот», д-р хим. наук;
Г. Г. Эмелло, доц., канд. техн. наук (секретарь)

В юбилейном выпуске представлены материалы, посвященные научной деятельности сотрудников кафедр, достижениям в области создания новых технологий и видов химической продукции и их реализации в промышленности; результаты выполненных в 2009 году научно-исследовательских работ по таким научным направлениям, как химия и технология неорганических материалов, химия твердого тела, электрохимия, химическая техника, теплотехника и энергосбережение.

К ЮБИЛЕЮ УНИВЕРСИТЕТА

УДК 536.42+541.124

Л. А. Башкиров, профессор (БГТУ)

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА – ФУНДАМЕНТ ИННОВАЦИОННО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ

В статье приведены основные результаты научно-исследовательских работ кафедры физической и коллоидной химии Белорусского государственного технологического университета в рамках научного направления «Разработка физико-химических основ синтеза и технологии новых ферромагнитных, сегнетоэлектрических, сверхпроводящих и других оксидных материалов электронной техники» и их использования в учебном процессе по дисциплине «Физическая химия».

In this article are yielded the basic results of scientific works of faculty physical and colloid chemistry of the Belarusian State Technological University within the limits of a scientific direction “Development of physical and chemical bases of synthesis and technology new ferromagnetic, ferroelectric, superconducting and others oxide materials of electronics” and their influence on educational process on discipline “Physical chemistry”.

Введение. В течение XX в. и в настоящее время естественные науки, особенно физика, химия, биология, развиваются очень быстро. Благодаря их достижениям создаются условия для успешного развития прикладных наук, в том числе химической технологии. Например, синтезируются новые материалы, на основе которых разрабатываются принципиально новые устройства и даже создаются принципиально новые отрасли промышленности (атомная энергетика, полупроводники и микроэлектроника, полимеры, квантовые генераторы, вычислительная техника, ракетостроение, космические спутники и корабли, информационные технологии и многое другое). Учебная литература, как правило, с большим опозданием отражает эти принципиально новые положения, полученные в фундаментальных науках. В какой-то степени этот недостаток учебников и учебных пособий компенсируют обзорные статьи по новым наиболее актуальным научным направлениям, публикуемые в авторитетных научных журналах («Успехи физических наук», «Успехи химии», «Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева»), но они не всегда доступны студентам. Следует пожелать редколлегии журнала «Труды БГТУ» ежегодно публиковать подобные статьи, предварительно заказав их соответствующим преподавателям.

Основная часть. Чаше всего о новых достижениях, полученных в последние годы в определенной фундаментальной науке, преподаватель сообщает студентам на лекциях. Материал может быть изложен кратко, ясно и пра-

вильно, если преподаватель сам проводит научные исследования в одной из областей данной дисциплины. Например, во многих научных центрах мира, в том числе и в Беларуси, в течение последних 20–30 лет интенсивно проводятся исследования по использованию фотокатализаторов, которыми являются полупроводниковые оксиды металлов, для очистки воды и воздуха от вредных примесей. Имеются хорошие обзоры по этой теме, но в учебниках по физической химии, за исключением одного, изданного в 1963 г. [1], отсутствует даже само понятие – фотокатализаторы. В связи с этим в 2008 г. преподавателями кафедры физической и коллоидной химии этот термин впервые был внесен в новую типовую программу по физической химии для студентов химико-технологических специальностей. Но это было сделано лишь после того, как на кафедре физической и коллоидной химии в 2005 г. был разработан проект для Международного научно-технического центра (МНТЦ) по теме «Разработка и исследование новых эффективных фотокатализаторов на основе наногетерогенных структур с *p-n*-переходом для очистки воды и воздуха от токсичных примесей» и глубоко проработан материал по этой проблеме. В настоящее время фотокаталитические свойства диоксида титана в БГТУ исследуют на кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники.

Ввиду бурного развития физики, химии, технологии наноматериалов и наноструктурированных систем и их огромной значимости для научно-технического прогресса настала

необходимость внесения наиболее значимых результатов, полученных в этой области знаний, в учебную литературу по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы» («Коллоидная химия») и увеличения количества часов аудиторных занятий.

В последние 15–20 лет широко изучаются самоорганизующиеся системы, но в учебной литературе по физической химии они даже не упоминаются, хотя газообразную систему, находящуюся в химическом равновесии ($\Delta G_T = 0$), можно рассматривать как самоорганизующуюся систему, в которой состояние равновесия обратимой реакции поддерживается за счет протекания этой реакции в прямом и обратном направлениях с одинаковой скоростью. Однако одновременное протекание химической реакции в различных направлениях в равновесной макросистеме возможно в том случае, если в одних микрообластях реакционного пространства флуктуация состава из-за хаотического движения молекул приводит к таким парциальным давлениям компонентов (p_i'), при которых в соответствии с уравнением изотермы химической реакции

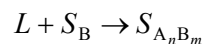
$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \left(\prod_{i=1}^n p_i'^{v_i} \right)$$

следует, что $\Delta G_T' < 0$, т. е. в этих микрообластях реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении. В других микрообластях создаются такие неравновесные парциальные давления (p_i'') реагирующих веществ, при которых реакция самопроизвольно протекает в обратном направлении, т. к. в соответствии с уравнением изотермы химической реакции при таких неравновесных парциальных давлениях $\Delta G_T'' > 0$. Если суммарное изменение энергии Гиббса для микрообластей, в которых обратимая реакция протекает в прямом направлении, обозначить как $\sum \Delta G_T' < 0$, и для микрообластей, в которых эта реакция протекает в обратном направлении, как $\sum \Delta G_T'' > 0$, то в состоянии равновесия

$$\Delta G_T = \sum \Delta G_T' + \sum \Delta G_T'' = 0.$$

Введение в систему одного из компонентов нарушает равенство абсолютных значений $\sum \Delta G_T'$, $\sum \Delta G_T''$, и в системе протекает процесс, приводящий к выравниванию этих величин. Система снова приходит в состояние равновесия.

Кристаллизацию при постоянном давлении инконгруэнтно плавящегося химического соединения по перитектической реакции



также можно рассматривать как процесс самоорганизации. Нонвариантное равновесное состояние такой трехфазной системы при небольшом понижении температуры нарушается, в результате чего происходит кристаллизация соединения $A_n B_m$ и обеднение расплава L компонентом B , т. к. соединение $A_n B_m$ богаче компонентом B , чем расплав L . Для восстановления состава расплава L до равновесного необходимо количество кристаллов B переходит в расплав L и при наличии небольшого переохлаждения из него снова выделяются кристаллы соединения $A_n B_m$. Такой двухстадийный процесс (кристаллизация $A_n B_m$ и растворение кристаллов B) в самоорганизующейся системе продолжается до тех пор, пока не израсходуется одна из фаз – L или S_B .

В течение последних 25 лет научно-исследовательская работа преподавателей, сотрудников и аспирантов кафедры физической и коллоидной химии проводилась в рамках научного направления «Разработка физико-химических основ синтеза и технологии новых ферромагнитных, сегнетоэлектрических, сверхпроводящих и других оксидных материалов электронной техники». В рамках нескольких хоздоговоров с ВНИИ Реактивэлектрон (г. Донецк) и Институтом высоких температур АН СССР (г. Москва) были выполнены работы по разработке радиопоглощающего материала на основе ферритов бария, стронция гексагональной структуры типа Z ($Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$), W ($BaCo_2Fe_{16}O_{27}$) с резко выраженной дисперсией магнитной проницаемости в диапазоне частот электромагнитных волн от нескольких сотен мегагерц до 10 ГГц, в которых половина ионов Co^{2+} замещена ионами Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} . Разработан способ получения порошка никель-цинкового феррита с игольчатой формой частиц, используемого в качестве радиопоглощающего материала. Преподавателями кафедры физической и коллоидной химии БГТУ выполнен цикл работ по исследованию взаимной диффузии ионов бария и стронция, никеля и кобальта в двойных системах ферритов бария, стронция гексагональной структуры типа Z , W , Y , получивших признание за рубежом. Впервые получены концентрационные зависимости коэффициентов взаимной диффузии катионов в исследованных системах, анализ которых позволил обнаружить взаимное влияние ионных потоков, перемещающихся в различных подрешетках. В рамках Всесоюзной программы по высокотемпературной сверхпроводимости выполнен проект, нацеленный на получение методом реакционной диффузии тонких слоев

оксидных сверхпроводников, и впервые было предложено нанести на световодную кварцевую нить пленку высокотемпературного сверхпроводника и по кабелю из таких нитей одновременно передавать световую и электрическую энергию. Впервые была также изучена взаимная диффузия ионов редкоземельных элементов при взаимодействии двух высокотемпературных сверхпроводников типа $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}$).

Во второй половине 90-х гг. прошлого века преподавателями кафедры совместно с сотрудниками кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники проведен цикл работ, посвященных разработке химических сенсоров газов на основе полупроводникового титаната бария, обладающего позисторным эффектом. Результаты этих работ и анализ литературных данных по электрическим свойствам полупроводниковых оксидов, обладающих фазовым переходом металл – полупроводник, позволили разработать концепцию по использованию таких оксидов для изготовления чувствительных, селективных химических сенсоров газов, которая была реализована при выполнении в 2002–2005 гг. проекта, профинансированного Евросоюзом через МНТЦ (г. Москва). На основе большого экспериментального материала, полученного в рамках проекта МНТЦ, и анализа литературных данных по электропроводности оксидов $3d$ -металлов, манганитов, кобальтитов, купратов редкоземельных и щелочноземельных элементов и других оксидных материалов, многие из которых являются эффективными фотокатализаторами, впервые была разработана концепция создания каскадных солнечных элементов с p - n -гетеропереходами на основе полупроводниковых оксидов металлов с различной шириной запрещенной зоны, позволяющих получать водород путем фотоэлектрохимического разложения воды при облучении светом без использования внешнего источника электрического тока. В настоящее время подобные работы широко проводятся в США и других странах.

В 90-е гг. XX в. резко повысился научный интерес к исследованию твердых растворов манганитов лантана, редкоземельных и щелочноземельных элементов со структурой перовскита в связи с обнаружением в них гигантского отрицательного магнетосопротивления (ГМС), на основе которого в настоящее время разрабатывается новое поколение устройств записи и считывания информации. Это открытие не было случайным, а произошло в результате многолетних систематических исследований этого класса магнитных материа-

лов во многих ведущих научных центрах мира по физике и химии твердого тела, включая работы, выполненные в Беларуси под руководством выдающегося ученого в области физики твердого тела академика НАН Беларуси Н. Н. Сироты. Комплексное исследование кристаллической структуры, магнитных и электрических свойств твердых растворов двойных систем манганитов редкоземельных и щелочноземельных элементов показало, что в каждой такой двойной системе существует узкая область составов, являющихся наиболее перспективными для практического использования в качестве магниторезистивных материалов. В 2001–2006 гг. на кафедре физической и коллоидной химии БГТУ впервые керамическим и золь-гель методом проведен синтез и изучены кристаллическая структура, магнитные, электрические свойства твердых растворов ряда квазибинарных систем манганитов редкоземельных и щелочноземельных элементов со структурой перовскита, в которых крайними составами были твердые растворы двойных систем $\text{Ln}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{3\pm\delta} - \text{B}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_{3\pm\delta}$ (Ln – редкоземельный, B – щелочноземельный элемент), являющихся по литературным данным наиболее перспективными магниторезистивными материалами. Установленные закономерности концентрационных зависимостей физико-химических свойств твердых растворов исследованных квазидвойных систем манганитов имеют большое научное и практическое значение, т. к. позволяют разрабатывать материалы с заданным комплексом свойств, удовлетворяющих требованиям по изготовлению новых устройств записи и хранения информации магниторезистивного типа. Убедительно показано, что образцы твердых растворов манганитов редкоземельных и щелочноземельных элементов, полученные золь-гель методом, в магнитном отношении являются более однородными, чем образцы, полученные керамическим методом.

Проведено изучение фазового состава, магнитных и сегнетоэлектрических свойств твердых растворов и композитов, образованных на основе полупроводникового титаната бария со структурой перовскита, обладающего позисторным эффектом, и манганита лантана-стронция, обладающего фазовым переходом полупроводник – металл. Установлено, что в этой системе образуется новый сегнетомагнетик. Интерес к этим материалам в настоящее время очень высок и на них возлагаются большие надежды по созданию принципиально новых устройств электронной техники.

В последние годы повысился интерес к исследованиям кобальтитов редкоземельных эле-

ментов со структурой перовскита и твердых растворов на их основе, в которых при повышении температуры наблюдается переход ионов трехвалентного кобальта из низкоспинового в промежуточнospиновое и высокоспиновое состояния, что в значительной степени определяет их электропроводность и перспективность использования в новом направлении науки и техники – спинтронике, а также в качестве терморезисторов, электродных материалов для гальванических элементов с твердым электролитом и как материал для изготовления кислородпроницаемых керамических мембран и сенсоров газов.

Преподавателями и сотрудниками кафедры впервые проведен цикл работ, посвященных изучению кристаллической структуры, электропроводности, термо-ЭДС, термического расширения, ИК-спектров, сенсорных свойств, магнитной восприимчивости и спинового состояния ионов трехвалентного кобальта в твердых растворах кобальтитов редкоземельных элементов, в которых произведено изовалентное замещение ионов лантана ионами неодима, гадолиния и ионов кобальта диамагнитными ионами галлия. Установленные закономерности зависимости спинового состояния ионов кобальта от температуры и состава твердых растворов на основе кобальтитов редкоземельных элементов позволяют целенаправленно управлять спиновым состоянием ионов кобальта и тем самым способствуют решению проблемы получения из этих материалов изделий с хорошей воспроизводимостью свойств.

С середины 90-х гг. прошлого века во многих научных центрах мира с целью повышения магнитной энергии постоянных магнитов из феррита стронция исследуются твердые растворы, полученные путем одновременного замещения ионов стронция в феррите стронция со структурой магнетоплюмбита ионами лантана и ионов железа ионами цинка, кобальта, на основе которых в настоящее время изготавливаются керамические постоянные магниты с наилучшими характеристиками. В начале XXI в. под руководством доктора химических наук, профессора Л. А. Башкирова преподавателями кафедры и аспирантами проведен синтез твердых растворов на основе феррита стронция со структурой магнетоплюмбита, в котором часть ионов стронция замещена ионами лантана, неодима, празеодима и ионов железа ионами цинка, кобальта, марганца, исследована их кристаллическая структура, в интервале температур 6–300 К в магнитных полях до 14 Тл определены намагниченность насыщения, коэрцитивная сила. Установлено, что исследованные твердые растворы, в которых 10 и 20% ионов стронция замещены ионами празео-

дима, неодима и эквивалентное количество ионов железа замещено ионами цинка, кобальта, также являются перспективными материалами для изготовления керамических постоянных магнитов с энергетическим произведением $(BH)_{\max} \approx 38\text{--}40 \text{ кДж/м}^3$.

В рамках задания 33 Государственной комплексной программы научных исследований «Кристаллические и молекулярные структуры» под руководством кандидата химических наук, доцента А. И. Клындюка проведено исследование кристаллической структуры, термической стабильности, тепло- и электрофизических свойств кислороддефицитных слоистых оксидов семейства перовскита. Установлено влияние природы редкоземельных элементов (РЗЭ) и 3d-металлов на кристаллическую структуру и свойства слоистых оксидов типа 0112. Показано, что некоторые из изученных оксидов $\text{LnBaM}^n\text{O}_{3+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Y, РЗЭ; M}', \text{M}'' - 3d\text{-металл}$) характеризуются высокими значениями фактора мощности ($\approx 135, 63, 39$ и $39 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$) при 1050 К соответственно для $\text{PrBaFeCuO}_{5+\delta}$, $\text{SmBaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{GdBaCuFeO}_{5+\delta}$ и $\text{NdBaCoFeO}_{5+\delta}$, что позволяет рассматривать их как возможную основу для разработки новых оксидных термоэлектриков *p*-типа, эффективных для низкотемпературной термоэлектроконверсии. В рамках гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований под руководством кандидата химических наук, доцента А. И. Клындюка проведено исследование влияния совместного замещения катионов, расположенных в различных подрешетках структуры слоистых феррокупратов РЗЭ и бария типа 0112, на их физико-химические свойства. Предложены способы направленного регулирования свойств слоистых перовскитов путем их комплексного легирования, позволяющие получать сложные оксиды, в частности, перспективные для использования в качестве материалов полупроводниковых химических сенсоров газов.

С 2004 г. доктором технических наук, профессором Л. И. Красовой совместно с сотрудниками лаборатории химической физики Института тепло- и массообмена НАН Беларуси ведутся теоретические исследования по проблеме синтеза и изучения свойств углеродных наноструктур. Методами молекулярной динамики исследованы процессы формирования и трансформации углеродных нанотрубок, рассчитаны константы скоростей взаимодействия нанотрубок с низкомолекулярными углеродными компонентами.

К выполнению научно-исследовательских работ привлекаются, в основном на платной основе, студенты II–IV курсов факультетов ХТнТ, ТОВ. Ежегодно публикуется 40–50 ста-

тей и тезисов докладов в различных научных журналах и материалах научных конференций. Наиболее значимые результаты научных исследований используются в учебном процессе, что, как правило, подтверждается актами о внедрении в учебный процесс. За последние десять лет защищено пять кандидатских диссертаций.

Заключение. На конкретных примерах (самоорганизующиеся системы, фотокатализ) показано, что содержание учебников по фундаментальным дисциплинам, в том числе по физической химии, как правило, отстает от бурного развития фундаментальных наук. В какой-то

степени этот недостаток учебников компенсируют обзорные статьи, публикуемые в авторитетных научных журналах, а также преподаватели при изложении лекционного материала, в котором используются результаты научно-исследовательских работ, проведенных на кафедре физической и коллоидной химии в течение последних 25 лет в области физической химии твердого тела.

Литература

1. Захаревский, М. С. Кинетика и катализ / М. С. Захаревский. – Л.: ЛГУ, 1963. – 314 с.

Поступила 31.03.2010

УДК 378:666

И. А. Левицкий, д-р техн. наук, профессор (БГТУ); Н. М. Бобкова, д-р техн. наук (БГТУ)

КАФЕДРЕ ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛА И КЕРАМИКИ – 75 ЛЕТ

Кафедра технологии стекла и керамики БГТУ готова сотрудничать с отечественными и зарубежными производителями и университетами в области синтеза неорганических материалов, поскольку обладает обширными знаниями и располагает современно оборудованными лабораториями для проведения синтеза и необходимых исследований.

Department of Glass and Ceramic Technology of the Belarusian State Technological University are open for cooperation with national and foreign producers and scientific units in the field of synthesis of inorganic materials. The department possesses a wide experience in materials science and disposes laboratories with modern equipment for synthesis and research.

Введение. Кафедра технологии стекла и керамики (до 1996 г. – кафедра технологии силикатов) была образована в мае 1935 г. в Белорусском политехническом институте, хотя подготовка инженеров силикатного профиля была начата еще в 1930 г. в Химико-технологическом институте, на базе которого и был создан в 1933 г. Белорусский политехнический институт. Организатором и первым заведующим кафедрой был доктор технических наук, профессор Михаил Алексеевич Безбородов, бессменно руководивший кафедрой в течение 25 лет. За это время он создал первую научную школу силикатчиков в Республике Беларусь. За большой вклад в развитие науки о силикатах М. А. Безбородов в 1947 г. был избран академиком АН БССР, а в 1951 г. удостоен звания Лауреата Государственной премии СССР.

По инициативе М. А. Безбородова были созданы в числе первых в Советском Союзе Проблемная лаборатория стекла и силикатов в Белорусском политехническом институте, в марте 1957 г. лаборатория синтеза стеклообразных материалов в Институте общей и неорганической химии АН БССР и организована подготовка научных кадров посредством аспирантуры по технологии силикатов.

С 1960 г. кафедру возглавляли: доктор технических наук, профессор Л. Я. Мазелев (1960–1964 гг.); кандидат технических наук, доцент, бывший заместитель Министра промышленности строительных материалов республики И. М. Тарасов (1964–1972 гг.); доктор технических наук, профессор, проректор по учебной работе БПИ Н. М. Ермоленко (1972–1976 гг.). В 1975 г. из состава кафедры была выделена новая кафедра – химической технологии вяжущих материалов.

Основная часть. В 1976 г. в связи с необходимостью сосредоточить подготовку инженерных кадров по химическим специальностям в одном вузе кафедра технологии силикатов и Проблемная научно-исследовательская лаборатория стекла и силикатов были переве-

дены в Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова (в настоящее время Белорусский государственный технологический университет). Первой заведующей кафедрой технологии силикатов в БТИ в течение последующих 20 лет являлась доктор технических наук, профессор Нинель Мироновна Бобкова (1976–1996 гг.).

С 1996 г. и по настоящее время руководит кафедрой доктор технических наук, профессор Иван Адамович Левицкий, а кафедра получила уточненное название – кафедра технологии стекла и керамики.

Становление кафедры технологии силикатов в стенах БТИ в 1976 г. потребовало значительных усилий со стороны всех преподавателей, которые перешли вместе с кафедрой из БПИ: докторов технических наук, профессоров Н. Н. Ермоленко, Л. А. Жуниной и Н. М. Бобковой; кандидатов технических наук, доцентов Е. М. Дятловой, Л. М. Силич, И. И. Киселя, И. С. Качана, Н. А. Кашпара, В. В. Тижовки, Ю. М. Костюнина. Сотрудниками кафедры решались вопросы создания учебных лабораторий и их оснащения. В состав Проблемной научно-исследовательской лаборатории стекла и силикатов, которую в разное время возглавляли кандидаты технических наук Л. Г. Дашинский (1976–1980 гг.), А. М. Гришанович (1981–1985 гг.), С. Е. Баранцева (1985–1996 гг.), входил технологический отдел (руководители кандидаты технических наук З. Ф. Манченко и Г. Е. Рачковская) и отдел испытаний и внедрений (руководители кандидаты технических наук В. И. Русак и А. А. Ситнов). Совместно с кафедрой эффективно решались вопросы развития научной базы, строительства лаборатории высокотемпературного синтеза, ее оснащения газопламенными и электрическими печами, прецизионным, помольным и другим оборудованием, необходимым для решения задач по внедрению результатов актуальных и перспективных НИР.

Большую помощь в данных вопросах оказывал не только ректорат института, но и Ми-

нистерство высшего и среднего специального образования БССР. Благодаря оказанной финансовой поддержке кафедрой было приобретено новейшее научное оборудование: дериватограф венгерского производства, рентгеновский дифрактометр ДРОН-2, электронный микроскоп ЭМ-4, dilatометры, высокотемпературные электрические печи и др. По своей оснащенности кафедра технологии силикатов стала одной из лучших в Советском Союзе. Существенно активизировалась деятельность кафедры по подготовке аспирантов. При БТИ был создан специализированный совет по защите диссертаций силикатного профиля. Так, в период с 1976 по 1993 гг. было защищено более 30 диссертаций на соискание ученой степени кандидата технических наук по силикатным специальностям. К сожалению, в начале 1990-х гг. по объективным причинам активность работы несколько снизилась, и следующая защита состоялась только в 1997 г.

Большую помощь кафедре по обеспечению сырьевой базы оказывали промышленные предприятия отрасли. Тесная связь с производственными и научными организациями республики нашла реализацию в создании учебно-научно-производственного комплекса «БТИ – Минский комбинат строительных материалов – НИИ строительных материалов», на регулярных заседаниях которого ставились и решались актуальные вопросы учебного, научного и производственного направления.

Для освещения и популяризации научных достижений был создан и ежегодно выпускался межведомственный сборник «Стекло, ситаллы и силикаты» (издательство «Вышэйшая школа»). Всего было издано 14 выпусков.

Кафедра технологии стекла и керамики получила широкое признание среди родственных кафедр СССР. В 1985 г. на базе кафедры было проведено Всесоюзное совещание «Катализируемая кристаллизация стекла» с выпуском в г. Москве сборника трудов совещания. Кроме того, на базе кафедры в 1987 г. осуществлено заседание секции керамики Координационного совета Госкомитета по науке и технике СССР.

Огромный потенциал кафедры реализован в подготовке научных кадров высшей квалификации. На базе выполненных научных исследований защищено 6 докторских диссертаций: Л. Я. Мазелевым (1961 г.), Л. А. Жуниной (1968 г.), Н. М. Бобковой (1969 г.), Н. Н. Ермоленко (1971 г.), И. В. Пищом (1991 г.); И. А. Левицким (1999 г.). Среди выпускников кафедры – доктора наук М. И. Кузьменков, В. Н. Яглов, Б. К. Демидович, С. Г. Ковчур, О. Г. Городецкая.

За весь период существования кафедры и научной школы подготовлено и защищено свыше 140 кандидатских диссертаций.

С более подробными сведениями о многогранной деятельности кафедры технологии стекла и керамики можно ознакомиться в статьях [1–4].

Деятельность Н. М. Бобковой на посту заведующей кафедрой была отмечена присвоением ей почетного звания «Заслуженный деятель науки и техники РБ» и ордена «Знак почета».

Активная деятельность кафедры по подготовке инженерных и научных кадров, совершенствованию учебного процесса и проведению научно-исследовательских работ получила свое продолжение при руководстве кафедрой доктором технических наук, профессором И. А. Левицким, который в 2005 г. награжден медалью «За трудовые заслуги».

Для повышения эффективности учебного процесса и приближения к условиям производства на ОАО «Керамин» был создан филиал кафедры, что позволило проводить ряд учебных занятий непосредственно на предприятии, усилив производственную направленность учебного процесса. Студенты имеют возможность не только решать реальные производственные задачи, но и защищать свои дипломные работы и проекты непосредственно на предприятии.

В значительной мере активизировалась работа с аспирантами, создана магистратура. Руководство аспирантами осуществлялось профессорами Н. М. Бобковой, И. А. Левицким, И. В. Пищом, доцентами Е. М. Дятловой, И. М. Терещенко, Ю. Г. Павлюкевичем. Профессорско-преподавательский состав кафедры активно пополняется молодыми преподавателями (Ю. А. Климош, А. П. Кравчук, Р. Ю. Попов).

В последние годы существенно обновилась материальная база кафедры. Было приобретено современное высокоэффективное оборудование, в частности dilatометр DIL 402 PC (Германия), спектрофотометр MC 122 (Германия – Беларусь), оптический микроскоп со встроенной аналогово-цифровой фотокамерой Leica DFC 280 (Германия), три вискозиметра фирмы Orton для измерения вязкости стекол в широких пределах (США), прибор для определения микротвердости по Виккерсу 401/402-MVD (Германия), мельница SPEEDY1 (Италия), планетарная шаровая мельница PM-100 (Германия), полировально-шлифовальный станок MINIMET (США), отрезной станок IsoMet (США), полярископ-поляриметр ПКС-250М (Россия) и др.

По инициативе заведующего кафедрой профессора И. А. Левицкого на базе кафедры организовываются и регулярно проводятся

Международные научно-технические конференции с участием ученых из России, Украины, Прибалтики и Польши.

В настоящее время на кафедре преподается 16 учебных дисциплин, ежегодно выпускаются учебники, учебные пособия и монографии. В период с 2001 по 2010 гг. издан 1 учебник, 2 монографии, 7 учебных пособий с грифом Министерства образования, 16 учебно-методических разработок.

На кафедре успешно сочетается учебная и научно-исследовательская работа, что явилось основой реализуемого на современном этапе обучающе-исследовательского принципа организации образовательного процесса.

Научно-исследовательская работа кафедры осуществлялась по заданиям государственных научно-технических программ, программ ориентированных фундаментальных исследований, заданиям Министерства образования Республики Беларусь и прямым договорам с предприятиями республики и ближнего зарубежья.

В качестве основных научных направлений работы кафедры технологии стекла и керамики можно выделить следующие:

- стекловидные и стеклокристаллические покрытия различного назначения и фактуры для строительной, бытовой и санитарно-технической керамики;
- силикатные материалы на основе природного и техногенного сырья Республики Беларусь (диабазы, глаукониты, гранитоиды, амфиболиты, гальванические шламы и др.);
- стеклокристаллические материалы с биоактивными свойствами (биоситаллы) для стоматологической ортопедии;
- совершенствование производства листового, сортового и медицинского стекла;
- оптические стекла, наноматериалы, волоконная оптика;
- термостойкие керамические материалы;
- стеновая и фасадная керамика;
- методы повышения качественных характеристик глинистого сырья (биообработка, обогащение и др.);
- керамические пигменты;
- стеклокристаллические высокоизносостойчивые материалы на основе технического и природного сырья;
- малосвинцовые легкоплавкие керамические флюсы, стекла и припои;
- химически устойчивые керамические материалы и изделия.

Выполнение НИР по указанным направлениям осуществляется научными группами, включающими преподавателей, штатных научных сотрудников, аспирантов, магистрантов и студентов старших курсов, возглавляемыми

ведущими учеными кафедры: профессорами И. А. Левицким, Н. М. Бобковой, И. В. Пищом, доцентами Е. М. Дятловой, И. М. Терещенко, ведущим научным сотрудником Г. Е. Рачковской и др.

Тематика научно-исследовательских работ, проводимых в 2001–2010 гг. В комплексе НИР под руководством заведующего кафедрой, доктора технических наук, профессора **И. А. Левицкого** принимали участие кандидаты технических наук С. Е. Баранцева, Л. Ф. Папко, Ю. Г. Павлюкевич, Н. В. Мазура, младшие научные сотрудники О. В. Кичкайло, М. В. Дяденко, аспирант И. А. Битель, лаборант С. Г. Олексиевич.

В соответствии с программой «Строительство и архитектура» осуществлена разработка научных основ и технологии получения окрашенных стекловидных материалов строительного назначения на основе сырья Республики Беларусь (2002–2004 гг.).

По результатам исследований спектральных характеристик стекол, синтезированных с использованием комплексного минерального сырья Беларуси (метадиабазов, амфиболитов, гранодиоритов, глауконитовых песков), установлена зависимость цветовых характеристик стекол от вида применяемого алюмосиликатного сырьевого материала.

Получены цветные стекла архитектурно-строительного назначения расширенной цветовой гаммы при доминирующей роли оксидов железа.

Показана возможность применения метадиабазов в качестве основного компонента при синтезе цветных фриттованных глазурей с температурой наплавления 850–1100°C, обладающих высокими показателями физико-химических свойств и декоративными характеристиками с блестящей, полуматовой и матовой фактурой. Глазури характеризуются широкой цветовой гаммой: зеленой, светло-коричневой, красно-коричневой, темно-коричневой и шоколадной.

По результатам исследований опубликовано 15 работ и получено 2 патента. Материалы докладывались на 8 международных семинарах и конференциях.

Разработка научных основ структурно-управляемого синтеза стекловидных покрытий по керамике с регулируемым комплексом свойств осуществлялась в соответствии с программой «Вещество 2» (2004–2005 гг.).

Проведено исследование процессов структурообразования при синтезе глазурных стекол и покрытий на основе системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}(\text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$. Установлена возможность получения глушеных глазурных покрытий различной фактуры – бле-

стящей, матовой, полуматовой. Показано, что основными глушащими фазами в глазурях являются сфен, анортит и волластонит. Кристаллизации данных фаз предшествует ликвационное разделение в исходных стеклах. Выявлено, что фактура формируемых в температурном интервале обжига 950–1050°C покрытий определяется главным образом соотношением $\text{CaO} : \text{TiO}_2$ в составе глазурных стекол.

По тематике данного исследования опубликовано 15 работ, в том числе 10 статей, 5 тезисов докладов, получено 2 патента, результаты доложены на 12 научно-технических конференциях.

Проведено исследование и предложены способы и условия переработки глауконитсодержащих пород для получения технических материалов различного целевого назначения (2003–2004 гг.).

Получены новые научные сведения о глауконитсодержащих породах и возможности переработки их по следующим целевым направлениям: пигменты и пигменты-наполнители, стекловидные, стеклокристаллические и керамические материалы различного назначения. Применение глауконитсодержащего сырья позволит внедрить импорто- и ресурсосберегающие технологии в производстве вышеуказанных материалов.

Проведены исследования по разработке научных основ синтеза глазурных покрытий, характеризующихся низкой миграцией химических элементов при контакте с пищевыми продуктами (2004–2005 гг.).

Для получения стабильных прозрачных покрытий показана возможность управления механизмом формирования однофазных глазурей на основе стеклообразующей системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ путем введения оксидов-модификаторов RO (CaO , MgO , SrO и их комбинаций) вместо борного ангидрида и установлены предельные концентрации содержания Al_2O_3 , вводимого вместо SiO_2 . Это обеспечивает миграцию в уксуснокислые вытяжки ионов бора и алюминия в количестве не превышающем 0,5 мг/л каждого, что соответствует санитарным нормам и правилам.

Результаты работы докладывались на пяти международных конференциях, опубликовано 6 статей и 1 тезисы докладов, получено 2 патента.

Проведена разработка составов масс и технологии изготовления керамических изделий для реставрации фасадов зданий по ул. Ленина г. Минска (2005–2006 гг.).

Созданы состав керамической массы и технология получения морозостойких керамических фасадных изделий: балясин, декоративных плиток, плиток облицовки фасадов и др., которые внедрены в производство на ком-

бинате декоративно-прикладного искусства им. А. М. Кищенко в г. Борисове (2007 г.).

Результаты исследований являются частью диссертационной работы Е. О. Богдан.

На IX Московском Международном салоне инноваций и инвестиций (г. Москва, 26–29 августа 2009 г.) разработка удостоена Бронзовой медали.

Опубликовано 5 статей, получено 2 патента, результаты исследований доложены на 8 конференциях.

В соответствии с программой «Химические реагенты и материалы» проводится выполнение НИР «Исследование взаимосвязи процессов фазо- и структурообразования с реологическими свойствами стеклообразующих расплавов с целью создания стекловидных материалов многофункционального назначения» (2006–2010 гг.).

Исследованы фазовые превращения в цинковоборатных системах, определены составы стекол, дающих качественное покрытие на стеклянной подложке при обжиге в интервале температур 560–580°C, проведено исследование температурной зависимости вязкости в диапазоне 10^3 – 10^{14} Па·с систем $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на вискозиметрах фирмы «Orton» (США).

Установлено влияние фазового разделения (ликвации, кристаллизации) на вязкость стекол и расплавов с повышенным содержанием B_2O_3 , SiO_2 , CaO и критерии выбора составов стекловидных покрытий по керамике и стеклу по реологическим свойствам.

По результатам исследований опубликовано 12 работ, получено 3 патента, материалы доложены на 8 конференциях.

Проведены исследования и разработаны составы масс и технология изготовления плиток для полов, предназначенных для реставрации дворцово-паркового ансамбля в г. Несвиже (2006–2007 гг.).

Практическая значимость состоит в изобретении и внедрении составов масс и технологии получения орнаментированных плиток полов методом двухслойного полусухого прессования в условиях комбината декоративно-прикладного искусства им. А. М. Кищенко в г. Борисове (2008 г.).

Проведено научное редактирование и подготовка к изданию серии стандартов ИСО на медицинское стекло и изделия из него в соответствии с Программой технического нормирования и стандартизации Министерства архитектуры и строительства Республики Беларусь на 2008 г. (2008–2009 гг.).

Разработана технология получения керамзита с использованием гальваношламов для Петриковского керамзитового завода ОАО «Гомельский ДСК» (2008–2009 гг.).

Реализация НИР при производстве керамзита позволит утилизировать порядка 3,5 тыс. т гальваношламов, образующихся на Белорусском металлургическом заводе, снизить энергоемкость производства, улучшить экологическую ситуацию региона, сохранить качественные показатели пористого заполнителя и исключить вымывание из него тяжелых металлов.

Произведены анализ состояния, определение перспектив развития, разработка предложений по решению проблемных вопросов, координация научных исследований и организация работ по научно-техническому обеспечению ОАО «Полоцк-Стекловолокно» и других предприятий стекольной промышленности (2006–2008 гг.).

Научная новизна работы состоит в разработке предложений по техническому переоснащению предприятий ОАО «Гомельстекло», ОАО «Стеклозавод “Неман”», ПРУП «Борисовский хрустальный завод», ОАО «Полоцк-Стекловолокно», ПРУП «Завод “Оптик”» и ОАО «Брестский электроламповый завод» путем внедрения прогрессивного технологического оборудования и агрегатов, энергосберегающих технологических процессов стекловарения и других переломов технологии производства изделий из стекла с целью повышения конкурентоспособности продукции, увеличения экспортного потенциала, утилизации отходов промышленного производства и улучшения экологии.

Осуществлен анализ финансово-хозяйственной деятельности, технического состояния производства и экологической ситуации на указанных предприятиях.

Научно-практическое значение работы состоит в определении перспектив развития предприятий и разработке предложений, реализация которых обеспечит их выход на одну из ведущих позиций в экономике республики.

В рамках программы «Строительство и архитектура» проведена разработка научных основ энергосберегающей технологии получения стеклокристаллических покрытий для строительной керамики (2006–2010 гг.).

Исследованы процессы глазурирования в стеклообразующих сырьевых композициях, впервые в практике синтезирован новый состав белой глушеной блестящей нефриттовой глазури на основе сырьевой композиции, не содержащей токсичных компонентов, с использованием борсодержащего природного колеманита.

Проведена промышленная апробация глазури состава К-6 на ОАО «Керамин» с положительным результатом, подтвердившим возможность использования ее на данном предприятии с ожидаемым экономическим эффектом 240,4 тыс. евро в год.

Н. В. Мазура защищена кандидатская диссертация «Глушеные глазури для санитарных керамических изделий».

С использованием разработанных фритт получены составы полуфриттованных износостойких покрытий для декорирования плиток для полов. Определен комплекс технологических, физико-химических и декоративно-эстетических характеристик.

Оптимизированы составы цирконийсодержащих фритт и показана возможность использования бесциркониевой фриттованной составляющей при синтезе полуфриттованных глазурных покрытий с целью декорирования плиток для полов, что позволит снизить топливно-энергетические затраты на их производство.

Опубликовано 27 статей, 4 тезиса докладов, получено 5 патентов, подана 1 заявка на изобретение, результаты доложены на 22 конференциях.

Произведено определение ТКЛР, структуры и фазового состава керамических масс, глазурей с выдачей рекомендаций по устранению отклонений параметров для ОАО «Березастройматериалы» и ОАО «Керамин» (2004–2010 гг.).

Под руководством **Н. М. Бобковой** за последнее десятилетие выполнен ряд научно-исследовательских работ, посвященных созданию стеклокристаллических, тугоплавких, теплоизоляционных материалов и стекол различного назначения. В составе группы работали старший научный сотрудник С. Е. Баранцева, младший научный сотрудник Е. Е. Трусова, кандидат технических наук А. П. Кравчук. Так, в рамках программы «Вещество» (2001–2003 гг.) исследованы процессы формирования структур ряда тугоплавких соединений шпинельного типа, полученных методом химического осаждения. Новизна разработки состоит в оптимизации условий получения химически осаждаемых смесей для последующего синтеза шпинелей методом гидроксидного осаждения.

Установлены условия получения высокоплотных осадков исходных веществ в высокодисперсном состоянии для последующего синтеза шпинелей, позволившие снизить температуру их синтеза на 300–400°C.

По результатам работы опубликовано 7 статей, 2 материала Международных конференций, 2 тезиса докладов. Получен 1 патент на изобретение.

Выполнена диссертационная работа наискание ученой степени кандидата технических наук Н. Ф. Поповской.

Вышеуказанные исследования продолжены в рамках программы «Вещество-2» (2004–2005 гг.). Установлено, что на этапе совместного осаждения и при термообработке процессы

формирования алюмохромовой и алюмомагниево-шпинелей обусловлены различием степени ковалентности их связей.

Разработана технологическая схема получения керамики с применением метода химического осаждения.

По результатам НИР опубликовано 8 статей, получено 2 патента на изобретение.

По заданию Министерства образования Республики Беларусь проведена НИР «Разработка научных основ регулирования фазовых переходов в стеклообразных системах при введении 3d-элементов» (2000–2001 гг.). Установлено различие влияния оксидов Cr^{3+} , Fe^{3+} и Mn^{3+} на процессы фазообразования в стеклах пироксенового состава.

Изучена двустадийность процессов кристаллизации стекол: формирование хромжелезистых шпинелидов типа $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$, а затем активное пироксенообразование.

Даны рекомендации по использованию результатов исследования при синтезе петроситаллов и каменного литья.

Результаты исследований опубликованы в трех статьях.

В рамках программы «Материал» (2001–2005 гг.) разработаны научные основы управления процессами фазообразования в стеклах на основе минеральных расплавов с целью создания высокоизносостойчивых стеклокристаллических материалов. Исследованы процессы ситаллизации стекол, полученных из расплавов диабаз – гранит и гранитоидов, и доказана устойчивость хромшпинелидов в ходе направленной кристаллизации.

Исследовано влияние стимуляторов кристаллизации Cr_2O_3 и Fe_2O_3 на фазообразование.

Разработаны составы петроситаллов на основе отходов производства строительного камня Михашевичского РУПП «Гранит».

Изготовлена опытная партия мелющих тел из разработанного петроситалла, которая прошла успешные испытания на ОАО «Керамин».

По результатам работы опубликовано 5 статей, 6 материалов конференций, 5 тезисов докладов, получено 2 патента Республики Беларусь.

По результатам данных исследований защищена диссертационная работа на соискание ученой степени кандидата технических наук А. П. Кравчуком.

В 2005–2006 гг. проведены исследования по установлению закономерностей межфазового взаимодействия в присутствии поверхностно-активных веществ и разработка составов и технологии получения пористого теплоизоляционного материала на основе минерального сырья Республики Беларусь. Выполнены детальные экспериментальные исследования

свойств стекол в системе «гранитоиды – мел – кальцинированная сода – кварцевый песок». Для разработанных составов стекол изучен процесс вспенивания в присутствии ПАВ (MoO_3 , WO_3 , Cr_2O_3) и показано, что наилучшую вспенивающую способность обеспечивает Cr_2O_3 в количестве 0,05–0,10 мас. %.

Опубликовано 2 статьи, 5 материалов конференций. Получено 2 патента на изобретение.

Данные исследования явились основой для выполнения работ по разработке составов сырьевых смесей для пеностекла с использованием гранитных отсеков РУПП «Гранит» на основе хозяйственного договора с ОАО «Гомельстекло». Установлена возможность введения в сырьевую композицию для пеностекла до 10% гранотсеков при сохранении их теплоизоляционных свойств и разработаны температурно-временные параметры вспенивания.

Проведена промышленная апробация пеностекольных смесей в условиях ОАО «Гомельстекло», определены свойства образцов из пеноблоков на соответствие требованиям нормативно-технической документации.

В настоящее время под руководством профессора Н. М. Бобковой выполняется разработка стекловидных и керамических материалов с расширенным диапазоном свойств для электродов рН-метрических приборов. Цель работы: создание научных основ регулирования физико-химических и электротехнических свойств материалов, обеспечивающих расширение электродных функций и создание конкурентоспособных импортозамещающих стеклянных электродов для рН-метрических приборов.

Установлены закономерности изменения свойств и щелочестойкости электродных стекол от содержания BaO и ZrO_2 . Оптимальные составы стекол переданы РУП «Гомельский завод измерительных приборов».

Изучено влияние P_2O_5 , ZrO_2 и фторидов на устойчивость стекол во фторсодержащих средах. Разработан ряд составов керамики для электролитических ключей стеклянных электродов.

Оптимальные составы стекол и керамики переданы РУП «Гомельский завод измерительных приборов».

По результатам работы опубликованы 2 статьи и 9 тезисов докладов, подано 4 заявки на изобретение.

Под руководством профессора **И. В. Пища** при участии кандидатов технических наук Ю. А. Климоша, В. А. Бирюка, С. Е. Баранцевой, Н. А. Гвоздевой, аспирантов Р. Ю. Попова, Е. Е. Трусковой, К. Б. Подболотова, лаборантов В. Г. Киселевой, В. Ф. Кузьменкова выполнен ряд НИР. Так, осуществлен синтез химически стой-

ких керамических материалов и исследованы их антикоррозионные свойства (2001–2003 гг.).

Комплекс физико-химических исследований влияния химико-минералогического состава алюмосиликатного сырья на антикоррозионные свойства полученных керамических изделий позволил разработать принципы направленного регулирования процессов спекания, структуро- и фазообразования при получении химически стойкой керамики. Выявлено положительное влияние ионов железа на образование в расплаве структурных тетра- и октаэдрических группировок кремния и алюминия и формирование муллита, обеспечивающего повышение химической стойкости керамических материалов.

Н. А. Гвоздевой защищена кандидатская диссертация «Получение химически стойкой керамики на основе сырья Республики Беларусь». Получено 2 патента.

По теме «Создание новых химически стойких материалов и исследование их физико-химических, технологических и функциональных свойств» (2003–2005 гг.) проведены исследования свойств разработанных композитных антикоррозионных масс для промазки и пропитки керамических изделий и футеровочных материалов, полученных с использованием огнеупорных глин, циркона и техногенного отхода ОАО «Атлант». Материал обладает химической стойкостью к концентрированной H_2SO_4 и $NaOH$ в пределах 94,8 и 98,3% соответственно и может быть использован в химической, гидролизной, фармацевтической промышленности для продления срока службы футеровочных керамических изделий.

Проведены исследования влияния различных электролитов на реологические свойства шликеров (2003–2004 гг.). Установлены оптимальные составы дефлокулянтов, которые внедрены в производство на ОАО «Керамин».

Реальный экономический эффект составил 120 млн. руб.

В период 2006–2010 гг. осуществлялось исследование влияния различных добавок на физико-химические свойства керамических стеновых материалов с целью повышения эксплуатационных показателей. Основными результатами работы являются: снижение формовочной влажности керамических масс, улучшение их формовочных и сушильных характеристик, повышение эксплуатационных и декоративных свойств стеновых керамических материалов путем введения в керамическую массу различных модификаторов и поверхностно-активных веществ.

Установлены особенности процессов декарбонизации, фазообразования, спекания керамических материалов, полученных на основе

глин различного химико-минералогического состава. Разработаны составы масс, технология изготовления керамического кирпича с повышенной пористостью и установлено влияние химико-минералогического состава глин и отходов производства на физико-химические свойства и цветовые характеристики.

Разработанные составы керамических масс прошли полупромышленную апробацию в условиях ОАО «Керамин» и испытательного центра ГУ «Институт “НИИСМ”».

В 2006–2010 гг. группой под руководством И. В. Пища разрабатываются новые неорганические пигменты и материалы на их основе, обладающие высокими хромоформными свойствами, жаростойкостью, химической устойчивостью. Установлены закономерности изменения структуры, цветовых характеристик синтезированных пигментов в зависимости от метода синтеза, исходных компонентов и температурно-временного фактора. Изучено влияние минерализаторов и модификаторов на образование цветонесущей фазы. Пигменты рекомендованы для окрашивания глазурей, ангобов, керамических масс. Получено 2 патента на изобретение Республики Беларусь.

Гидрофобизация стеновых строительных материалов предохраняет их от разрушения, вызванного воздействием влаги и автомобильного смога, позволяет продлить долговечность, межремонтный период, улучшить комфорт и эстетичность зданий и сооружений, поэтому разработка органоминеральных гидрофобизаторов является актуальной задачей.

В результате проведенных исследований (2009–2010 гг.) введен новый состав гидрофобизирующего раствора № 15 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ на основе кальцийцинкборфосфатного связующего, эмульсии Тего 6600 и воды. Адсорбционная способность поверхности, водопоглощение и механическая прочность гидрофобизированных керамических образцов свидетельствуют о его эффективности и подтверждаются краевым углом смачивания жидкостью на обработанной поверхности, составляющим $105–115^\circ$. Морозостойкость соответствует требованиям нормативной документации для керамических стеновых изделий.

Впоследствии опубликована 1 статья, подана заявка на изобретение. Материалы доложены на 2 конференциях.

Под руководством кандидата технических наук, доцента **Е. М. Дятловой** проведены исследования по влиянию биологической обработки на улучшение качественных характеристик глинистого сырья, разработаны основы синтеза керамических и композиционных материалов с низкими значениями термического

расширения, керамических проницаемых структур, огнеупорных и керамических материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками.

В комплексе вышеуказанных НИР принимали участие кандидаты технических наук В. А. Бирюк, С. Е. Баранцева, Е. С. Какошко, С. Л. Радченко, В. В. Тижовка, младший научный сотрудник К. Б. Подболотов.

В частности, проведены поисковые исследования по установлению закономерностей воздействия биологической обработки на реологические, структурно-механические, сушильные и другие характеристики глин Республики Беларусь с целью получения керамических изделий с высокими технико-экономическими показателями, а также закономерностей структурообразования глинистых дисперсных систем, обработанных силикатными и другими бактериями, и синтез керамики на их основе (2001–2003 гг.).

Проведены комплексные экспериментальные исследования влияния культуральной жидкости на основе бактерий *Bacillus mucilaginosus* на технологические, структурно-механические и адсорбционные характеристики глинистых дисперсных систем, позволившие установить закономерности изменения свойств в зависимости от параметров биологической обработки (количество вводимых бактериальных клеток, температура, время выдержки) во взаимосвязи с исходным химико-минералогическим составом, дисперсностью, количеством природной микробиоты полиминеральных глинистых пород.

Е. С. Какошко защищена кандидатская диссертация «Повышение качественных характеристик полиминерального глинистого сырья путем его биологической обработки». Получен патент на изобретение Республики Беларусь.

В рамках программы «Материал» проведена разработка физико-химических основ и технологических аспектов создания высокопористых структур теплоизоляционных и акустических материалов (2001–2005 гг.).

Разработаны составы и технологические параметры получения керамических теплоизоляционных и акустических материалов, синтезированных на основе тугоплавкого алюмосиликатного сырья Республики Беларусь и побочных продуктов производства с использованием метода выгорающих добавок и химического газообразования. Керамические материалы из разработанных составов рекомендованы для футеровки теплотехнических установок и агрегатов, что обеспечит снижение потерь тепла в окружающую среду и, как следствие, сокращение расхода топливно-энергетических ресур-

сов, а также позволит уменьшить импорт теплоизоляционных изделий.

С. Л. Радченко защищена кандидатская диссертация «Теплоизоляционные тугоплавкие материалы на основе сырья Республики Беларусь».

Синтезированы керамические и композиционные материалы в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с модифицированием ее ранее не изученными цинк-, марганец-, титан-, цирконий- и фосфорсодержащими кристаллическими фазами, предварительно синтезированными ганитом (ZnAl_2O_4), пирофанитом (MnTiO_3), титалитом (Al_2TiO_5), поликристаллическими неорганическими волокнами, комбинациями фосфорсодержащих соединений с оксидами цинка и циркония. В результате получен ряд керамических материалов с широким диапазоном значений ТКЛР: с малыми значениями $(1,0-1,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, близкими к нулю $(-0,3...+0,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и отрицательными $(-8,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (2001–2005 гг.). Получено два патента на изобретение Республики Беларусь.

Разработаны multifункциональные пористые проницаемые материалы с комплексом высоких физико-механических и термических свойств, которые рекомендовано использовать в качестве пористых элементов для потребности фильтрационных, аэрационных, диспергационных и очистных процессов; в создании теплоизоляционных и огнеупорных материалов, получаемых в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для использования в качестве покрытий и футеровки высокотемпературных печей в различных отраслях промышленности.

По тематике задания (2005–2006 гг.) К. Б. Подболотовым выполнена и подготовлена к защите диссертационная работа «Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза» на соискание ученой степени кандидата технических наук. Получено 2 патента на изобретение Республики Беларусь.

Оптимизированы рецептурно- и технологические параметры получения термостойких электроизоляционных изделий для различных термических нагрузок в соответствии с условиями эксплуатации и требованиями машиностроительных предприятий. Разработан технологический регламент на изготовление термостойких изделий (при частичном использовании белорусского сырья и отходов производства), а также технические условия (ТУ) Республики Беларусь на термостойкие керамические изделия. Выданы исходные данные для выполнения технического проекта участка (цеха) термостойких электроизоляционных изделий. Выпущена опыт-

ная партия изделий в соответствии с техническими условиями и регламентом (2006–2007 гг.).

Опытные партии керамических тепло- и электроизоляторов внедрены на филиале РУП «Гомсельмаш» – «Завод самоходных комбайнов» – в термическом цехе № 1 в нагревательных элементах печей цементации металлоизделий, а также на РУП «Борисовский завод “Гидроусилитель”» в печах сопротивления (2008–2010 гг.).

В рамках программы «Строительство и архитектура» осуществлена разработка физико-химических основ создания керамического кирпича и мертеля повышенной термостойкости на основе природного сырья Республики Беларусь для строительства печей различного назначения (2007–2010 гг.).

Разработаны составы шихтовых композиций керамических материалов с комплексом свойств (низкий ТКЛР и высокая механическая прочность и теплопроводность), обеспечивающих высокую термостойкость (более 50 теплосмен) при резком нагревании и охлаждении, которые рекомендованы для получения термостойкого керамического кирпича для кладки печей.

Разработаны оптимальные составы мертеля, согласующиеся по свойствам с керамическим материалом для печного кирпича и обеспечивающие кладочному раствору повышенную (более чем в два раза) термостойкость (более 20 теплосмен), имеющие близкий керамическому материалу ТКЛР, равный $(5-7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что позволяет повысить срок эксплуатации бытовых, банных печей, каминов и других низкотемпературных тепловых установок.

Получен патент на изобретение Республики Беларусь и подано 2 заявки.

На кафедре выполнялись ранее и ведутся до настоящего времени научно-исследовательские работы по другим приоритетным научным направлениям. Так, в рамках Межвузовской республиканской программы «Спектроаналитика» (2001–2003 гг.) и Государственной программы ориентированных фундаментальных исследований «Спектроскопия и люминесценция молекулярных и субмолекулярных систем» («Спектр», 2004–2005 гг.) выполнялись научно-исследовательские работы под руководством кандидата технических наук, ведущего научного сотрудника **Г. Е. Рачковской** с участием младшего научного сотрудника Г. Б. Захаревич. Созданы составы стекол, которые рекомендованы для изготовления светофильтров типа ЖС-4, отсекающих ультрафиолетовую область спектра и применяющихся в оптическом приборостроении.

Опубликовано 2 статьи, 5 тезисов докладов, результаты доложены на 5 конференциях, получено 4 патента.

Одной из приоритетных и перспективных научно-исследовательских работ, осуществленных кафедрой в рамках Межвузовской программы фундаментальных исследований «Лазерные технологии» (2003 г.), а затем ГПОФИ «Когерентность» (2004–2005 гг.), являлась НИР «Разработка научных основ синтеза новых эффективных стеклообразных материалов для лазерных пассивных затворов». Продолжила эту тему деятельность в рамках инновационного фонда «Разработать стекла, содержащие наночастицы сульфида свинца для пассивной синхронизации мод и модуляции добротности Nd:ИАГ лазеров» (2006–2009 гг.). Результатом этих работ явились новые составы оптических стекол для пассивных затворов твердотельных лазеров ближнего инфракрасного диапазона. Разработанные стекла использованы при создании лазерного комплекса для лабораторных практикумов ВУЗов и внедрены в качестве пассивного затвора лазера в учебный процесс на кафедре лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белгосуниверситета.

Опубликовано 3 статьи, 6 тезисов докладов, результаты доложены на 6 конференциях, получен 1 патент.

В настоящее время изучается перечень вопросов, включенный в ГКПНИ «Наноматериалы и нанотехнологии» (2006–2010 гг.): «Разработка основ получения, изучение оптических характеристик и перспектив применения в электронно-оптических компонентах новых композиционных материалов на основе диэлектрических матриц, содержащих квазинульмерные частицы». В результате созданы стекломатериалы, содержащие наночастицы сульфида и селенида свинца, успешно зарекомендовавшие себя в качестве просветляющихся сред для пассивной синхронизации мод и модуляции добротности лазеров, генерирующих в ближней инфракрасной области спектра.

Опубликованы 4 статьи, 12 тезисов докладов, результаты доложены на 12 конференциях, получено 4 патента, подано 2 заявки на изобретение.

На кафедре постоянно, на протяжении многих лет под руководством Г. Е. Рачковской ведутся научно-исследовательские работы для предприятий Российской Федерации (ООО «СКТБ ЭлПА», ООО «КварцСенс» г. Углич) по разработке и исследованию легкоплавких стекол для спаев, пассивации и герметизации приборов электронной техники. Разработаны и внедрены на указанных предприятиях легкоплавкие стекла для спаев монокристаллического кварца и пьезокварца, а также для герметизации корпусов микросборок в производ-

стве баро- и термочувствительных резонаторов. Ведутся работы по созданию стеклоцементов для высокотемпературных спаев с монокристаллами лангасита и лантангалиевого танталата.

Группой под руководством кандидата технических наук, доцента **И. М. Терещенко** при участии кандидата технических наук А. П. Кравчука и магистранта Е. В. Карпович выполнены следующие научно-исследовательские работы.

Разработаны составы цветного стекла для изготовления светотехнических изделий. В ходе исследований выявлены закономерности изменения свойств опытных стекол в зависимости от химического состава (2003–2004 гг.). Особенностью спектров пропускания таких стекол является весьма слабое поглощение света в красной части видимого спектра, поэтому стекла характеризуются практически полным поглощением в синей и зеленой его частях. При этом изменение окраски стекол от светло-зеленой до рубиновой связано с изменением соотношения красящих комплексов CdS и CdSe в стекле. На основе проведенных исследований в качестве оптимального выбран состав № 2-ор, который прошел промышленную апробацию.

Разработаны высокотехнологические составы медицинских стекол и технологические параметры производства изделий на их основе с целью использования на предприятиях Республики Беларусь (2007–2008 гг.). Сущность работы состояла в оптимизации составов боросиликатных стекол в выбранной области системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{CaO} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на основе изучения их существенных характеристик: водо- и щелочеустойчивости, ТКЛР, температурной зависимости вязкости.

В настоящее время выполняются исследования по совершенствованию химического состава листового стекла с целью повышения эффективности производства (2009–2011 гг.).

Сущность работы состоит в оптимизации составов листовых стекол в выбранной области системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на основе изучения их варочных, выработочных и кристаллизационных характеристик.

Снижение температуры варки на 95°C до уровня значений $1560\text{--}1580^\circ\text{C}$ позволяет повысить качество и выход годной продукции, улучшить осветление стекломассы, увеличить ее сьем на 10–15%. При этом обеспечивается улучшение эксплуатационных свойств стекол: механической прочности и химической устойчивости.

В результате изучения влияния Na_2SO_4 и угля на варочные и выработочные характеристики листового стекла в промышленных условиях разработан новый состав шихты, в котором количество сульфата снижено при сохранении соотношения сульфат/уголь, что приво-

дит к уменьшению количества растворенного в стекле триоксида серы при сравнительно стабильном содержании FeO и значении Redox, обеспечивая при этом снижение количества пузырей и мошки в стекле и, соответственно, увеличение выхода стекла высоких марок. Попутно частично решена проблема снижения вредных выбросов SO_3 в окружающую среду. Результаты НИР планируется использовать в производстве листового стекла в условиях ОАО «Гомельстекло».

Выполняется исследование по совершенствованию составов хрустальных стекол с целью снижения затрат на производство изделий. В ходе работы изучены варочные, выработочные, кристаллизационные и физико-химические свойства синтезированных стекол. Так, они имеют высокую степень прозрачности, величину показателя преломления $1,55\text{--}1,57$ и значение дисперсии $0,008\text{--}0,020$, что достигается введением таких компонентов, как CaO и ZnO , и обеспечивает комплекс оптических эффектов, присущих хрустальным стеклам (блеск, «игра» света, «колер» стекол).

При выполнении первого этапа работы синтезированы составы хрустальных стекол. Установлено, что в данной системе возможно получение сортовых бессвинцовых стекол из составов, в которых полностью выведен токсичный и дорогостоящий компонент Pb_3O_4 . Наиболее приемлемыми характеристиками обладали составы стекол с повышенным содержанием CaO и ZnO . Для дальнейших исследований выбраны те составы стекол, у которых показатель преломления – $1,53\text{--}1,54$; плотность – $2540\text{--}2600 \text{ кг/м}^3$; $\text{ТКЛР} \cdot 10^7 = 95,0\text{--}107,0 \text{ K}^{-1}$.

Результаты НИР планируется использовать на предприятиях-изготовителях изделий из хрусталя ПРУП «Борисовский хрустальный завод» и ОАО «Стеклозавод «Неман»».

Одним из важнейших направлений деятельности кафедры является организация и руководство студенческой научной работой. За последние пять лет (2005–2009 гг.) в выполнении научных исследований по бюджетным и договорным НИР на кафедре участвовало 145 студентов, студенты 4-х и 5-х курсов были задействованы полностью, 100 человек работало на условиях оплаты. Основная часть дипломных работ студентов стационара выполнялась с элементами научных исследований. За этот период студентами по результатам НИРС сделано 293 доклада на 30 международных и республиканских научно-технических конференциях, опубликовано 237 работ, включая 149 статей, подано 6 заявок на выдачу патентов. В 2003 г. на кафедре организована и функционирует студенческая научно-

исследовательская лаборатория «Химия и технология силикатов», научным руководителем которой является кандидат технических наук, доцент Ю. Г. Павлюкевич.

По результатам республиканского конкурса лучшим студенческим научным работам присвоены: I категория – 18 работам, II – 36 и III – 5 работам. По результатам Всероссийского конкурса выпускных дипломных работ звание лауреатов имели авторы 2 работ, дипломы I-й степени – 3, 2-й степени – 1 и 3-й степени – 2 работ.

Эффективность научно-исследовательской деятельности коллектива кафедры технологии стекла и керамики за 2005–2009 гг. подтверждают 398 публикаций, из них 124 статьи, 157 материалов конференций, 116 тезисов докладов, в том числе за рубежом 70 статей, 36 материалов конференций, 51 тезис докладов. Новизна разработок подтверждена 70 патентами.

В течение вышеуказанного периода разработки кафедры демонстрировались на 96 выставках, из них на 72 международных, которые состоялись в России, Туркменистане, Украине, Латвии, Корее, ОАЭ, Китае, Польше, Сирии, Казахстане, Литве, Египте, ФРГ, Бахрейне, ЮАР, Турции, Ливане, Молдове, Вьетнаме, Иордании, Азербайджане, Индии, Венесуэле, Ливии и др.

Результаты НИР доложены на 100 научных конференциях и семинарах, в том числе на 68 международных. Сделано 369 докладов, включая 217 на международных.

Общий объем финансирования научно-исследовательских работ кафедры за 2005–2009 гг. составил 1 522 217,3 млн. руб.

Заключение. Анализ содержания и основных показателей научных исследований, проводимых на кафедре технологии стекла и керамики, позволяет сделать вывод, что коллектив кафедры сохранил традиции и преемственность научной школы, заложенной ее основателем и последователями. На кафедре успешно ведутся исследования по наиболее актуальным науч-

ным направлениям, а их результаты востребованы народнохозяйственным комплексом республики.

Хорошая материальная база и современное оборудование известных мировых производителей, используемое для проведения физико-химических исследований, имеющееся в университете, обеспечивают проведение исследований на высоком научном уровне.

Научные работы ученых кафедры регулярно публикуются в ведущих академических и профильных журналах республики и за рубежом. Кафедра поддерживает тесные связи с коллегами из России, Украины, Польши, Германии, Латвии и других стран, активно участвуя во всех проводимых международных конференциях, съездах, симпозиумах, выставках. К научным исследованиям широко привлекаются студенты.

Все это является основой успешной реализации на практике обучающе-исследовательского принципа подготовки специалистов химико-технологического профиля, а также специалистов высшей квалификации.

Литература

1. Левицкий, И. А. К 70-летию кафедры технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета / И. А. Левицкий, Н. М. Бобкова // Стекло и керамика. – 2005. – № 6. – С. 3–6.
2. Левицкий, И. А. Кафедре технологии стекла и керамики БГТУ – 65 лет / И. А. Левицкий, Н. М. Бобкова // Стекло и керамика. – 2000. – № 12. – С. 3–6.
3. Левицкий, И. А. 70 лет кафедре технологии стекла и керамики БГТУ / И. А. Левицкий, Н. М. Бобкова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 5. – С. 2–7.
4. Левицкий, И. А. Кафедре технологии стекла и керамики БГТУ – 65 лет / И. А. Левицкий, Н. М. Бобкова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2000. – Вып. VIII. – С. 361–373.

Поступила 31.03.2010

УДК 666.9

М. И. Кузьменков, профессор (БГТУ); А. А. Мечай, зав. кафедрой (БГТУ)

**КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ:
ОСНОВНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ И ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ**

В статье представлены основные этапы развития кафедры химической технологии вяжущих материалов и анализ состояния исследований по важнейшим научным направлениям. Дана характеристика основного научного направления кафедры по разработке физико-химических основ структурно-управляемого синтеза новых видов вяжущих и композиционных материалов строительного, технического и медицинского назначения. Приведены данные, характеризующие результаты работы кафедры по наиболее важным показателям.

In article are presented the main stages of the development of the department of chemical technology of binding materials and analysis of a condition of the researches on the most important scientific directions. It is described the main scientific direction of the department on development of physico-chemical bases of structured-operated syntheses of new types of binding and composition materials for building, technical and medical using. The data, describing results of the working of the department on the major factors are resulted.

Введение. Кафедра химической технологии вяжущих материалов основана в 1976 г. Однако начало ее существования приходится на 1930-е гг., когда в составе Минского химико-технологического института, а затем Белорусского политехнического института была начата подготовка инженеров-технологов для развивавшейся промышленности строительных материалов. Таким образом, кафедра была в числе немногих, положивших начало химико-технологическому образованию в Беларуси. Особенно интенсивно развивалась кафедра в послевоенные годы, когда для восстановления разрушенного народного хозяйства потребовалось большое количество инженеров-силикатчиков. По этой причине специальность «Технология силикатов», как в те времена она называлась, была отнесена к числу остродефицитных.

Основная часть. Наиболее плодотворным в деятельности кафедры стал период, начавшийся в 1976 г. после перевода ее в состав БТИ им. С. М. Кирова. Этому способствовало тесное творческое взаимодействие с другими кафедрами химического профиля, в результате которого существенно повысилась общехимическая подготовка инженеров-химиков-технологов для промышленности по производству вяжущих веществ и строительных материалов на их основе.

Большой вклад в организацию и становление кафедры в составе БГТУ внесли ее первый заведующий (1976–1978 гг.) профессор, доктор технических наук Воробьев Николай Иванович и доцент, кандидат технических наук Мазуренко Виктор Давыдович. После перевода кафедры начались исследования в направлении интенсификации технологических процессов производства вяжущих материалов. В частности, были выполнены исследования по ускорению процесса обжига портландцементного клинкера за

счет введения фторсодержащей модифицирующей добавки – шлама станции нейтрализации Гомельского химзавода.

Дальнейшее становление учебного процесса и научных разработок на кафедре было продолжено в период заведования ею профессором, доктором химических наук Ягловым Валерием Николаевичем (1978–1985 гг.). В это время на кафедре были проведены исследования по термодинамике дегидратации дигидрата сульфата кальция (аспирант Л. Г. Петрушенко), синтезу и изучению новых фосфатных клеев и цементов (аспиранты Т. А. Жарская и А. Б. Бутылин), получению портландцементов на базе зол бурых углей БССР (аспирант Г. А. Бурак).

С 1985 по 2008 гг. кафедрой заведовал заслуженный деятель науки Республики Беларусь, профессор, доктор технических наук Кузьменков Михаил Иванович. В этот период было сформулировано научное направление кафедры по разработке физико-химических основ структурно-управляемого синтеза новых видов вяжущих и композиционных материалов строительного, технического и медицинского назначения, продолжена подготовка специалистов высшей квалификации, проведено совершенствование учебного процесса в соответствии с требованиями, сформировавшимися в химико-технологическом образовании. В курсовом и дипломном проектировании достигнута преемственность знаний, получаемых по специальным дисциплинам («Химическая технология вяжущих веществ», «Оборудование и основы проектирования», «Тепловые процессы в технологии силикатных материалов», «Теплотехнические установки и агрегаты предприятий вяжущих веществ и строительных материалов на их основе», «Технология вяжущих материалов и изделий на их основе»). Указан-

ная идеология была заложена в новые программы по этим курсам, в разработке которых принимали участие профессор М. И. Кузьменков, доцент С. В. Плышевский, доцент Т. С. Куницкая, доцент А. А. Мечай. Коренным образом модернизирован курс «Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», существенно расширен в нем раздел, касающийся химии основных стадий технологии силикатных материалов (доцент А. А. Сакович).

Важным достижением в работе кафедры является органичное сочетание учебного процесса с научными исследованиями. На четвертом и пятом курсах студенты по линии учебно-исследовательской работы студентов и дипломного проектирования выполняют научные работы, которые являются составной частью научных исследований кафедры. Многие поисковые исследования студентов становятся в дальнейшем темами кандидатских диссертаций, над которыми успешно работают лучшие выпускники.

Ряд выполненных студентами научных работок защищены авторскими свидетельствами и патентами. Высокое качество студенческих научных исследований отмечалось грамотами и премиями на республиканских и международных конкурсах студенческих научно-исследовательских работ.

В этот период на кафедре продолжались исследования по традиционной тематике, связанной с синтезом и изучением фосфатных вяжущих и композитов на их основе. Были разработаны токопроводящие вяжущие композиции для новых областей техники и высокотемпературные клеи-герметики, выполнен комплекс исследований по разработке огнеупорных бетонов на жидкостекольных и фосфатных связках, которые успешно внедрены в производство на цементных заводах для футеровки вращающихся печей. Экономическая эффективность от реализации данной разработки составила 18 млн. руб. в ценах 1991 г. (аспирант О. П. Усова).

С начала 1990-х гг. на кафедре выполняются многоплановые исследования по разработке составов и технологии получения быстротвердеющих цемента (аспирант А. А. Сакович), а также высокоактивных белитовых цемента, полученных по малоэнергоёмкой технологии (аспирант А. А. Мечай). Применение их в промышленности сборного железобетона позволяет исключить дорогостоящую технологическую операцию – пропаривание.

Кафедра принимала активное участие в выполнении ряда проектов в рамках Республиканской научно-технической программы «Алмазы». Завершены исследования по разработке состава и технологии изготовления контейнеров для синтеза алмазов и связок для абразивного инструмента.

С 1993 г. под руководством профессора М. И. Кузьменкова на кафедре ведутся исследования по получению зубных цемента и других стоматологических материалов различного назначения. Разработаны стоматологический цемент на фосфатной основе «Мигрофас», пломбировочный полиалкенатный цемент «Аквадент», стеклоиономерные цементы «Эндосил» и «Аквасил» (рис. 1), предназначенные для пломбирования корневых каналов. Производство указанных стоматологических цементов организовано в ОАО «ГИАП» (г. Гродно) в соответствии с регистрационными удостоверениями Минздрава Республики Беларусь, что позволило удовлетворить потребность РБ в них примерно на 30%.



Рис. 1. Разработанные на кафедре стоматологические цементы различного назначения

Разработан стоматологический материал «Супергипс-С», предназначенный для изготовления вспомогательных и разборных моделей при производстве металлокерамических и металлоакриловых протезов, для изготовления рабочих моделей при протезировании бюгельными и съёмными протезами с металлическим базисом (аспирант И. А. Богданович).

Стоимость созданных материалов на 40–70% ниже стоимости импортных аналогов.

Исследования в области стоматологических материалов нового поколения продолжаются. Разработан состав и технология изготовления облицовочного стеклокристаллического материала «Мигростек» (кандидат технических наук Н. М. Шалухо).

В начале 2000-х гг. на кафедре осваиваются новые направления научных исследований.

Разработана технология производства гексафторсиликата магния и пропиточного состава (флюата) «Сифтом» на его основе для поверхностной и объёмной обработки бетонных и же-

лезобетонных изделий (аспирант О. Е. Хотянович). Пропиточный состав «Сифтом» успешно прошел тестирование в аккредитованной лаборатории Института дорожных исследований (г. Минск) и в НИИЖелезобетона (г. Москва). На ОАО «Гомельский химический завод» освоено его промышленное производство. Продукт успешно применен для антикоррозионной защиты элементов мостовых конструкций рек Республики Беларусь и взлетно-посадочной полосы в аэропорту Минск-2. Систематические обследования опытных участков показали, что за время эксплуатации разрушения и повреждения, связанные с воздействием неблагоприятных факторов окружающей среды, отсутствуют. Партия пропиточного состава «Сифтом» в количестве 10 т использована для обработки путепроводов в г. Москве.

На кафедре разработана и внедрена в ОАО «Домановский ПТК» технология получения девятиводного метасиликата натрия, что позволило Оршанскому льнокомбинату отказаться от его импортных поставок. На этом же предприятии, с участием словацкой фирмы «Lukgo», осваивается новая технология гидратированного силикатного порошка мощностью 1650 т.

Совместно с РУП «БелНИИС» разработаны состав и технология расширяющего сульфаталюминатного модификатора (РСАМ) для строительных материалов (рис. 2). Модификатор производится на Петриковском керамзитовом заводе ОАО «Гомельский ДСК» и используется для получения сухих строительных смесей ремонтного назначения, безусадочных и напрягающих бетонов и высокопрочных ячеистых бетонов пониженной плотности. Производство сухих смесей освоено в ЗАО «Парад» (г. Минск). Проведены успешные промышленные испытания модификатора в производстве ячеистого бетона в ОАО «Минский КСИ». С применением РСАМ производилось монолитное бетонирование при строительстве таких крупных объектов, как ТЦ «Столица», «Минск-Арена» и др.



Рис. 2. Производство РСАМ
во вращающихся печах

В последние годы под руководством профессора М. И. Кузьменкова разработана и с участием ГП «Минский НИИСМ» осваивается в ОАО «Доломит» (г. Витебск) технология комплексной переработки доломита на магнезиальное вяжущее (аспирант Е. В. Марчик), сульфат магния (для получения пенобетона и композиционных строительных материалов), доломитовую известь (для получения автоклавных материалов), синтетический гипс (для получения строительного и высокопрочного гипсового вяжущего), легкую и жженую магнезию. Кроме того, разработана технология получения высокообжигового композиционного гипсового вяжущего из фосфогипса для сухих строительных смесей повышенной прочности и водостойкости (ассистент М. В. Новик).

Вышеприведенные исследования выполнялись в рамках Государственных научно-технических программ «Химические технологии и производства», «Лечебно-диагностические технологии», «Управление лесами и рациональное лесопользование», «Леса Беларуси», «Ресурсосбережение», «Стоматология», «Химия в строительстве» и др., а также в рамках госбюджетной тематики и хозяйственных договоров с предприятиями и организациями страны.

С 2009 г. кафедрой заведует кандидат технических наук Мечай Александр Анатольевич, в сфере научных интересов которого находятся получение модифицирующих добавок для строительных материалов, высокопрочного ячеистого бетона автоклавного твердения, сухих строительных смесей и бетонов с компенсированной усадкой и самоупрочнением, высокообжиговых гипсовых вяжущих из фосфогипса.

Хорошие теоретические и практические знания, получаемые на кафедре, дают возможность выпускникам успешно трудиться на промышленных предприятиях, в научно-исследовательских и проектных организациях.

Ряд выпускников в настоящее время занимают руководящие должности: Дейкало Александр Иванович – зам. ген. директора ОАО «Оршастройматериалы»; Джозеф Одигуре – профессор Федерального технологического университета (г. Минна, Нигерия); Рафеенкова Людмила Владимировна – начальник управления промышленности строительных материалов и конструкций Министерства архитектуры и строительства; Мищенко Олег Сергеевич – директор ОАО «Радощковичский керамический завод»; Меленько Вадим Сергеевич – главный инженер ОАО «Белгипс» (г. Минск); Рубец Александр Григорьевич – главный инженер ОАО «Гродненский стеклозавод»; Сухоренко Степан Николаевич – посол в Республике Армения; Василюк Светлана Павловна –

главный технолог ОАО «Минский комбинат силикатных изделий».

Кафедра поддерживает тесные творческие связи с рядом промышленных предприятий, научных учреждений Беларуси, стран СНГ и дальнего зарубежья:

- УП «Минский НИИСМ»;
- РУП «БелНИИС»;
- ОАО «Минский комбинат силикатных изделий»;
- ОАО «Гомельский химический завод»;
- ОАО «Красносельскстройматериалы»;
- УО «Белорусский государственный медицинский университет»;
- ОАО «Гродненский институт азотной промышленности» (ГИАП);
- ОАО «Доломит»;
- Национальный технический университет Украины (КПИ);
- Санкт-Петербургский технологический университет;
- Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева;
- Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова;
- Южно-Российский технический университет;
- Львовская политехника;
- Белостокский технический университет;
- Брестский государственный технический университет.

По результатам выполненных исследований на кафедре изданы монографии «Химия и химическая технология метафосфатов» (авторы М. И. Кузьменков и др.), «Физико-химические основы использования алунитов» (авторы Т. С. Куницкая, А. Б. Ахмедов, Ф. Л. Глекель). Опубликовано в зарубежных и отечественных

журналах более 250 статей, получено более 130 авторских свидетельств и патентов на изобретения. С грифом Министерства образования на кафедре изданы следующие учебники и учебные пособия: «Общая технология силикатов» (Т. С. Куницкая и др.), «Вязущие вещества и технология производства изделий на их основе» (М. И. Кузьменков, Т. С. Куницкая), «Тепловые процессы в технологии силикатных материалов» (С. В. Плышевский, М. И. Кузьменков), «Теплотехнические расчеты в технологии вяжущих веществ» (А. А. Мечай, С. В. Плышевский), «Химическая технология вяжущих веществ» (М. И. Кузьменков, О. Е. Хотянович).

Заключение. Кафедра благодаря своей плодотворной деятельности получила широкую известность в Беларуси и за рубежом, постоянно участвует в организации и проведении международных научно-технических конференций. Результаты исследований кафедры докладывались более чем на 300 республиканских и международных конференциях.

За период своего функционирования кафедра выпустила свыше 700 специалистов, в числе которых около 50 иностранных граждан. Аспирантуру при кафедре за последние 20 лет успешно закончили 8 человек, в том числе двое иностранных граждан.

В настоящее время кафедра в рамках специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» ведет подготовку инженеров-химиков-технологов по трем специализациям: «Химическая технология вяжущих материалов», «Технология строительных материалов на основе вяжущих веществ», «Технология неорганических полимерных связующих и композиционных материалов».

Поступила 31.03.2010

УДК 06.01(091)

Э. И. Левданский, профессор (БГТУ); П. Е. Вайтехович, доцент (БГТУ)

КАФЕДРА МАШИН И АППАРАТОВ ХИМИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

В статье освящено становление и развитие кафедры «Машины и аппараты химических и силикатных производств», охарактеризованы основные научные достижения коллектива кафедры и результаты ее работы в сфере образования и подготовки высококвалифицированных специалистов.

In article the history of formation and chair development "Machines and devices of chemical and silicate manufactures" is declared. The basic scientific achievements of collective of chair and results of its work in sphere of a science and preparation of highly skilled experts.

Введение. Если в этом году мы отмечаем восьмидесятилетний юбилей университета, то возраст кафедры «Машины и аппараты химических и силикатных производств» несколько скромнее и составляет сорок четыре года. Создание и начало становления кафедры приходится на 60-е гг. прошлого века, когда в Беларуси началось строительство крупных химических предприятий по переработке нефти, производству минеральных удобрений, химических волокон, полимеров, красок, лаков и т. д. Естественно, обеспечить новые предприятия большим количеством инженеров-механиков химического профиля за счет приглашения их из других республик Союза было практически невозможно, да и экономически невыгодно. Поэтому по решению правительства республики в 1963 г. в БТИ им. С. М. Кирова была открыта специальность «Машины и аппараты химических производств».

Основная часть. Открытие кафедры «Машины и аппараты химических производств» состоялось в 1966 г. и на должность заведующего был приглашен кандидат технических наук, доцент И. М. Плехов (ныне доктор технических наук, профессор), который руководил кафедрой в течение 30 лет. Немного позже на кафедру был приглашен в качестве доцента кандидат технических наук И. И. Бортников, а в качестве ассистентов с других организаций – В. А. Тан и Л. В. Новосельская.

Бурное развитие промышленности строительных материалов в республике увеличило спрос на инженеров-механиков. Поэтому в 1978 г. на базе кафедры началась подготовка специалистов по специальности «Механическое оборудование предприятий строительных материалов, изделий и конструкций» с набором 50 человек. В 1980 г. кафедра осуществляла прием студентов на заочную форму обучения, причем по обеим специальностям. К этому времени общий прием студентов, обучающихся на кафедре, составил на очную форму обучения 125 человек, на заочную –

50 человек. Кафедра по количеству выпускаемых специалистов стала одной из крупнейших в вузе. Так как подготовка велась по двум специальностям, то название кафедры было несколько уточнено – «Машины и аппараты химических и силикатных производств». Выпуск большого количества высококвалифицированных специалистов потребовал увеличить штат преподавателей до 14 человек, основная часть которых закончила аспирантуру кафедры.

Работа по созданию учебных лабораторий осложнилась тем, что имевшиеся лаборатории по аналогичным специальностям в других вузах СССР нельзя было взять за образец, а необходимое лабораторное оборудование в стране не выпускалось. В связи с этим его разработка и изготовление осуществлялось силами кафедры. Для этого была создана механическая мастерская, в которой имелись необходимые станки и все виды сварки, что позволило проектировать и собирать на кафедре как учебные лабораторные установки, так и опытные образцы новых машин и аппаратов.

За 44 года работы кафедрой подготовлено 2170 инженеров-механиков, в том числе 1555 человек по специальности «Машины и аппараты химических производств» и 615 человек по специальности «Механическое оборудование строительных материалов, изделий и конструкций», более 100 выпускников получили дипломы с отличием.

Следует отметить, что наши выпускники имеют широкий профиль подготовки, это позволяет им работать во многих отраслях: на предприятиях химической, нефтехимической, пищевой, фармацевтической, электронной, машиностроительной промышленности, а также на предприятиях строительных материалов, в монтажных и специализированных ремонтных организациях. Многие выпускники кафедры работают в научно-исследовательских и учебных институтах, конструкторских бюро, техникумах. Такие из них, как Е. В. Перминов, М. В. Самойлов, А. Э. Левданский, В. А. Мар-

ков, П. Е. Вайтехович возглавляют кафедры университетов, а А. М. Пелеш и В. В. Карпенко — научно-исследовательские и проектные институты, другие зарекомендовали себя крупными специалистами и организаторами производства и в настоящее время возглавляют известные предприятия.

Необходимо отметить большую заслугу бывшего заведующего кафедрой И. М. Плехова, который организовал работу так, что учебный процесс на кафедре был неразрывно связан с научными исследованиями, проводившимися с целью решения актуальных проблем многих предприятий страны. Большинство разработок кафедры внедрялось в производство, что весьма положительно сказывалось на подготовке высококвалифицированных научно-педагогических кадров. Кафедра как в научном, так и в учебном плане весьма плодотворно сотрудничала со многими предприятиями и научно-исследовательскими институтами, такими как Светлогорский завод искусственного волокна, Гродненское ПО «Азот», Гомельский химзавод, Полоцкое ПО «Полимир», Могилевское и Гродненское ПО «Химволокно», Казанское ПО «Оргсинтез», Харьковский «Украингаз», Центральное конструкторское бюро нефтеаппаратуры (г. Подольск), Московский «НИИхиммаш», «Институт медико-биологических проблем» и т. д. Сотрудничество с производственными организациями позволяло поддерживать на высоком уровне учебную и научно-исследовательскую работу. Внедрение многих разработок на соответствующих предприятиях страны свидетельствует об актуальности научных проблем, решаемых на кафедре.

К крупным разработкам кафедры следует отнести следующие:

1. Разработка сепарационных устройств для очистки парогазовых потоков от капельной влаги. На новые конструкции сепарационных устройств получено 15 авторских свидетельств на изобретения. Разработанные сепарационные устройства внедрены на выпарных аппаратах Светлогорского завода искусственного волокна, на 24 технологических линиях Гродненского ПО «Азот», пяти установках Гродненского ПО «Химволокно», Гомельском химзаводе. Аналогичные внедрения осуществлены и на других родственных предприятиях.

2. Разработка контактных прямоточнотробоцентрических тарелок массообменных аппаратов. На данные конструкции получено 16 авторских свидетельств на изобретения. Применение данных конструкций контактных устройств позволяет увеличивать во много раз производительность существующих массообменных аппаратов. Данная разработка внедрена

на Гродненском ПО «Азот» в производстве капролактама и на других родственных предприятиях СССР.

3. Разработка комплекса аппаратов для очистки природного газа перед его транспортировкой. С 1978 г. эти аппараты изготавливаются серийно и применяются на всех новых установках в газовой промышленности стран бывшего СССР.

4. Создание комплекса малогабаритных аппаратов для очистки атмосферы замкнутого пространства от диоксида углерода. Работа связана с освоением космоса и прошла успешные испытания в институте медико-биологических проблем.

5. Разработка газо-центробежных разделителей суспензий. На данные конструкции получено 24 авторских свидетельства. Новые конструкции аппаратов предназначены для замены сложных и дорогостоящих центрифуг на более простые и надежные аппараты, которые уже внедрены на Новополоцком ПО «Полимир» и аналогичных предприятиях г. Казани, Нижнего Тагила, Гурьева, Кемерово.

Всего сотрудниками кафедры разработано на уровне изобретений около 270 новых конструкций машин и аппаратов, а профессору И. М. Плехову присвоено звание «Заслуженный изобретатель БССР». За действующие модели роторного сепаратора и массообменного аппарата присуждались золотые, серебряные и бронзовые медали ВДНХ СССР. По результатам научных исследований и внедрений кафедры неоднократно занимала первые места среди кафедр института.

Однако в 1990-е гг. с распадом СССР наметился спад в работе кафедры, нарушилась связь с предприятиями, снизилось финансирование по договорным работам, а прием студентов по обеим специальностям уменьшился до 35 человек. Естественно, резко сократился и состав сотрудников кафедры. Несмотря на возникшие трудности, кафедра продолжала работать по различным направлениям, среди которых появились новые, связанные с обеспечением Республики Беларусь отечественными агрегатами для переработки сельскохозяйственной продукции. За 1990-е гг. созданы новые высокоэффективные агрегаты для переработки зерна с целью получения всех видов крупы. Особенностью этих агрегатов является то, что при высоком качестве продукции удельный расход энергии в 3 раза ниже, чем на аналогичных украинских и российских машинах. Десятки этих агрегатов внедрены на сельскохозяйственных предприятиях республики.

Разработаны и успешно прошли промышленные испытания агрегаты для послеуборочной

очистки зерна. Новые агрегаты обеспечивают производительность, в зависимости от вида зерна, 10–20 т/ч. На них получены 2 патента. Особенно высокую эффективность показывают новые агрегаты при очистке рапса, где степень очистки за один проход превышает 99%, при полном отсутствии потерь с ворохом. По мнению специалистов сельского хозяйства, данный агрегат является лучшим среди известной зерноочистительной техники. Десятки новых зерноочистительных агрегатов работают на сельскохозяйственных предприятиях республики.

Новым научным направлением кафедры является «Измельчение твердых материалов». Руководителями данного научного направления являются профессор Э. И. Левданский и доцент П. Е. Вайтехович. Здесь также имеются определенные успехи. На новые конструкции мельниц получено 12 патентов, и некоторые из них успешно прошли испытания и внедрены в производство. Так, ударно-центробежные мельницы внедрены на шести предприятиях. В сравнении с молотковыми мельницами качество измельчения на них значительно выше, а удельный расход энергии уменьшился на 30%. Большого экономического эффекта можно достигнуть при использовании ударно-центробежных мельниц для переработки сальвинитовой руды в калийные удобрения.

Большое внимание на кафедре уделяется разработке компактных высокоэффективных агрегатов для тонкодисперсного измельчения и механической активации материалов. Часть научных исследований направлена на разработку суперкавитационных диспергаторов, которые успешно используются для разрушения агломератов алюминиевой пудры в производстве газосиликатных изделий. Хорошие результаты получены при диспергировании различных материалов в высокоскоростных планетарных мельницах. При экспериментальном исследовании диспергирования изучен процесс механической активации, в частности, вяжущих материалов. Показано значительное повышение их химической активности в результате механической обработки. Разработан компактный

механический активатор на основе дисмембратора, который успешно прошел промышленные испытания.

Наряду с экспериментальными исследованиями проведен целый комплекс работ по изучению кинематических и динамических характеристик высокоскоростных диспергаторов. Разработаны методики и алгоритмы их расчета.

Результаты научной работы кафедры широко отображены в многочисленных научных статьях, а также в трех монографиях: А. Э. Левданский, Э. И. Левданский «Высокоэффективные проточные процессы и аппараты», П. Е. Вайтехович «Интенсификация и моделирование процессов диспергирования в поле инерционных сил», В. Н. Павлечко «Модели массообменных процессов в ректификационных аппаратах».

Основательные научно-методические разработки имеет кафедра и в направлении совершенствования учебного процесса. Заведующим кафедрой П. Е. Вайтеховичем в соавторстве с профессором В. А. Марковым, выпускником кафедры, издано учебное пособие «Працеси і апарати хімічної технології. Ч. 1» и учебное пособие «Асновы інженерної творчості». Авторский коллектив в составе П. Е. Вайтеховича, В. Н. Павлечко, А. А. Гарабажиу подготовил к изданию атлас конструкций «Машины и оборудование предприятий строительных материалов».

Заключение. В последние годы произошло значительное омоложение профессорско-преподавательского коллектива кафедры. Средний возраст большей части преподавателей не превышает тридцати лет. Причем все они являются выпускниками кафедры, закончили аспирантуру и защитили кандидатские диссертации. Кафедра машин и аппаратов химических и силикатных производств является поставщиком преподавательских кадров для других кафедр инженерного профиля.

В целом, молодой творческий коллектив бережно чтит традиции, заложенные старшим поколением, полон сил и энергии, чтобы укрепить авторитет кафедры и преумножить ее успехи.

Поступила 31.03.2010

УДК 66.011(091)

С. К. Протасов, доцент (БГТУ)

**ОРГАНИЗАТОРУ КАФЕДРЫ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ
ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Статья посвящена основателю научно-педагогической школы по химико-технической инженерии в Республике Беларусь, Заслуженному деятелю науки, Лауреату Государственной премии БССР, профессору, доктору технических наук Александру Ивановичу Ершову. В статье рассказывается о становлении кафедры, пути ее формирования, создании учебных и научных лабораторий кафедры «Процессы и аппараты химических производств». Кратко освещены результаты, достигнутые за время работы А. И. Ершова на посту заведующего кафедрой ПиАХП в течение 30 лет.

The article is devoted to the founder of scientific-educational school of chemical and technical engineering in the Republic of Belarus, Honoured Science, State Prize of the BSSR, Professor, Doctor of Technical Sciences Aleksandr Ivanovich Yershov. The article tells about the formation of the faculty chair in the way of its formation and the establishment of academic and research laboratories at the Department of "Processes and equipment of chemical plants". Briefly on the results achieved during the work A. I. Ershov the post head of the department PEChP for 30 years.

Александру Ивановичу Ершову, основателю научно-педагогической школы по химико-технической инженерии в Республике Беларусь, Лауреату Государственной премии БССР по науке и технике, заслуженному деятелю науки, доктору технических наук, профессору 15 декабря 2010 г. исполняется 80 лет.

Родился А. И. Ершов в семье сельского учителя в д. Панкратово Чухломского р-на Костромской обл. В школу пошел в 1938 г. в с. Ильинское. Во время Великой Отечественной войны продолжал учиться и выполнять посильную работу по домашнему хозяйству, поскольку отец ушел на фронт. Рос Александр Иванович в многодетной семье и с детства был приучен к труду и самостоятельности.

В 1948 г. после окончания Судайской средней школы поступил учиться в Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, который окончил с отличием в 1953 г. Во время учебы занимался научной работой у ведущих преподавателей, что затем и предопределило его дальнейшую трудовую деятельность.

После окончания Ленинградского технологического института им. Ленсовета по специальности «Машины и оборудование химических производств» А. И. Ершов был направлен по распределению на работу в отдел конструкторского бюро п/я 32 в Ленинграде в качестве инженера, а затем старшего инженера.

В сентябре 1957 г. А. И. Ершов поступает в аспирантуру ЛТИ им. Ленсовета на кафедру «Оборудование заводов химической промышленности». За время учебы в аспирантуре под руководством известного советского ученого доктора технических наук, профессора Н. А. Козулина подготовил кандидатскую диссертацию, которую защитил в 1960 г.

Ему была присуждена ученая степень кандидата технических наук.

Молодого высококвалифицированного специалиста пригласили на кафедру «Оборудование заводов химической промышленности» ЛТИ в качестве научного сотрудника кафедры, а затем ассистента. Во время работы на кафедре А. И. Ершов проявил себя как энергичный, грамотный преподаватель, поэтому в 1963 г. был направлен на год в качестве преподавателя-консультанта в Ханойский политехнический институт (ДРВ). За отличную работу в деле повышения уровня преподавания вьетнамских товарищей был награжден правительством Демократической Республики Вьетнам медалью «Дружба» и почетным значком Хо Ши Мина.

В эти же годы в г. Минске на базе Белорусского лесотехнического института был организован Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова, который начал готовить инженерные кадры для молодой развивающейся химической промышленности. В БССР в то время специалистов по химико-технологической инженерии не было, поэтому ректорат БТИ им. С. М. Кирова пригласил на преподавательскую работу из ЛТИ им. Ленсовета кандидата технических наук А. И. Ершова с целью организации кафедры «Процессы и аппараты химических производств».

В 1965 г. А. И. Ершов был избран по конкурсу заведующим кафедрой «Процессы и аппараты химических производств» и начал работу по формированию преподавательского, учебно-вспомогательного и научного состава кафедры.

Благодаря большому трудолюбию и хорошим организаторским способностям задача формирования профессорско-преподаватель-

ского состава была решена за счет приглашения на работу кандидатов технических наук по процессам и аппаратам химической технологии из ведущих вузов СССР, а также за счет собственных выпускников БТИ им. С. М. Кирова.

С самого начала своей работы в качестве заведующего кафедрой была начата подготовка собственных научно-педагогических кадров через аспирантуру и по линии соискательства.

К концу 1980-х гг. на кафедре ПиАХП была сформирована самостоятельная научно-педагогическая школа по химико-технической инженерии со следующими основными направлениями деятельности:

- подготовка научно-педагогических и исследовательских кадров по химико-технической инженерии, а также кадров по химической технологии и технике для химической промышленности и смежных с ней отраслей производств;

- научное обоснование гидродинамических способов интенсификации технологических процессов и явлений переноса при взаимодействии фаз в гомогенных и гетерогенных средах;

- создание эффективных и энергоэкономичных аппаратов для проведения процессов абсорбции, выпаривания, ректификации, сепарации, экстракции с разработкой инженерных методов их расчета.

Кроме кадрового вопроса, А. И. Ершов осуществлял работу по созданию лабораторной базы. Были приняты на работу опытные инженеры, лаборанты и квалифицированные рабочие. Совместными усилиями преподавателей, инженеров, лаборантов и рабочих были спроектированы, изготовлены и смонтированы учебные и научно-исследовательские установки.

К концу 1980-х гг. в основном завершилось формирование учебных лабораторий по гидромеханическому, тепловому и диффузионным процессам, оснащенных действующими модельными установками отечественного и зарубежного производства, которые позволяют соблюдать условия масштабного перехода и при экономных расходах реактивов и энергии фиксировать нужные параметры, адекватные реальным производственным условиям.

Одновременно А. И. Ершов развивал научно-исследовательскую работу на кафедре. В 1967 г. была создана отраслевая научно-исследовательская лаборатория по химической технике с централизованным финансированием научно-исследовательских работ Управлением химической промышленности. Проведены исследования процесса выпаривания и дегазации раствора осадительной ванны с добавками поверхностно-активных веществ и предложены оригинальные технические решения по модернизации выпарных установок, что позволило

Светлогорскому заводу искусственного волокна получить экономический эффект свыше 2 млн. руб. (в ценах 1970 г.).

Стараниями А. И. Ершова в 1971 г. на кафедре была открыта союзная отраслевая научно-исследовательская лаборатория «Интенсификация процессов взаимодействия газо(паро)-жидкостных систем», в рамках которой проводились комплексные исследования закономерностей гидродинамики и явлений тепломассопереноса при взаимодействии газо(паро)-жидкостных систем в скоростных потоках. Результаты исследований позволили обосновать перспективность гидродинамических способов интенсификации процессов абсорбции, выпаривания, ректификации, экстракции, сепарации и др., а также создать новые аппараты различного назначения.

Все вышеперечисленные разработки выполнены на уровне изобретений и доведены до технических решений и внедрения в производства азотных удобрений, химических волокон, нефте-газовой промышленности и др. Экономический эффект от внедрения составил в 1975–1980 гг. $\approx 4,5$ млн. руб., а в 1980–1990 гг. ≈ 3 млн. руб. (в ценах на тот период). Кроме того, внедрение разработок способствовало своевременному выводу на проектные мощности и выше второго, третьего и четвертого производств карбамида, первого и второго производств капролактама на Гродненском ПО «Азот», что позволило отказаться от строительства третьей очереди производства капролактама.

За разработку контактно-сепарационных устройств и их широкое внедрение в промышленность профессору А. И. Ершову в 1976 г. присуждена государственная премия БССР по науке и технике. Образцы разработок демонстрировались на Выставке достижений народного хозяйства СССР, международных выставках и отмечены одной золотой, двумя серебряными и четырьмя бронзовыми медалями.

В 1975 г. А. И. Ершов подготовил диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук на тему «Разработка, исследование и применение элементарных ступеней контакта с взаимодействием фаз в закрученном потоке», которую успешно защитил в ЛТИ им. Ленсовета. В начале 1977 г. ему присвоено звание профессора.

За плодотворную учебную, учебно-методическую и научно-исследовательскую деятельность профессору А. И. Ершову в 1995 г. присвоено почетное звание заслуженного деятеля науки Республики Беларусь. Кроме этого, он награжден медалью «За доблестный труд», четырьмя знаками победителя соцсоревнования, Почетной грамотой Верховного Совета БССР.

За время работы в БГТУ (ранее БТИ им. С. М. Кирова) профессор Ершов А. И. подготовил 20 кандидатов технических наук, один из которых защитил докторскую диссертацию.

Автор 230 печатных трудов, включая научные статьи, доклады, учебно-методические пособия, и 73 авторских свидетельств, трех иностранных патентов и четырех патентов Республики Беларусь.

В 1995 г. передал руководство кафедрой ПиАХП своему ученику, избранному на эту должность по конкурсу.

В настоящее время Александр Иванович продолжает научно-педагогическую работу в качестве профессора кафедры. Работает в составе совета факультета и совета по защите докторских и кандидатских диссертаций в БГТУ.

Благодарные ученики и коллеги сердечно поздравляют Александра Ивановича с юбилеем и желают хорошего здоровья, оптимизма и новых творческих успехов в деле подготовки квалифицированных кадров Республики Беларусь.

Поступила 31.03.2010

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 541.138:669.691

И. М. Жарский, профессор (БГТУ); С. Е. Орехова, доцент (БГТУ); И. И. Курило, доцент (БГТУ)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

В Республике Беларусь отсутствуют производства по утилизации и регенерации отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК), которые используются на ряде предприятий, производящих серную кислоту. Высокая стоимость и экологическая опасность основных компонентов ОВК обуславливают необходимость разработки высокоэффективных технологий их переработки. С использованием ряда электрохимических методов изучены термодинамические и кинетические характеристики окислительно-восстановительных процессов, протекающих в кислых электролитах, содержащих соединения ванадия в различных степенях окисления. Установлена целесообразность использования электрохимического метода для разработки технологии утилизации и регенерации ОВК.

In the Republic of Belarus regeneration and recycling of the worked-out vanadic catalysts (WVC), used in the production of sulfuric acid at a number of enterprises is not made. High cost and ecological danger of their basic components cause the necessity of the development of highly effective technologies of their processing. Using a number of electrochemical techniques studied the thermodynamic and kinetic characteristics of oxidation-reduction processes in acidic electrolyte containing vanadium compounds in different oxidation states are studied. The data obtained showed the feasibility of using electrochemical method in the development of technology of regeneration and recycling of the WVC.

Введение. В настоящее время мировое потребление ванадия достигает около 50 тыс. т в год. До 90% общего потребления ванадия приходится на металлургию. Соединения ванадия, обладающие ценными каталитическими, люминесцентными, полупроводниковыми и другими свойствами, находят все большее применение в радиоэлектронной, лакокрасочной, текстильной, керамической, а также химической промышленности, в частности, при производстве катализаторов для синтеза H_2SO_4 . Хотя запасы ванадия в мире достаточно высоки – 4,26 млн. т, он относится к редким металлам. Это объясняется отсутствием рудных месторождений, содержащих более 1–2% ванадия и обеспечивающих рентабельность его добычи.

Из-за отсутствия в Республике Беларусь ванадийсодержащих руд приоритетное значение приобретает использование вторичных ресурсов. Среди источников вторичного ванадиевого сырья важное место занимают твердые отходы

сжигания мазутов на энергетических установках ТЭС, а также отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) сернокислотного производства. Содержание V_2O_5 в отходах ТЭС в среднем составляет 5–15%, а в отработанных катализаторах 5–10% [1]. Затраты на переработку ОВК и выделение содержащихся в них ванадийсодержащих компонентов в 2–3 раза меньше, чем затраты на их добычу, обогащение минерального сырья и его последующую переработку.

Разработка и внедрение высокоэффективной комплексной технологии утилизации и переработки ОВК позволит предусмотреть рециркуляцию всех основных составляющих, а также решить экологические проблемы, связанные с опасностью вторичного загрязнения окружающей среды ванадийсодержащими веществами при долгосрочном хранении дезактивированных катализаторов перед их вывозом на переработку за рубеж.

Целью работы является исследование процессов выделения V_2O_5 из ОВК сернокислот-

ного производства типа сульфованадата на силикагеле, которые используются на ОАО «Гродно Азот».

Основная часть. Поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом с использованием потенциостата марки ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 и двухкоординатным графопостроителем ПДА-1. Потенциостатические поляризационные кривые снимали с шагом 50 мВ в анодную и катодную область. В качестве рабочих использовали платиновый, графитовый и диоксидсвинцовый электроды площадью 1,0 см². Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода. Температуру поддерживали с использованием термостата марки U2^C с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Составы электролитов и условия проведения исследований приведены в тексте и подписанных рисунках.

Элементный состав ОВК, установленный на сканирующем электронном микроскопе JOL JSM-5610 LV, оснащенный системой химического анализа EDX JED-2201, показал, что содержание ванадия в ОВК в десятки раз превосходит его количество в традиционном рудном сырье – титаномagnetитовых рудах – и в пересчете на V₂O₅ составляет в среднем 7–10%. Рентгенофазовый анализ ОВК показывает, что фазовый состав ОВК представлен α -кварцем, а также сульфатами, полисульфатами и ванадатами калия, натрия, алюминия, железа, меди.

Основные компоненты ОВК существенно отличаются по своей растворимости в водных растворах. Поэтому наиболее перспективными являются гидрометаллургические методы их переработки, сущность которых состоит в обработке дезактивированной контактной массы водными растворами кислот, щелочей, солей с последующим выделением основных компонентов из растворов выщелачивания. Применение гидрометаллургических методов позволяет предотвратить образование токсичных газообразных веществ, использовать доступные рабочие растворы, организовать практически безотходный рецикл «регенерация – изготовление ВК».

Проведенные в этом направлении исследования позволили предложить схему переработки ОВК, которая включает [2]:

- стадию измельчения ОВК;
- стадию выщелачивания водой всех водорастворимых компонентов ОВК. Для оптимизации водопотребления процесс целесообразно

проводить при соотношениях твердой и жидкой фаз от 1 : 5 до 1 : 6. При этом в раствор переходит до 85% ванадийсодержащих соединений. Повышение температуры до 50°C приводит к образованию новых гидратированных в различной степени форм ванадия (V) и увеличению скорости его извлечения;

– стадию восстановительного выщелачивания. Использование восстановителей (SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, N₂H₅⁺ и др.) позволяет получать соединения V³⁺ и VO²⁺, более растворимые в водных растворах, а также полианионы смешанной валентности. Степень извлечения соединений ванадия при этом повышается в 2–3 раза;

– термогидролитическое осаждение V₂O₅ из растворов выщелачивания.

Предложенная схема позволяет извлекать до 98 мас. % V₂O₅, содержащегося в ОВК.

С целью интенсификации стадий предлагаемого способа, включающих окислительно-восстановительные процессы, были проведены электрохимические исследования модельных кислых электролитов, содержащих соединения ванадия в различных степенях окисления, а также электролитов первичного и восстановительного выщелачивания ОВК.

Для изучения кинетических параметров окислительно-восстановительных процессов, протекающих в водных ванадийсодержащих электролитах, были проведены потенциодинамические исследования модельных кислых растворов на основе соединений ванадия, а также растворов выщелачивания ОВК (рис. 1, 2).

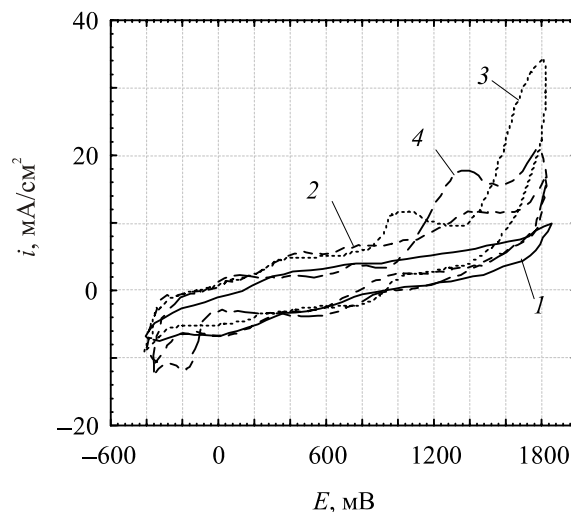


Рис. 1. Потенциодинамические i -, E -кривые для графитового электрода в модельных ванадийсодержащих электролитах.

Состав электролита, моль/дм³:

- 1 – H₂SO₄ 0,1; 2 – H₂SO₄ 0,1 + V₂O₅ 0,001;
3 – H₂SO₄ 0,1 + V₂O₅ 0,001 + H₂C₂O₄ 0,002;
4 – H₂SO₄ 0,1 + V₂O₅ 0,001 + Na₂SO₃ 0,002.

Скорость развертки потенциала 100 мВ/с

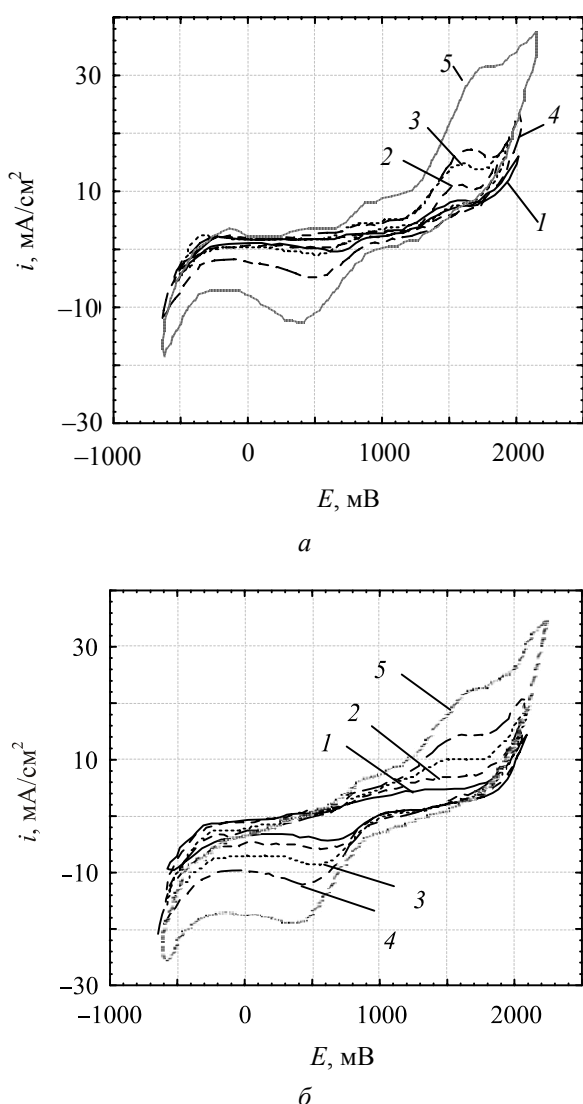
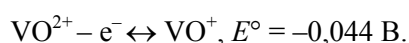
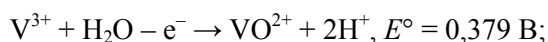
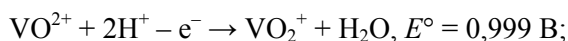


Рис. 2. Потенциодинамические i -, E -кривые для графитового электрода в электролитах первичного (а) и восстановительного выщелачивания (б).

Скорость развертки потенциала, мВ/с:
1 – 25; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200; 5 – 500

Осуществленные исследования показали, что для ванадийсодержащих электролитов пики анодного тока, наблюдаемые на анодной ветви поляризационной кривой в области потенциалов -200 – (-300) мВ, 300 – 400 мВ, 1000 – 1100 мВ и 1300 – 1400 мВ, соответствуют процессам стадийного окисления соединений ванадия (III–IV) до соединений ванадия в более высоких степенях окисления в соответствии с реакциями:



В случае использования модельных растворов, содержащих восстановители, в анодной области можно зафиксировать пики тока, соответствующие процессам окисления восстановителей.

Проведенные ранее исследования термодинамической вероятности образования и устойчивости различных валентных форм ванадия в сернокислых электролитах выщелачивания показали, что в равновесных системах на основе различных ионизированных валентных форм ванадия равновесие смещено в сторону образования соединений ванадия (IV) [3]. Поэтому при анодной поляризации графитового и платинового электродов в растворах, длительно хранившихся на воздухе, анодные пики, соответствующие процессам окисления V^{2+} и V^{3+} , постепенно сглаживаются.

Из анализа полученных анодных поляризационных кривых установлено, что наиболее оптимальным диапазоном рабочих потенциалов и плотностей тока для проведения электрохимического окисления соединений ванадия из растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов является потенциал от $1,1$ – $1,3$ В и плотность тока 2 – 10 А/дм².

Потенциостатические зависимости, полученные для графитового электрода в модельных ванадийсодержащих электролитах, были обработаны в полулогарифмических координатах, и на основании полученных данных были рассчитаны значения коэффициентов b уравнения Тафеля, приведенные в таблице.

Коэффициенты b уравнения Тафеля

Состав электролита, моль/дм ³	Плотность тока, А/дм ²	
	$i \leq 2$	$i \geq 2$
H_2SO_4 0,1	0,060	0,077
H_2SO_4 0,1 + V_2O_5 0,001	0,055	0,072
H_2SO_4 0,1 + V_2O_5 0,001 + + Na_2SO_3 0,002	0,053	0,061
H_2SO_4 0,1 + V_2O_5 0,001 + + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,002	0,048	0,057

Как видно из представленных данных, для всех случаев коэффициент b уравнения Тафеля близок к $0,059$ В. Это позволяет сделать вывод, что в процессе анодного окисления лимитирующей является электрохимическая стадия с участием одного электрона.

С целью установления лимитирующих стадий и природы факторов, тормозящих окислительно-восстановительные процессы, протекающие в электролитах выщелачивания ОВК, были проведены исследования на вращающемся дисковом электроде.

Циклические вольтамперограммы, снятые в растворе первичного выщелачивания ОВК при

различных скоростях вращения дискового электрода для скорости развертки потенциала 100 мВ/с, представлены на рис. 3.

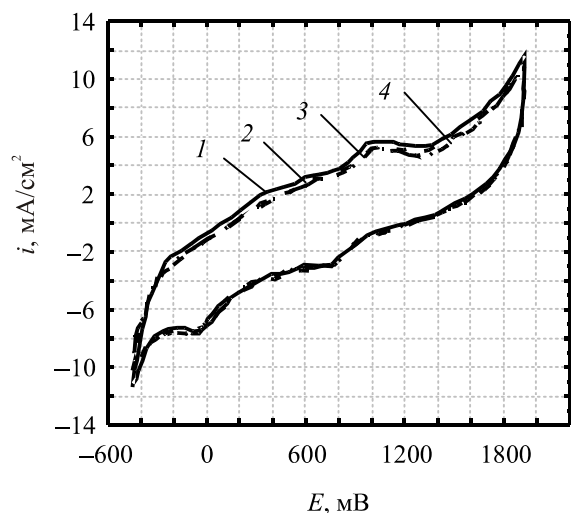


Рис. 3. Потенциодинамические i -, E -кривые в электролите первичного выщелачивания. Скорость вращения дискового электрода, об/мин: 1 – 0; 2 – 1000; 3 – 2000; 4 – 6000. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с

Как следует из рисунка, для всех исследуемых электролитов увеличение скорости вращения дискового электрода не оказывает существенного влияния на вид поляризационных кривых. Такой эффект может служить доказательством того, что лимитирующей стадией окислительно-восстановительных процессов является электрохимическая стадия переноса заряда. Однако данная зависимость также наблюдается и в случае, если лимитирующей стадией является химическая реакция, которая предшествует электрохимической стадии либо следует за ней.

Значения эффективной энергии активации анодных процессов ($A_{эф}$), рассчитанные с использованием температурно-кинетического метода, а также установленная зависимость между величинами $A_{эф}$ и электродным потенциалом (рис. 4) подтверждают данное предположение.

Анализ политерма анодных и катодных процессов показал, что повышение температуры для всех типов электродов ведет к росту скорости электродного процесса, но это увеличение скорости различно для разных областей потенциалов. Значения эффективной энергии активации свидетельствуют о том, что для всех типов электродов в сернокислых ванадийсодержащих электролитах в области до 2000 мВ процесс лимитируется электрохимической стадией. Экстремальная зависимость $A_{эф}$ от потенциала поляризации свидетельствует об участии в анодном процессе воды или присутствующих в растворе анионов. На-

большей каталитической активностью в анодном процессе обладает платина, наименьшей – диоксид свинца.

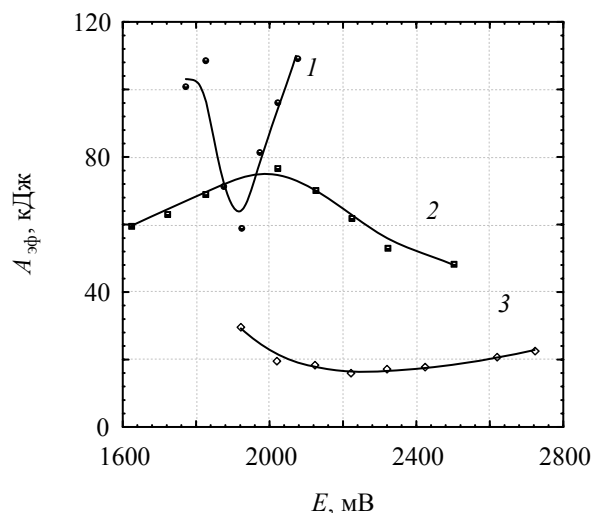
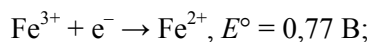


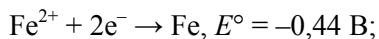
Рис. 4. Зависимость эффективной энергии активации анодных процессов от потенциала поляризации. Состав электролита, моль/дм³: H_2SO_4 0,1 + V_2O_5 0,001. Материал электрода: 1 – платина; 2 – графит; 3 – диоксид свинца

Определение порядка реакций по V_2O_5 и констант скоростей электродных реакций при потенциалах 0,36 и 1,30 В проводили дифференциальным способом. При расчетах этим способом использовали данные потенциостатических исследований, полученные для платинового электрода в сернокислых модельных растворах, содержащих различное количество оксида ванадия (V). На основании анализа кинетических кривых установлена линейная зависимость между $\ln(-i_k)$ и $\ln(c(V_2O_5))$, где i_k – катодная плотность тока (рис. 5).

Как видно из представленных данных, константы скорости окислительно-восстановительных реакций, протекающих на платине в области потенциалов 0,36 и 1,30 В, равны 4,82 и 2,06, а порядок этих реакций по V_2O_5 – 0,15 и 0,22 соответственно. Нецелочисленные значения порядка реакций по V_2O_5 могут свидетельствовать о протекании при этих потенциалах побочных химических и электрохимических процессов.

Потенциодинамические исследования (рис. 1–3) показали, что на катодной ветви поляризационной кривой в области потенциалов 0,1–0,2 и 0,7–1,0 В наблюдаются пики катодного тока, а также небольшие площадки предельного тока, соответствующие процессам восстановления окисленных форм ванадия и катионов металлов, входящих в состав ОВК:





Катодная поляризация ОВК в электролизере с донным катодом при первичном выщелачивании приводит к существенному увеличению степени растворения катализатора – более 60% от его исходной массы, что соответствует содержанию ванадия в носителе.

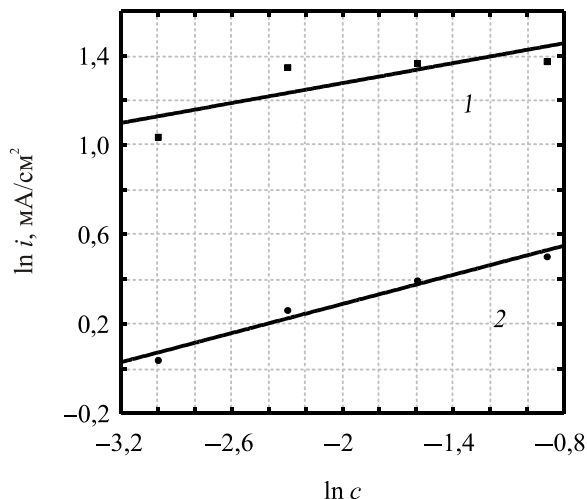


Рис. 5. Зависимости логарифма скорости электрохимического процесса от логарифма концентрации V_2O_5 в растворе.

Электродный потенциал, В:

1 – 0,36; 2 – 1,3.

Для изучения возможности исключения стадии измельчения ОВК и совмещения стадий первичного и восстановительного выщелачивания были изучены процессы катодного выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из измельченного и гранулированного ОВК. Проведенные исследования выявили, что при катодной поляризации в течение одного часа содержание V_2O_5 в электролите уменьшилось от 0,05 до 0 моль/дм³, а масса твердого осадка снизилась на 55%. Это существенно больше, чем потеря массы при растворении измельченного ОВК в воде.

Анализ элементного состава нерастворимого остатка ОВК после катодного выщелачивания показал, что с учетом потери массы степень извлечения V_2O_5 из ОВК в процессе катодного выщелачивания составляет около 95%, что сопоставимо с результатами двухэтапного (водного и восстановительного) химического выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК.

При катодной поляризации раствора электрохимического выщелачивания в диафрагменном электролизере при плотности тока 5 А/дм² на катоде наблюдается процесс активного выделения водорода и существенное подщелачи-

вание раствора в прикатодной области. При этом происходит образование дендритообразного осадка продуктов катодного восстановления и гидролиза компонентов электролита. Анализ элементного состава осадков, полученных в прикатодной области при электрохимической поляризации раствора в течение 1 ч, показал, что в состав осадка входит около 40% ванадия.

Процесс анодного окисления компонентов раствора катодного выщелачивания проводили в электролизере с донным графитовым анодом при плотностях тока 1 и 5 А/дм². Результаты изменения концентрации ванадия (V) в процессе электролиза представлены на рис. 6.

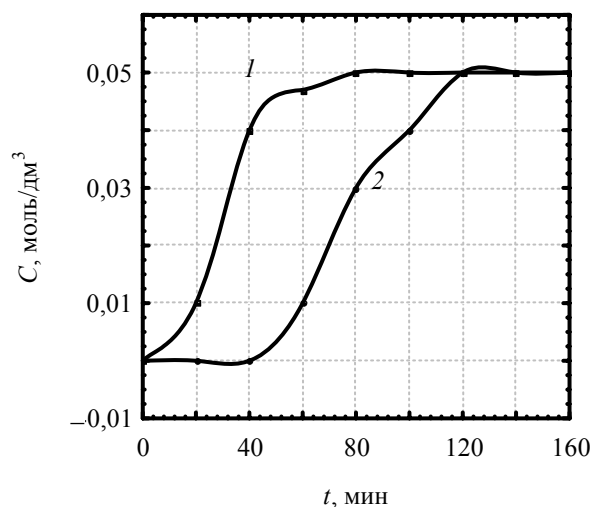


Рис. 6. Изменение концентрации ванадия (V) в процессе анодного окисления раствора катодного выщелачивания ОВК

Как видно из представленных зависимостей, при анодной плотности тока 1 А/дм² в течение первых 40 мин электролиза концентрация V_2O_5 практически не изменялась, что можно объяснить низким содержанием соединений ванадия в растворе и сопоставимостью скоростей катодного восстановления и анодного окисления при этой плотности тока. При дальнейшей анодной поляризации начинают протекать процессы анодного окисления соединений ванадия (III–IV) до ванадия (V), а также химическое окисление этих соединений выделяющимся при электролизе кислородом.

Увеличение плотности тока до 5 А/дм² позволяет существенно интенсифицировать анодный процесс. При плотности тока 5 А/дм² увеличение содержания V_2O_5 наблюдается уже в начальный период электролиза. Максимальное содержание пентавалентного ванадия достигается после одного часа анодной поляризации. Дальнейшее увеличение времени электролиза приводит к интенсификации процессов гидролиза и выделению в прианодной области осадка V_2O_5 . Анализ элементного состава показал, что в процессе электрохимического окисления ванадийсодержащих

кислых электролитов выщелачивания на аноде формируется осадок, содержащий около 85% V_2O_5 . При этом требования ТУ-14-5-92-90 на технический оксид ванадия (V) следующие: не менее 72% V_2O_5 и не более 0,5% $S_{\text{общ}}$.

Заключение. Методами хроновольтамперометрии, стационарной вольтамперометрии, вращающегося дискового электрода изучены кинетические характеристики окислительно-восстановительных процессов, протекающих на платиновом, графитовом и модифицированном диоксидсвинцовом электродах в модельных кислых электролитах, содержащих различные валентные формы ванадия, а также в растворах первичного и восстановительного выщелачивания ОВК. Установлены области потенциалов, соответствующие процессам стадийного окисления ванадийсодержащих компонентов в низких степенях окисления до V_2O_5 , а также процессам стадийного восстановления соединений ванадия (V) до соединений ванадия (III–IV). Определены порядки анодных реакций по V_2O_5 . Рассчитаны значения коэффициентов b уравнения Тафеля. Установлена зависимость между величиной эффективной энергии активации анодных процессов от значения электродного потенциала и сделан вывод о природе лимитирующих факторов для различных типов электродных материалов.

Полученные данные показали возможность использования электрохимических методов в процессе комплексной переработки ОВК для решения следующих задач:

– совмещения стадий первичного и восстановительного выщелачивания и увеличения степени извлечения ванадийсодержащих компонентов в процессе электрохимического выщелачивания ОВК;

– катодного восстановления ванадийсодержащих компонентов из рабочих электролитов непосредственно в процессе выщелачивания;

– электрохимического окисления предгидролизных растворов;

– анодного выделения V_2O_5 из растворов выщелачивания ОВК.

Проведенные исследования представляют существенный практический интерес для оптимизации стадии выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК, увеличения степени извлечения соединений ванадия, уменьшения расхода реагентов, оптимизации водопотребления, разработки замкнутого рецикла «выщелачивание – регенерация рабочих растворов», обеспечения экологической безопасности процесса переработки ОВК.

Литература

1. Жуковский, Т. Ф. Ресурсосберегающая технология получения ванадия из отработанных катализаторов сернокислотного производства / Т. Ф. Жуковский // Экология – образование, наука и промышленность: материалы Междунар. науч.-метод. конф., 23–25 янв. 2002 г. / БГТУ им. В. Г. Шухова. – Белгород, 2002. – С. 58–67.

2. Регенерация V_2O_5 из растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / И. М. Жарский [и др.] // Свиридовские чтения – 2008: сб. статей. – 2008. – Вып. IV. – С. 55–59.

3. Электрохимические свойства окислительно-восстановительных систем на основе соединений ванадия / И. М. Жарский [и др.] // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 2. – С. 29–33.

Поступила 31.03.2010

УДК 541.138:669.691

И. И. Курило, доцент (БГТУ); А. А. Черник, доцент (БГТУ); И. М. Жарский, профессор (БГТУ)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТРОЙНОГО СПЛАВА Co-Cu-Sn

Изучены кинетические особенности электрохимического окисления сплава Co-Cu-Sn в кислых электролитах. Определены области потенциалов активного анодного окисления и пассивации сплава. Рассчитаны значения энергии активации и сделан вывод о природе лимитирующей стадии. Установлено, что в начальный период протекает процесс селективного анодного растворения. Равномерное растворение сплава наблюдается после прохождения через межфазную границу 23–25 Кл/см². Процесс псевдоселективного анодного растворения сплава Co-Cu-Sn протекает при низких потенциалах и увеличении степени развития поверхности.

Kinetics of electrochemical oxidation of the alloy Co-Cu-Sn in acidic electrolytes is studied. Areas of potentials of active anodic oxidation and passivation of the alloy determined. The values of activation energy calculated and the conclusion about the nature of the limiting stage. Found that at the initial stage there is a process of selective anodic dissolution. The uniform dissolution of the alloy occurs after passing through the interphase boundary of 23–25 Kl/cm². Pseudoselective anodic dissolution of the alloy Co-Cu-Sn occurs at low potentials and a more developed surface.

Введение. Наиболее перспективным для переработки изношенного и бракованного алмазно-абразивного инструмента на основе металлических связей является применение электрохимических методов, которые, в отличие от широко используемых в настоящее время химических и термических методов, позволяют параллельно с процессом рекуперации сверхтвердых материалов извлекать металлы связей в виде катодных осадков или соединений, пригодных для повторного использования. Электрохимические методы также обеспечивают рециркуляцию важнейших материалов и экологическую безопасность процесса переработки отходов инструментального производства.

Для разработки электрохимических технологий извлечения металлов и сверхтвердых материалов из отработанного и бракованного абразивного и режущего инструмента необходимо комплексное исследование кинетических особенностей и механизмов электродных процессов, протекающих при электрохимическом растворении полиметаллических композиций.

Основная часть. Объектом исследований явился тройной сплав Co-Cu-Sn (Co – 87,7%, Cu – 10,8%, Sn – 1,5%), который широко используется в промышленности для изготовления алмазно-абразивного и режущего инструмента.

Поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом с использованием потенциостата марки ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 и двухкоординатным графопостроителем ПДА-1. В качестве рабочего использовали платиновый электрод площадью 1,0 см². Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального

водородного электрода. Температуру поддерживали с использованием термостата марки U2^C с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Исследования проводили в растворах неорганических кислот (HNO₃, HCl, H₂SO₄). Выбор кислых электролитов обусловлен тем, что их использование позволяет проводить процессы анодного растворения с высокими скоростями, затормаживать пассивационные процессы на поверхности образца, избегать образования малорастворимых соединений в объеме электролита. Составы электролитов приведены по тексту и в подписных подписях.

Хроновольтамперометрические исследования, проведенные для сплава Co-Cu-Sn, показали, что в азотнокислых растворах процесс активного анодного растворения наблюдается в области потенциалов 0,10–0,46 В (рис. 1). Полное формирование защитной оксидной пленки заканчивается при потенциале полной пассивации, равном 1,02 В. В пассивной области при потенциалах 1,1–1,2 В наблюдаются пики анодного тока, соответствующие, по-видимому, процессу переформирования оксидных композиций.

При использовании высококонцентрированных растворов азотной кислоты скорость растворения сплава несколько уменьшается. Это можно объяснить тем, что в азотной кислоте катодным деполяризатором является азотистая кислота [1], которая в достаточном количестве может образовываться как при катодном восстановлении азотной кислоты, так и в результате протекания начальной быстрой реакции взаимодействия кобальтовой матрицы с HNO₃. С накоплением HNO₂ возрастает анодная плотность тока, достигая критического значения, при которой поверхность образца становится пассивной. Вместе с тем увеличение концентрации азотной кислоты приводит к более интенсивному катодному восстановлению нит-

рат-анионов с образованием молекул аммиака и участием адсорбированных молекул аммиака в лимитирующей стадии процесса анодного растворения медной составляющей металлической матрицы [2]:

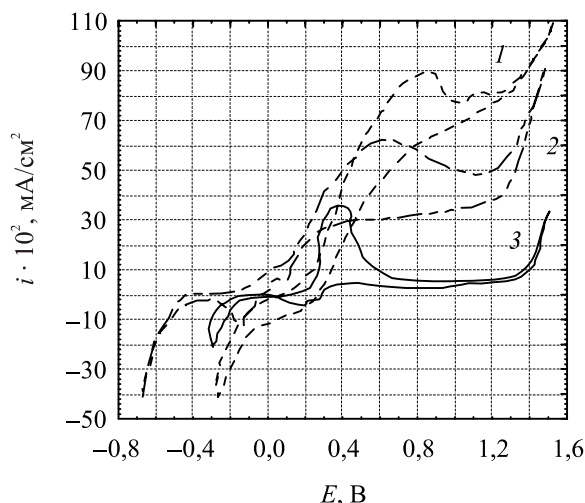
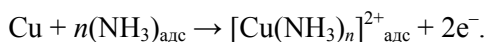


Рис. 1. Циклические хроновольтамперограммы сплава Co-Cu-Sn в растворах кислот.

Состав электролита, моль/л:

1 – HNO_3 ; 2 – HCl ; 3 – H_2SO_4 .

Скорость развертки 0,02 В/с. Температура 20°C

Однако, несмотря на высокие скорости растворения сплава, в азотнокислых электролитах наблюдается образование крайне нежелательных экологически опасных побочных продуктов – оксидов азота, а также затруднено катодное выделение металлов. Таким образом, эти электролиты непригодны для промышленной реализации процесса переработки металлосодержащих отходов на основе сплава Co-Cu-Sn.

При анодном растворении исследуемых композиций в соляной кислоте (рис. 1, 2) практически не наблюдается области пассивации, что объясняется сильным депассивирующим действием хлорид-ионов.

С точки зрения пленочной теории пассивности [3] хлорид-ионы проникают в оксидную пленку через поры и дефекты легче, чем другие ионы. При этом они могут коллоидально диспергировать оксидную пленку и увеличить ее проницаемость. С другой стороны, согласно адсорбционной теории [3], конкурируя с растворенным кислородом и ионами OH^- , анионы Cl^- адсорбируются на поверхности металлической матрицы, значительно повышая при этом ток пассивации и сдвигая потенциал полной пассивации в область положительных значений до потенциала начала выделения кислорода (1,23–1,26 В). Кроме того, в этих электролитах

отсутствует солевая пассивация поверхности сплава Co-Cu-Sn, вызванная образованием CuCl . Это объясняется значительной концентрацией Cl^- в растворе, низким содержанием меди в сплаве, а также тем, что анодное растворение меди происходит с образованием комплексов CuCl_2^- или CuCl_3^{2-} . В катодной области процесс осаждения металлов связки в этом электролите протекает при потенциалах, отрицательнее –0,13 В.

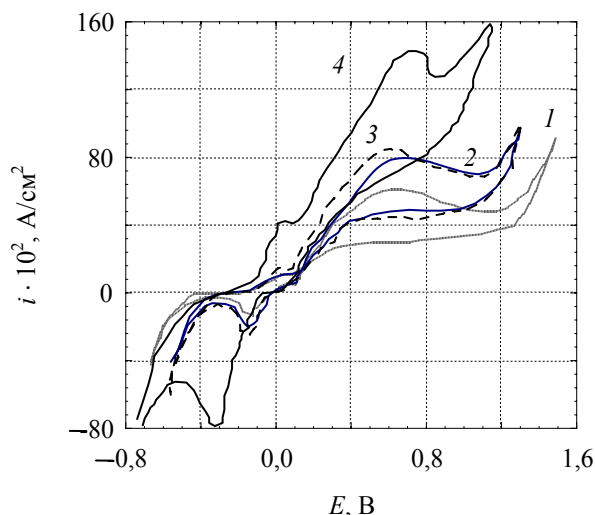


Рис. 2. Циклические хроновольтамперограммы сплава Co-Cu-Sn в 1 М HCl . Температура, °C:

1 – 18; 2 – 35; 3 – 45; 4 – 60.

Скорость развертки 0,02 В/с

Хроновольтамперометрическое исследование процесса анодного растворения сплава Co-Cu-Sn в 1 М H_2SO_4 показало (рис. 1), что процесс активного растворения кобальтовой матрицы наблюдается в области потенциалов 0,04–0,34 В. При потенциале $E = 0,42\text{--}0,43$ В достигается ток пассивации. В области потенциалов 0,43–0,64 В происходит процесс формирования защитной пленки. Постепенное уменьшение плотности тока от потенциала полной пассивации ($E = 0,64$ В) до потенциала начала выделения кислорода ($E = 1,28\text{--}1,32$ В) вызвано большей скоростью роста толщины барьерной пленки по сравнению со скоростью процесса ионизации кобальта. После достижения потенциала начала выделения кислорода анодная поляризационная кривая имеет логарифмическую зависимость, определяемую перенапряжением процесса выделения кислорода.

Введение хлорид-ионов в 1 М H_2SO_4 сдвигает потенциал полной пассивации в область более положительных значений, значительно повышая токи растворения и токи пассивации (рис. 3).

Отрицательное влияние Cl^- на скорость процесса ионизации металла матрицы наблю-

дается при концентрации хлорид-ионов меньше критической ($C(\text{Cl}^-) = 0,01$ моль/л). Это объясняется тем, что анионы хлора обладают большей поверхностной активностью, чем ионы HSO_4^- и SO_4^{2-} , и замещают большее число ионов OH^- , т. е. заметнее снижают их каталитическое действие на процесс растворения. Кроме того, низкие концентрации ионов Cl^- способствуют образованию в сернокислых средах труднорастворимой соли CuCl_2 , что приводит к солевой пассивации. Если концентрация ионов Cl^- выше критической, наблюдается активирующее действие на процесс анодного растворения сплава Co-Cu-Sn .

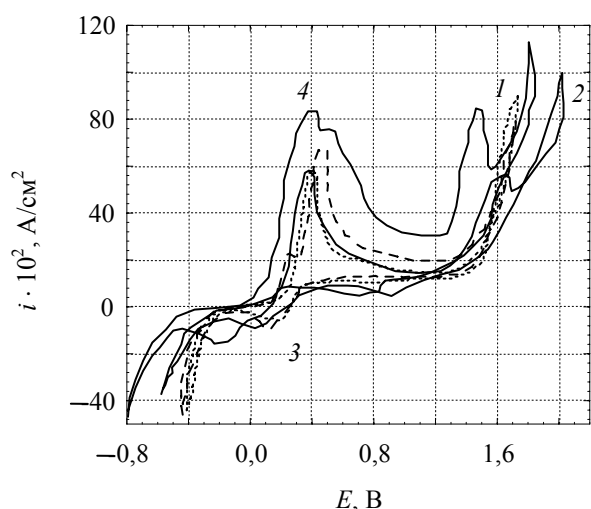
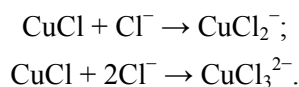


Рис. 3. Циклические хроновольтамперограммы сплава Co-Cu-Sn в 1 М H_2SO_4 , содержащем NaCl . Концентрация ионов Cl^- , моль/л: 1 – 0,007; 2, 4 – 0,045; 3 – 0,15. Скорость развертки, В/с: 1–3 – 0,01; 4 – 0,1. Температура 20°C

Использование более высоких скоростей развертки потенциала в сульфат-хлоридных электролитах позволяет расщепить анодный пик на два (рис. 3), что свидетельствует о стадийном механизме растворения сплава.

Более высокие токи пассивации для сплава Co-Cu-Sn при увеличении количества хлорид-ионов в сернокислых растворах объясняются тем, что ионы Cl^- вытесняют ионы OH^- с поверхности растворяющегося металла. В результате образуются хлориды кобальта, которые обладают значительно большей растворимостью по сравнению с гидроксидами. Следует отметить, что при значительном содержании в электролите ионов Cl^- наблюдается растворение пассивной пленки Cu(I) в соответствии с реакциями:



В пассивной области присутствие хлорид-ионов с концентрацией, выше критической, приводит к преждевременному нарушению пассивного состояния. При низких температурах нарушение пассивности чаще происходит локально при потенциале «пробоя» на тех участках поверхности, где структура или толщина пассивной пленки изменены. При этом кажущаяся область перепассивации смещается в сторону более отрицательных потенциалов. Вместо выделения кислорода происходит процесс локального растворения кобальта с образованием питтингов. С увеличением концентрации Cl^- и температуры критический потенциал «пробоя» снижается (рис. 3, 4).

При увеличении температуры от 18 до 60°C растворимость пассивных пленок значительно возрастает, что приводит к развитию на поверхности сплава Co-Cu-Sn множества мелких питтингов. Это способствует существенному увеличению анодных токов, а также постепенному переходу от питтингообразования к растворению сплава по всей поверхности электрода (рис. 2, 4).

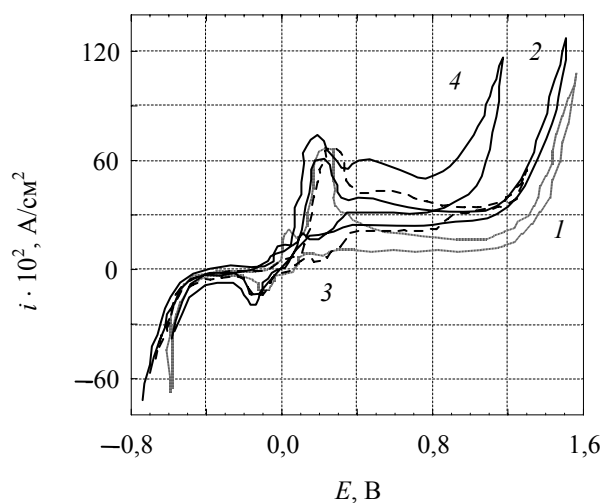


Рис. 4. Циклические хроновольтамперограммы сплава Co-Cu-Sn в 1 М H_2SO_4 , содержащем NaCl . Состав электролита, моль/л: H_2SO_4 – 1, Cl^- – 0,14. Температура, °C: 1 – 18; 2 – 35; 3 – 45; 4 – 60. Скорость развертки 0,02 В/с

При увеличении содержания ионов Co^{2+} в сернокислом электролите (рис. 5) область потенциалов активного растворения сплава Co-Cu-Sn и потенциал полной пассивации смещаются в сторону более положительных значений, а также существенно уменьшаются токи растворения и полной пассивации. Это обусловлено затруднением отвода продуктов анодного растворения из прианодной области и более глубоким протеканием процесса солевой пассивации анода.

Уменьшение разности между значениями потенциала полной пассивации и потенциалом пассивации свидетельствует об уменьшении перенапряжения процесса образования оксидных защитных пленок и снижении скорости ее химического растворения. Процесс формирования оксидной защитной пленки протекает в области потенциалов 0,54–0,80 В.

Повышение температуры электролитов кобальтирования способствует увеличению растворимости пассивных пленок и значительной интенсификации процессов окисления сплава Co-Cu-Sn практически во всей области потенциалов. Это позволяет устранить негативное влияние избыточного количества ионов Co^{2+} на скорость анодного процесса.

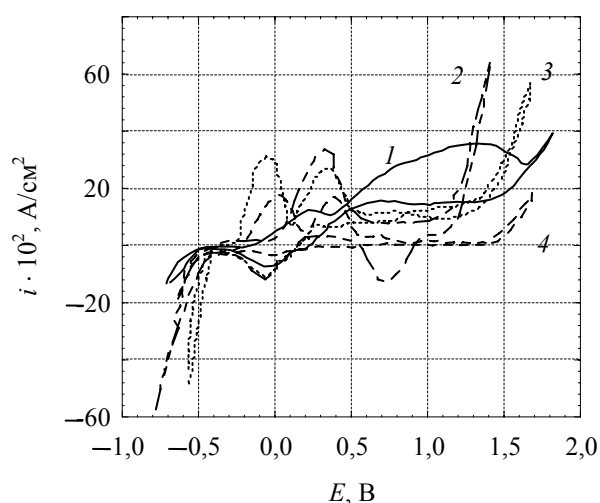


Рис. 5. Циклические хроновольтамперограммы сплава Co-Cu-Sn в 1 М H_2SO_4 , содержащем CoSO_4 . Содержание ионов Co^{2+} , моль/л: 1 – 0,07; 2 – 0,32; 3 – 0,97; 4 – 1,94. Температура 20°C. Скорость развертки 0,02 В/с

Для установления типа электродной поляризации при электрохимическом окислении сплава Co-Cu-Sn и выявления природы факторов, тормозящих анодное растворение, использовали температурно-кинетический метод. Анализ политерма анодного растворения сплава Co-Cu-Sn показал, что повышение температуры ведет к росту скорости анодного растворения, но это увеличение скорости различно для разных областей потенциалов. Связь между эффективной энергией активации электродного процесса ($A_{\text{эф}}$) и анодным потенциалом представлена на рис. 6.

Высокие значения $A_{\text{эф}}$ (>40 кДж/моль) и ее значительная зависимость от потенциала свидетельствуют о том, что в исследуемых растворах в области активного растворения (0,10–0,30 В) процесс лимитируется электрохимической стадией. При дальнейшем увеличении

анодной поляризации активное растворение сплава Co-Cu-Sn протекает в области смешанной кинетики. Здесь эффективная энергия активации в меньшей степени зависит от изменения потенциала. В активно-пассивной области, в зоне пассивации и выделения кислорода значение эффективной энергии активации выходит на плато. Отсутствие зависимости $A_{\text{эф}}$ от потенциала может указывать на то, что процесс лимитируется диффузией.

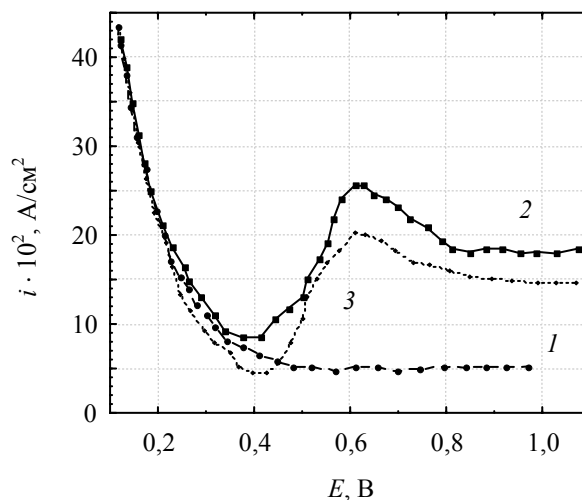


Рис. 6. Зависимость эффективной энергии активации анодного растворения сплава Co-Cu-Sn от потенциала поляризации. Состав электролита, моль/л: 1 – HCl 1; 2 – H_2SO_4 1; 3 – H_2SO_4 1, NaCl 0,3.

В растворах H_2SO_4 в области потенциалов 0,64–0,68 В наблюдается максимум на зависимости $A_{\text{эф}}$ от потенциала. Наличие этих максимумов обусловлено тем, что электродный процесс включает в себя адсорбционно-десорбционные стадии, в результате которых на поверхности образца формируется новая фаза, и, по всей видимости, свидетельствует об участии в анодном процессе ионов SO_4^{2-} или HSO_4^- . Отсутствие максимумов на кривых, полученных в растворах соляной кислоты, не исключает адсорбции ионов Cl^- на электроде и их участия в анодном процессе, а лишь свидетельствует о хорошем деполяризующем действии галогенных ионов.

Скорость процесса разряда металлов, входящих в состав сплава Co-Cu-Sn, в сернокислых растворах в присутствии ионов деполяризаторов лимитируется электрохимической поляризацией в более широкой области потенциалов. Кроме того, присутствие хлорид-ионов снижает высоту максимумов, свидетельствующих об образовании новой фазы, что объясняется хорошей растворимостью хлоридов кобальта.

Проведенные хроновольтамперометрические исследования сплава Co-Cu-Sn на обновляемом

электроде позволили установить большое влияние на вольтамперную зависимость степени развития поверхности электрода. О том, что рост тока с увеличением времени контакта с раствором и длительности электролиза при постоянном потенциале связан в значительной мере с развитием поверхности электрода, прежде всего, свидетельствуют морфологические наблюдения. При селективном растворении металлов происходит смещение межфазной границы и развитие поверхности образца за счет увеличения числа макро- и микропор. Это приводит к замедлению реакции ионизации металлов ввиду некоторой неравнодоступности внутренней поверхности электрода. На ранней стадии растворения кинетика селективного растворения является смешанной, и, наряду с массопереносом, определяется также кинетическими особенностями ионизации кобальта. Лишь когда поверхностное содержание кобальта становится равным нулю, стадией, определяющей растворение сплава Co-Cu-Sn, становится ионизация меди и массоперенос ионов более электроотрицательных металлов в пористой матрице [4].

Для подтверждения предположения о селективном характере растворения сплава Co-Cu-Sn были проведены гальваностатические исследования (рис. 7).

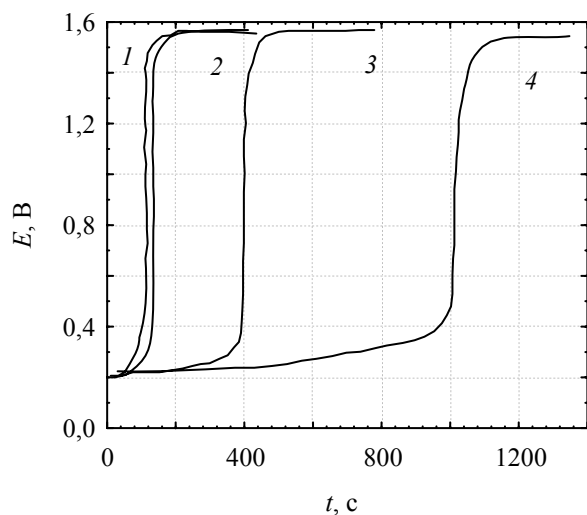


Рис. 7. Хроновольтамперметрические кривые сплава Co-Cu-Sn в 1 М H_2SO_4 . Плотность тока, A/cm^2 :
1 – 0,15; 2 – 0,10; 3 – 0,05; 4 – 0,02.
Температура 20°C.

В ходе гальваностатических исследований установлено, что анодная поляризация сплава Co-Cu-Sn при потенциалах, превышающих стационарный, приводит к полному удалению электроотрицательного компонента с поверхности образца при прохождении через межфазную границу одного и того же количества электричества, необходимого для перехода в рас-

твор определенного количества металлов, т. е. так называемого «критического заряда». При увеличении плотности тока увеличиваются скорости ионизации металлов связки и сокращается время достижения критического заряда, но его величина сохраняется неизменной и составляет около 23–25 Кл/ cm^2 .

На межфазной границе в поверхностном слое сплава Co-Cu-Sn при низких потенциалах наблюдается контактное вытеснение меди из раствора. В этом случае процесс растворения кобальта протекает через пленку вторично восстановленной меди (псевдоселективное растворение). Лимитирующей стадией этого процесса является диффузия разряжающихся ионов Cu^{2+} к поверхности образцов и отвод ионов кобальта в объем раствора [5]. Вследствие уменьшения на цементируемом металле анодных участков наблюдается торможение ионизации электроотрицательных металлов, процесс псевдоселективного растворения постепенно затухает и сменяется равномерным растворением составных частей сплава.

Процессы псевдоселективного растворения сплава Co-Cu-Sn в значительной мере зависят от состава сплава, ионного состава электролита, температурного и гидродинамического режимов, а также состояния поверхности образца. С использованием метода обновления поверхности установлено, что псевдоселективное растворение для непористых образцов сплава Co-Cu-Sn наблюдается при габаритных плотностях тока менее 0,12 A/cm^2 , для композиций с развитой поверхностью – менее 0,01 A/cm^2 . Такое существенное влияние степени развития поверхности на процессы вторичного электрохимического осаждения электроположительных металлов можно объяснить, во-первых, увеличением градиента концентраций в порах и объеме электролита и, как следствие, изменением величины электродного потенциала; во-вторых, образованием новых центров роста осадка цементируемого металла при накоплении на поверхности сплава Co-Cu-Sn инертной неметаллической фазы, что приводит к увеличению скорости флуктуационного образования зародышей собственной фазы электроположительного компонента.

Обогащение поверхности сплава Co-Cu-Sn в процессе анодной поляризации медью сопровождается образованием шламов меди, а также появлением новых фаз с повышенным содержанием меди (оксидов, гидроксидов, солей). Предположения об образовании новых поверхностных металлических фаз и кислородсодержащих соединений переменной валентности подтверждаются данными рентгенофазового анализа поверхности образцов, полученных после анод-

ной поляризации в потенциостатическом режиме при потенциалах активного растворения.

Заключение. Методами хроновольтамперометрии определены области потенциалов активного анодного растворения и пассивации тройного сплава Co-Cu-Sn в растворах азотной, соляной и серной кислот, определено влияние ионного состава электролита и температуры на скорость ионизации составляющих сплава. Установлено, что с точки зрения промышленной реализации процесса переработки абразивного и режущего инструмента на основе исследуемого сплава целесообразно использовать сернокислые электролиты, содержащие добавки депассиваторов. Анализ зависимостей эффективных энергий активации анодных процессов от величины анодных потенциалов для сплава Co-Cu-Sn показал, что в области потенциалов активного анодного растворения (0,20–0,50 В) процесс лимитируется электрохимической стадией ($A_{эф} = 25\text{--}40$ кДж/моль), а в активно-пассивной области и в зоне пассивации – диффузией ($A_{эф}$ менее 20 кДж/моль).

Проведенные электрохимические исследования сплава Co-Cu-Sn в сернокислых электролитах позволили установить, что:

- на начальной стадии анодного растворения сплава наблюдается процесс *селективного* растворения электроотрицательной составляющей (Co) и накопление электроположительного компонента (Cu, Sn) на поверхности образца. Процесс ионизации электроотрицательной составляющей сплава протекает в области потенциалов 0,040–0,34 В;

- существенное увеличение скорости процесса наблюдается при введении в сернокислый электролит ионов-депассиваторов более 0,2–0,4 г/л. Лимитирующей стадией процесса ионизации металлов при значительном развитии поверхности является нестационарная объемная диффузия электролита и ионов металла в пористой матрице;

- при прохождении через межфазную границу критического заряда ($23\text{--}25$ Кл/см²) процесс анодного растворения сплава Co-Cu-Sn становится *равномерным* с потенциалообразующей реакцией окисления более электроположительного компонента (Cu);

- при низких потенциалах и более развитой поверхности сплавов возможно *псевдоселективное* растворение этих композиций. Псевдоселективное растворение для непористых образцов сплава Co-Cu-Sn наблюдается при габаритных плотностях тока менее 0,12 А/см², для композиций с развитой поверхностью – менее 0,01 А/см².

Литература

1. Разыграев, В. П. О методе определения безопасных концентраций хлорида при питтинговой коррозии сталей в нитратных средах / В. П. Разыграев, М. В. Лебедева, И. И. Корчак // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 8. – С. 42–47.
2. Кублановский, В. С. Влияние комплексообразования на механизм электродных процессов / В. С. Кублановский, В. Н. Белинский, Т. С. Глушак // Электродные процессы при катодном осаждении и анодном растворении металлов: сб. науч. тр. / Ин-т общ. и неорг. химии АН УССР; под ред. Т. В. Кацовенко. – Киев: Наук. думка, 1980. – 124 с.
3. Попов, Ю. А. Основные аспекты современной теории пассивного состояния металлов / Ю. А. Попов // Успехи химии. – 2005. – Т. 64, № 7. – С. 643–671.
4. Козин, Л. Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов / Л. Ф. Козин. – Киев: Наук. думка, 1989. – 464 с.
5. Введенский, А. В. Начальный этап анодного растворения Cu, Au-сплавов в хлоридных и сульфатных растворах / А. В. Введенский, И. К. Маршаков // Электрохимия. – 1997. – Т. 33, № 35. – С. 298–307.

Поступила 31.03.2010

УДК 536.666:544.344.015.2.014

О. И. Салычиц, ассистент (БГТУ); С. Е. Орехова, доцент (БГТУ)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ АЛЮМИНАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ В СИСТЕМАХ $\text{MgO} (\text{MnO}, \text{FeO}, \text{CuO}, \text{Cu}_2\text{O}, \text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены тепловые эффекты реакций фазообразования твердых растворов алюминатов $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($0,10 < x < 0,75$) и алюмосиликатов $\text{Mg}_{2-y}\text{Al}_y\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($0,5 < y < 1,5$) в системах MgO ($\text{ЭО}, \text{Э}_2\text{O}$) – $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ($\text{Э} - \text{Mn (II)}, \text{Fe (II)}, \text{Cu (I, II)} \text{ и } \text{Zn}$). Изучена кинетика процессов фазообразования твердых растворов алюминатов $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ и алюмосиликатов $\text{Mg}_{2-y}\text{Al}_y\text{Si}_5\text{O}_{18}$ в исследуемых системах и рассчитаны значения энергий активации данных процессов. Проведено сопоставление кинетических характеристик и тепловых эффектов реакций фазообразования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов в системах $\text{MgO} (\text{MnO}, \text{FeO}, \text{CuO}, \text{Cu}_2\text{O}, \text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ($\text{Э} - \text{Mn (II)}, \text{Fe (II)}, \text{Cu (I, II)} \text{ и } \text{Zn}$).

Thermal effects of the processes of phase formation of aluminates $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($0,10 < x < 0,75$) and aluminosilicates $\text{Mg}_{2-y}\text{Al}_y\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($0,5 < y < 1,5$) hard solutions in the systems MgO ($\text{ЭО}, \text{Э}_2\text{O}$) – $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ($\text{Э} - \text{Mn (II)}, \text{Fe (II)}, \text{Cu (I, II)} \text{ и } \text{Zn}$) are determined by method of differential scanning calorimetry (DSC). Kinetics of processes of phases formation of aluminates $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ and aluminosilicates $\text{Mg}_{2-y}\text{Al}_y\text{Si}_5\text{O}_{18}$ hard solutions in the investigated systems are studied and the energy of activation of these processes are calculated. Correlation between kinetics characteristics and thermal effects of the processes of phases formation of aluminates and aluminosilicates hard solutions in the systems $\text{MgO} (\text{MnO}, \text{FeO}, \text{CuO}, \text{Cu}_2\text{O}, \text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ($\text{Э} - \text{Mn (II)}, \text{Fe (II)}, \text{Cu (I, II)} \text{ и } \text{Zn}$) are established.

Введение. Диаграмма состояния системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ является физико-химической основой для разработки большого числа керамических и огнеупорных материалов, в ряду которых особое место занимают керамические кордиеритсодержащие материалы с низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) и высоким удельным объемным электрическим сопротивлением (ρ_V). Однако повышенная пористость (Π_0), недостаточные механическая прочность ($\sigma_{\text{изг}}$) и плотность ($\rho_{\text{каж}}$) керамики на основе алюмосиликата магния $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (кордиерита), высокая энергоёмкость производства ($1350-1450^\circ\text{C}$) ограничивают ее применение.

С целью расширения возможностей использования керамических алюмосиликатных материалов нами проведено исследование влияния модифицирования магнийалюмосиликатной системы, которая соответствует со-

ставу $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, на свойства полученных на ее основе материалов [1–3]. Синтезированы керамические материалы при частичном и полном эквимолекулярном замещении MgO в составе $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ на оксиды металлов $\text{ЭО}, \text{Э}_2\text{O}$ ($\text{Э} - \text{Mn (II)}, \text{Fe (II)}, \text{Cu (I и II)}, \text{Zn}$), электронные конфигурации которых отличаются разным числом электронов на d -подуровне.

Установлено, что физико-химические, тепло- и электрофизические свойства (табл. 1) полученных керамических материалов, синтезированных при более низких температурах по сравнению с алюмосиликатом магния $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($1100-1200^\circ\text{C}$), улучшаются, а закономерности образования соединений (твердых растворов алюминатов $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($0,10 < x < 0,75$) и алюмосиликатов $\text{Mg}_{2-y}\text{Al}_y\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($0,5 < y < 1,5$)) в модифицированных магнийалюмосиликатных системах $\text{MgO} (\text{MnO}, \text{FeO}, \text{CuO}, \text{Cu}_2\text{O}, \text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ находятся в зависимости от природы модифицирующих оксидов ЭО и $\text{Э}_2\text{O}$.

Таблица 1

Свойства керамических материалов, полученных на основе систем
 $\text{MgO} (\text{MnO}, \text{FeO}, \text{CuO}, \text{Cu}_2\text{O}, \text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Система	Температура синтеза, $^\circ\text{C}$	ТКЛР $\cdot 10^6$, K^{-1}	ρ_V , Ом·см	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	$\rho_{\text{каж}} \cdot 10^{-3}$, кг/м^3
$\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	1350–1450	1,0–3,0	10^9-10^{10}	50,0	1,85–2,10
$\text{MgO} (\text{MnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	1050–1100	0,7–2,2	$(0,3-3,5) \cdot 10^{11}$	58,9–91,5	2,45–2,91
$\text{MgO} (\text{FeO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	1150–1200				
$\text{MgO} (\text{CuO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	1100–1150				
$\text{MgO} (\text{Cu}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	1100–1150				
$\text{MgO} (\text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	1150–1200				

Отсутствие в литературных источниках термодинамических характеристик твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x}\text{Э}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и алюмосиликатов $Mg_{2-y}\text{Э}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ существенно усложняет проведение термодинамического анализа и не позволяет определить термодинамическую возможность реакций фазообразования в исследуемых модифицированных магнийалюмосиликатных системах MgO (MnO , FeO , CuO , Cu_2O , ZnO) – Al_2O_3 – SiO_2 .

Все вышесказанное обуславливает актуальность и необходимость проведения исследований, цель которых – определение стандартных теплот образования твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x}\text{Э}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и алюмосиликатов $Mg_{2-y}\text{Э}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ в модифицированных магнийалюмосиликатных системах MgO (MnO , FeO , CuO , Cu_2O , ZnO) – Al_2O_3 – SiO_2 и комплексное изучение кинетических характеристик и тепловых эффектов реакций фазообразования $Mg_{1-x}\text{Э}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и $Mg_{2-y}\text{Э}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ в системах MgO (MnO , FeO , CuO , Cu_2O , ZnO) – Al_2O_3 – SiO_2 .

Основная часть. Составы исследуемых композиций $(2-X)MgO \cdot X\text{ЭO}(\text{Э}_2\text{O}) \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ($X = 0; 0,5; 1; 1,5; 2$), где Э – Mn (II), Fe (II), Cu (II), Cu (I), Zn , получены в результате частичной или полной эквимолекулярной замены MgO в составе магнийалюмосиликатной системы, соответствующей стехиометрическому содержанию оксидов MgO , Al_2O_3 и SiO_2 в алюмосиликате магния (кордиерите) $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, на оксиды MnO , FeO , CuO , Cu_2O и ZnO .

Химический состав исходного немодифицированного керамического материала (серия I) соответствовал химическому стехиометрическому составу (мас. %) алюмосиликата магния $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$: MgO – 13,8; Al_2O_3 – 34,9; SiO_2 – 51,3. В качестве основных исходных сырьевых компонентов использовались природные (минеральные) компоненты (глина веселовская, тальк онотский, технический глинозем), а в качестве модифицирующих добавок – химически чистые соединения (карбонат марганца (II), оксид железа (II), оксиды меди (I и II), оксид цинка).

Индексы составов исследуемых модифицированных композиций (M, F, C, C (I) и Z) – это первые буквы в латинском обозначении элементов, образующих модифицирующие оксиды. Цифры от 1 до 4 условно соответствуют постепенному увеличению содержания модифицирующего оксида от 6 до 24 мас. %.

Методами количественного и качественно-рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием системы электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного EDX химического анализа JED-2201 JEOL установлены законо-

мерности и изучена кинетика процессов фазообразования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов в системах MgO (MnO , FeO , CuO , Cu_2O , ZnO) – Al_2O_3 – SiO_2 . Характерной особенностью процесса фазообразования в магнийалюмосиликатных системах, модифицированных оксидами элементов более основной химической природы (MnO , FeO , Cu_2O), является образование соединений алюмосиликатного ряда – $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ и твердых растворов $Mg_{2-y}\text{Э}_y\text{Al}_4Si_5O_{18}$ ($0,5 < y < 1,5$) высоко- и низкотемпературных модификаций. Качественный фазовый состав исследуемых материалов, модифицированных оксидами более амфотерной природы (ZnO и CuO), характеризуется присутствием твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x}\text{Э}_x\text{Al}_2O_4$ ($0,10 < x < 0,75$) и силикатов цинка и меди (II).

В результате анализа ряда кинетических уравнений [4], соответствующих различным моделям физико-химического взаимодействия, экспериментально установлено, что процессы фазообразования $Mg_{1-x}\text{Э}_x\text{Al}_2O_4$ и $Mg_{2-y}\text{Э}_y\text{Al}_4Si_5O_{18}$ в системах MgO (MnO , FeO , CuO , Cu_2O , ZnO) – Al_2O_3 – SiO_2 удовлетворительно описываются кинетическим уравнением анти-Гинстлинга-Броунштейна (1) для твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x}\text{Э}_x\text{Al}_2O_4$ и соединений алюмосиликатного $Mg_{2-y}\text{Э}_y\text{Al}_4Si_5O_{18}$ ряда низкотемпературной модификации и анти-Яндера (2) для твердых растворов алюмосиликатов $Mg_{2-y}\text{Э}_y\text{Al}_4Si_5O_{18}$ высокотемпературной модификации:

$$1 + \frac{2}{3}\alpha - (1 + \alpha)^{\frac{2}{3}} = K_{\text{АГБ}}\tau; \quad (1)$$

$$\left((1 + \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1 \right)^2 = K_{\text{АЯ}}\tau, \quad (2)$$

где α – степень превращения; $K_{\text{АГБ}}$ и $K_{\text{АЯ}}$ – константы уравнений анти-Гинстлинга-Броунштейна (А-Г-Б) и анти-Яндера (А-Я), ч^{-1} ; τ – время изотермической выдержки, ч.

Установленное соответствие позволяет считать возможным применение соответствующих уравнений (1) и (2) кинетических диффузионных моделей для описания механизмов лимитирующих стадий процессов фазообразования $Mg_{1-x}\text{Э}_x\text{Al}_2O_4$ и $Mg_{2-y}\text{Э}_y\text{Al}_4Si_5O_{18}$ в исследуемых системах [5].

В результате комплекса исследований, проведенных для всех составов $(2-X)MgO \cdot X\text{ЭO}(\text{Э}_2\text{O}) \times 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, получены уравнения реакций фазообразования $Mg_{1-x}\text{Э}_x\text{Al}_2O_4$ и $Mg_{2-y}\text{Э}_y\text{Al}_4Si_5O_{18}$ в системах MgO (MnO , FeO , CuO , Cu_2O , ZnO) – Al_2O_3 – SiO_2 .

В ходе математической обработки экспериментальных данных с использованием выбран-

ных кинетических уравнений (1) и (2) получены значения констант кинетических уравнений ($K_{\text{АГБ}}$ и $K_{\text{АЯ}}$), по температурной зависимости ко-

торых определены значения энергий активации ($E_{\text{А}}$) реакций фазообразования $\text{Mg}_{1-x}\text{Э}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_{2-y}\text{Э}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, приведенные в табл. 2–4.

Таблица 2

Константы кинетических уравнений и энергии активации процессов образования твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{Э}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0,10 < x < 0,75$), где Э – элемент, образующий модифицирующий оксид

Индекс состава	Температура обжига, К	$E_{\text{А}}$, кДж/моль	$K \cdot 10^2$, ч ⁻¹	Условное обозначение уравнения
С(І)	1373	112±12	4,33±1,00	А-Г-Б
	1423		3,07±0,04	
	1473		2,23±0,50	
F-1	1423	150±20	2,45±0,50	А-Я
	1450		3,16±0,50	
	1473		3,89±1,00	
С-1	1173	279±15	0,26±0,01	А-Г-Б
	1223		0,93±0,15	
	1273		2,41±0,44	
Z-1	1423	282±13	2,04±0,50	А-Г-Б
	1450		3,18±0,40	
	1473		3,26±1,00	

Таблица 3

Константы кинетических уравнений и энергии активации процессов образования твердых растворов $\text{Mg}_{2-y}\text{Э}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($0,5 < y < 1,5$) низкотемпературной модификации, где Э – элемент, образующий модифицирующий оксид

Индекс состава	Температура обжига, К	$E_{\text{А}}$, кДж/моль	$K \cdot 10^2$, ч ⁻¹	Условное обозначение уравнения
І	1423	254±40	0,42±0,09	А-Г-Б
	1450		0,63±0,08	
	1473		0,91±0,02	
F-1	1423	140±8	2,21±0,50	А-Я
	1450		2,73±0,06	
	1473		3,24±0,80	
С(І)	1373	303±40	0,51±0,70	А-Г-Б
	1450		1,31±0,07	
	1473		4,27±1,00	
Z-1	1423	140±16	1,01±0,50	А-Г-Б
	1450		1,26±0,07	
	1473		1,47±0,40	

Таблица 4

Константы кинетических уравнений и энергии активации процессов образования твердых растворов $\text{Mg}_{2-y}\text{Э}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($0,5 < y < 1,5$) высокотемпературной модификации, где Э – элемент, образующий модифицирующий оксид

Индекс состава	Температура обжига, К	$E_{\text{А}}$, кДж/моль	$K \cdot 10^2$, ч ⁻¹	Условное обозначение уравнения
І	1473	811±90	0,38±0,80	А-Я
	1500		1,23±0,09	
	1523		3,42±0,90	
С(І)	1373	759±90	0,06±0,03	А-Я
	1423		0,54±0,02	
	1473		4,80±1,00	
M-1	1373	331±60	0,50±0,25	А-Г-Б
	1423		3,78±0,80	
	1473		2,30±0,80	
F-1	1473	1040±75	0,25±0,09	А-Я
	1500		1,13±0,05	
	1523		2,57±0,35	

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием дифференциального сканирующего калориметра TGA/DSC 1HT/319 системы STAR[®] компании METTLER TOLEDO (Германия) с привлечением программного обеспечения STAR[®] SW 9.20 определены тепловые эффекты реакций фазообразования $Mg_{1-x}Al_xO_4$ и $Mg_{2-y}Al_4Si_5O_{18}$.

На основании экспериментально определенных величин тепловых эффектов (ΔH°_T) реакций фазообразования твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x}Al_xO_4$ и алюмосиликатов $Mg_{2-y}Al_4Si_5O_{18}$ по известной методике [6–8] с привлечением справочных данных [4, 6, 9, 10] рассчитаны отсутствующие в литературных источниках стандартные теплоты образования ($\Delta H^\circ_{f, 298}$) твердых растворов $Mg_{1-x}Al_xO_4$ и $Mg_{2-y}Al_4Si_5O_{18}$, представленные в табл. 5.

Сравнение значений стандартных теплот образования ($\Delta H^\circ_{f, 298}$) алюминатов Al_2O_3 (табл. 6), рассчитанных в соответствии с указанной методикой, со значениями, представленными в справочной литературе, подтверждает допустимость используемого ме-

тода и позволяет считать результаты расчета достаточно точными. Суммарная погрешность при расчете стандартной теплоты образования соединения с учетом погрешностей, вносимых при экспериментальном определении тепловых эффектов реакций фазообразования и при использовании данных справочной литературы, может достигать 5–15%.

Несмотря на отсутствие принципиальной корреляционной связи между кинетическими и термодинамическими характеристиками различных процессов, авторами [6] приводятся приближенные правила и уравнения, позволяющие установить взаимосвязь величины активационного барьера (E_A) с абсолютным значением теплового эффекта (ΔH°_T) для серий однотипных реакций.

На основании результатов высокотемпературных калориметрических исследований проведено сопоставление кинетических характеристик и тепловых эффектов реакций фазообразования твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x}Al_xO_4$ и алюмосиликатов $Mg_{2-y}Al_4Si_5O_{18}$ в исследованных системах MgO (MnO , FeO , CuO , Cu_2O , ZnO) – Al_2O_3 – SiO_2 .

Таблица 5

Сводная таблица расчетных значений стандартных теплот образования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов

Индекс состава	Формула соединения	Расчетное значение стандартной теплоты образования $-\Delta H^\circ_{f, 298}$, кДж/моль	Стандартный тепловой эффект процесса фазообразования $-\Delta H^\circ_T$, кДж	Температура процесса фазообразования T , К
M-1	$Mn_{0,5}Mg_{0,5}Al_2O_4$	2259	7,15	1141±13
F-1	$Fe_{0,245}Mg_{0,755}Al_2O_4$	2209	8,50	1261±20
C-1	$Cu_{0,5}Mg_{0,5}Al_2O_4$	2301	5,54	1123±20
C(I)	$Cu_{0,13}Mg_{0,87}Al_2O_4$	2348	18,44	1112±29
Z-1	$Zn_{0,45}Mg_{0,55}Al_2O_4$	2090	13,03	1139±14
M-1	$Mn_{0,88}Mg_{1,12}Al_4Si_5O_{18}$	9066	39,73	1293±7
F-1	$Fe_{0,49}Mg_{1,51}Al_4Si_5O_{18}$	9909	8,50	1473±28
F-4	$Fe_2Al_4Si_5O_{18}$	9218	8,39	1255±20
M-4	$Mn_3Al_2Si_2O_{10}$	5135	4,40	1251±15

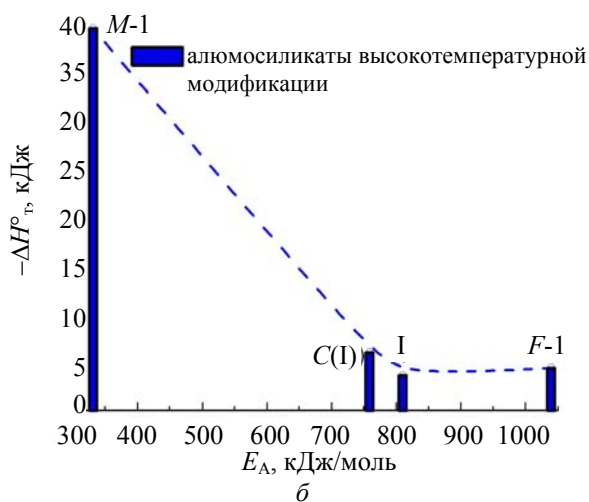
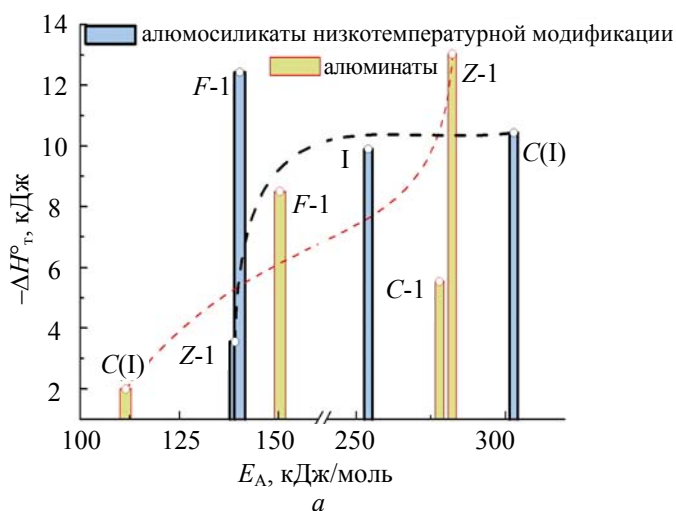
Таблица 6

Расчетные и справочные значения стандартных теплот образования алюминатов

Соединение	Расчетное значение $-\Delta H^\circ_{f, 298}$, кДж/моль	Справочное значение [4] $-\Delta H^\circ_{f, 298}$, кДж/моль	Отклонение расчетных значений от справочных, %
$MgAl_2O_4$	2486	2313	7,4
$MnAl_2O_4$	2080	2098	0,9
$FeAl_2O_4$	2018	1982	1,8
$CuAl_2O_4$	2029	1808	12,2
$ZnAl_2O_4$	2073	2067	0,3

Энергия активации для процессов фазообразования твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x}Al_xO_4$ и алюмосиликатов низкотемпературной модификации $Mg_{2-y}Al_yAl_4Si_5O_{18}$ возрастает при увеличении абсолютного значения величины теплового эффекта исследуемого процесса (рисунок, а). Такое соотношение позволяет сделать вывод, что незначительная величина теплового эффекта таких реакций не оказывает влияния на кинетику процесса в заметной степени.

Для реакций фазообразования алюмосиликатов высокотемпературной модификации $Mg_{2-y}Al_yAl_4Si_5O_{18}$, протекающих при более высоких температурах и сопровождающихся выделением большего количества теплоты, установлено уменьшение энергии активации процесса при увеличении абсолютной величины его теплового эффекта (рисунок, б).



Соотношение между тепловыми эффектами и энергиями активации реакций фазообразования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов низкотемпературной модификации (а) и твердых растворов алюмосиликатов высокотемпературной модификации (б)

Заключение. Таким образом, в результате комплекса проведенных исследований экспериментально определены тепловые эффекты реакций фазообразования в модифицированных магний-алюмосиликатных системах MgO (MnO , FeO , CuO , Cu_2O , ZnO) – Al_2O_3 – SiO_2 методом ДСК; определены отсутствующие в справочной литературе стандартные теплоты образования твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x}Al_xO_4$ и алюмосиликатов $Mg_{2-y}Al_yAl_4Si_5O_{18}$; экспериментально установлено, что процессы фазообразования в исследуемых системах удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями анти-Гинстлинга-Броунштейна (А-Г-Б) для твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x}Al_xO_4$ и соединений алюмосиликатного ряда низкотемпературной модификации $Mg_{2-y}Al_yAl_4Si_5O_{18}$ и анти-Яндера (А-Я) для твердых растворов алюмосиликатов высокотемпературной модификации $Mg_{2-y}Al_yAl_4Si_5O_{18}$; получены значения констант кинетических уравнений и энергий активации исследуемых реакций; установлено соотношение между кинетическими характеристиками и тепловыми эффектами реакций фазообразования твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x}Al_xO_4$ и алюмосиликатов $Mg_{2-y}Al_yAl_4Si_5O_{18}$ в исследуемых модифицированных магний-алюмосиликатных системах MgO (MnO , FeO , CuO , Cu_2O , ZnO) – Al_2O_3 – SiO_2 .

Термодинамические и кинетические характеристики исследуемых реакций фазообразования $Mg_{1-x}Al_xO_4$ и $Mg_{2-y}Al_yAl_4Si_5O_{18}$ в системах MgO (MnO , FeO , CuO , Cu_2O , ZnO) – Al_2O_3 – SiO_2 в комплексе могут быть использованы как при проведении научных исследований модифицированных магний-алюмосиликатных систем, так и при разработке технологии получения на их основе термостойких и электроизоляционных керамических материалов.

Литература

- Салычиц, О. И. Влияние оксидов железа (II) и стронция на структуру и свойства магний-алюмосиликатной керамики / О. И. Салычиц, Е. М. Дятлова // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2007. – № 3. – С. 104–107.
- Салычиц, О. И. Температурный коэффициент линейного расширения керамических материалов, образующихся в системе MgO – Al_2O_3 – SiO_2 , модифицированной оксидами MnO , FeO , C_2O , CuO и ZnO , при нагревании / О. И. Салычиц, С. Е. Орехова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 12–16.
- Салычиц, О. И. Влияние оксидов 3d-элементов на прочностные свойства керамики на основе $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ / О. И. Салычиц, С. Е. Орехова, А. В. Дорожко // Химия твердого тела и

функциональные материалы – 2008: тез. докл. Всеросс. конф., Екатеринбург, 21–24 окт. 2008 г. / Рос. акад. наук; редкол.: Г. П. Швейкин [и др.]. – Екатеринбург, 2008. – С. 311.

4. Третьяков, Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с.

5. Салычиц, О. И. Кинетика фазообразования в системе $\text{MgO (ZnO)} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / О. И. Салычиц, С. Е. Орехова // Свиридовские чтения: сб. ст. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: Т. Н. Воробьева [и др.]. – Минск, 2008. – Вып. 4. – С. 38–43.

6. Бабушкин, В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во лит-ры по стр-ву, 1972. – 352 с.

7. Иванова, Л. И. Зависимость между теплоемкостью твердых веществ и температурой

первого фазового перехода / Л. И. Иванова // Журнал физической химии. – 1961. – Т. XXXV, № 9. – С. 2120.

8. Ландия, Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии / Н. А. Ландия. – Тбилиси: Изд-во Груз. ССР, 1962. – 224 с.

9. Термические константы веществ: в 10 вып. / редкол.: В. Глушко (отв. ред.) [и др.]. – М.: ВИНТИ, 1966–1982. – Вып. IV, ч. 1. – 1973. – 510 с.; Вып. V. – 1971. – 532 с.; Вып. VI, ч. 1. – 1972. – 370 с.; Вып. IX. – 1979. – 574 с.

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

Поступила 31.03.2010

УДК 666.11.01

И. А. Левицкий, д-р техн. наук, профессор (БГТУ); Е. И. Блинова, доцент (БГТУ);
Л. Ф. Папко, доцент (БГТУ); Ю. Г. Павлюкевич, доцент (БГТУ)

РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Разработана методика построения регрессионной зависимости вязкости стекол от двух групп факторов. Получено регрессионное уравнение зависимости низкотемпературной вязкости стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ от состава и температуры. Создание адекватной математической модели позволяет проводить практические расчеты вязкости боросиликатных стекол.

The construction procedure of regression dependences glasses's viscosity on two factor groups was elaborated. The regression equation of dependence low-temperature glass on the basis of $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system on structure and temperature was obtained. Development of adequate mathematical model allows to spend practical calculations of the viscosity of borosilicate glasses.

Введение. Вязкость является важнейшим свойством стекла. Она определяет его основные технологические характеристики и саму возможность получения стекла из расплава. В связи со сложностью экспериментального определения вязкости стекол, требующего наличия комплекса дорогостоящих приборов, большое внимание уделяется разработке методов расчета вязкости по составу стекол. Для практики стеклодела применимы методы расчета, основанные на эмпирических данных.

Все существующие методы расчета вязкости можно условно разделить на две группы в зависимости от типа модели. Первую группу составляют линейные модели, основанные на том, что концентрационная зависимость тех или иных параметров в первом приближении может быть описана линейным уравнением:

$$P = \sum_{i=1}^n g_{i,p} C_i, \quad (1)$$

где P – рассчитываемый параметр; i – индекс компонента; n – число компонентов; g – «парциальный» коэффициент; C – концентрация компонента.

В линейных моделях в качестве величины P фигурируют значения температуры при фиксированных значениях вязкости либо постоянные уравнения ее температурной зависимости.

Такая модель используется, например, в методе М. В. Охотина, который получил широкое применение для расчета вязкости листовых и тарных стекол в узком интервале составов, включающих, мас. %: 12–16 Na_2O ; 5–12 CaO ; 0–5 MgO ; 0–5 Al_2O_3 [1].

В функциональных моделях рассчитываемый параметр выражается в виде более или менее сложной нелинейной функции концентраций компонентов:

$$P = f(C_1, C_2, \dots, C_n). \quad (2)$$

Наиболее распространенный вид функций – это полиномы. Их достоинства перед другими видами функций состоят в универсальности и чрезвычайно простом алгоритме подбора оптимальных значений постоянных с помощью ме-

тода наименьших квадратов. Основной недостаток полиномов – лавинообразный рост числа постоянных с увеличением количества независимых переменных (компонентов).

К этому типу относится модель, лежащая в основе метода Фогеля – Флучера – Таммана:

$$\lg \eta = A + B/(T - T_0). \quad (3)$$

Метод при описании температурной зависимости вязкости обеспечивает достаточно высокую точность, однако для определения констант A , B и T_0 необходимо иметь экспериментальные данные по вязкости стекла для характеристических температур [1].

В данной статье исследуется зависимость низкотемпературной вязкости от состава стекла и температуры. В рассматриваемой области температур 560–630°C зависимость логарифма вязкости от температуры хорошо описывается линейной функцией. Зависимости вязкости от состава было решено описывать приведенными полиномами Шеффе 2-й степени.

Основная часть. Объектом исследования являются стекла системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, на основе которой получены такие материалы, как глазури, оптические стекла, стекловолокна и др. Область составов стекол охватывает практически значимые интервалы концентраций компонентов.

Для пятикомпонентной системы полином 2-й степени имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \lg \eta = & b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_5 x_5 + b_{12} x_1 x_2 + \\ & + b_{13} x_1 x_3 + b_{14} x_1 x_4 + b_{15} x_1 x_5 + b_{23} x_2 x_3 + b_{24} x_2 x_4 + \\ & + b_{25} x_2 x_5 + b_{34} x_3 x_4 + b_{35} x_3 x_5 + b_{45} x_4 x_5, \end{aligned} \quad (4)$$

где $x_1 = (z_1 - 65) / 10$; $x_2 = (z_2 - 10) / 10$; $x_3 = (z_3 - 10) / 10$; $x_4 = (z_4 - 5) / 10$; $x_5 = z_5 / 10$. Здесь z_1, z_2, z_3, z_4, z_5 – содержание $\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ соответственно, мол. %.

Для получения модели 4 выбраны экспериментальные составы стекол в соответствии с симплекс-решетчатым планом Шеффе [2]. Матрица планирования и химические составы синтезированных стекол приведены в табл. 1.

Таблица 1

Матрица планирования эксперимента и химические составы стекол

Номер состава	Матрица планирования					Химический состав стекла, мол. %				
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃
1	1	0	0	0	0	75	10	10	5	0
2	0	1	0	0	0	65	20	10	5	0
3	0	0	1	0	0	65	10	20	5	0
4	0	0	0	1	0	65	10	10	15	0
5	0	0	0	0	1	65	10	10	5	10
6	0,5	0,5	0	0	0	70	15	10	5	0
7	0,5	0	0,5	0	0	70	10	15	5	0
8	0,5	0	0	0,5	0	70	10	10	10	0
9	0,5	0	0	0	0,5	70	10	10	5	5
10	0	0,5	0,5	0	0	65	15	15	5	0
11	0	0,5	0	0,5	0	65	15	10	10	0
12	0	0,5	0	0	0,5	65	15	10	5	5
13	0	0	0,5	0,5	0	65	10	15	10	0
14	0	0	0,5	0	0,5	65	10	15	5	5
15	0	0	0	0,5	0,5	65	10	10	10	5

В настоящем исследовании проведено экспериментальное определение вязкости опытных стекол в температурном интервале стеклования. Низкотемпературная вязкость стекол в пределах 10^9 – 10^{14} Па·с измерялась на вискозиметре модели Orton BBV-1000 (США), предназначенном для нахождения характеристических точек отжига и трансформации. В основе работы прибора лежит метод определения вязкости по изгибу стержня. Для проведения исследований образцы готовились в виде балочек с сечением 3×3 мм.

По ходу проведения эксперимента измерялись значения вязкости при температурах от 560°C до 630°C. Графики зависимости логарифма вязкости от температуры для отдельных образцов приведены на рис. 1 и 2. Аналогичным образом представляются графические зависимости стекол остальных составов.

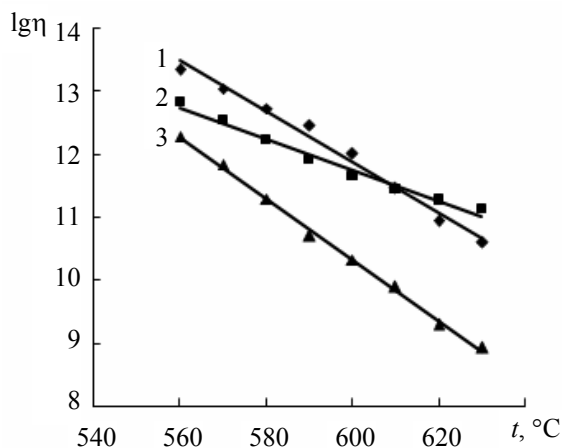


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости стекол: 1, 2, 3 – номера составов

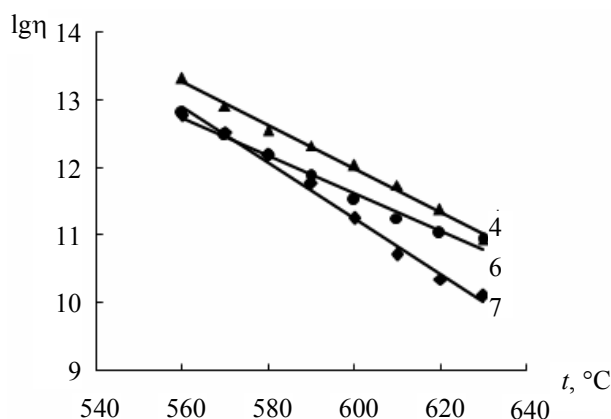


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости стекол: 4, 6, 7 – номера составов

Из графиков зависимости логарифма вязкости стекол от температуры можно заключить, что для всех рассмотренных составов в указанном диапазоне температур зависимость логарифма вязкости от температуры можно считать линейной (коэффициент корреляции 0,99 и выше). Поэтому для построения математической модели зависимости логарифма вязкости от состава стекла и температуры решено использовать линейную зависимость от температуры и коэффициенты уравнения (4) представить в следующем виде:

$$b_j = a_{j0} + a_{j1}t. \quad (5)$$

Построение математической модели проводилось в два этапа. На первом этапе были определены регрессионные уравнения зависимости логарифма вязкости от состава вида 4 (табл. 1) при фиксированных температурах. На втором этапе определена зависимость полученных коэффициентов от температуры.

На первом этапе после получения регрессионных уравнений зависимости логарифма вязкости от состава проведен статистический анализ этих уравнений. Дисперсия воспроизводимости была оценена по данным параллельных наблюдений для 2, 3 и 9-го составов: $s^2 = 0,013$, ее число степеней свободы $f = 19$.

Для проверки адекватности исходных моделей вида 4, полученных при фиксированных температурах, осуществлены измерения вязкости для трех дополнительных составов стекла (табл. 2).

Таблица 2
Дополнительные составы стекол

Состав	Химический состав стекла, мол. %				
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃
д1	70	15	7,5	5	2,5
д2	67,5	12,5	12,5	5	2,5
д3	67,5	15	10	5	2,5

Сравнение расчетных и экспериментальных значений логарифма вязкости по критерию Стьюдента [2] показало, что на уровне значимости 0,05 все модели могут быть признаны адекватными.

Статистический анализ значимости коэффициентов по критерию Стьюдента выявил, что коэффициенты парных взаимодействий b_{14} , b_{24} , b_{35} и b_{45} незначимы при всех температурах; коэффициент b_{13} незначим при всех температурах, кроме 630°C; b_{12} незначим при всех температурах, кроме 570, 590 и 600°C; b_{34} незначим при температурах 560, 570, 610°C; b_{23} незначим при 620 и 630°C; коэффициенты b_{15} , b_{25} значимы при всех температурах.

В связи с этим было решено провести упрощение уравнения регрессии, исключая эффекты, оказавшиеся незначимыми при всех или при большинстве температур. В результате были исключены эффекты взаимодействия x_1x_3 , x_1x_4 , x_2x_4 , x_3x_4 , x_3x_5 , x_4x_5 .

Значимость коэффициентов парного взаимодействия b_{12} , b_{15} , b_{23} , b_{25} в регрессионной модели свидетельствует о том, что влияние SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, Na₂O на вязкость стекол зависит не только от их содержания в составе, но и от координационного состояния ионов алюминия и бора, степени связности группировок (SiO₄), (AlO₄) и (BO₄). В частности, прочность связей в борсодержащих стеклах зависит от соотношения группировок (BO₄) и (BO₃). На данное соотношение влияет содержание Al₂O₃ и Na₂O. В разработанной модели эта взаимосвязь представлена парными взаимодействиями x_2x_3 и x_2x_5 .

Так как степень полимеризации структурной сетки стекла определяется не только содержанием SiO₂, но и координационным со-

стоянием бора и алюминия, а именно наличием групп (BO_{4/2}Na) и (AlO_{4/2}Na), в состав модели входят члены x_1x_2 , x_1x_5 . С ростом содержания оксида натрия увеличивается число тетраэдрических структурных группировок, возрастает степень полимеризации структурного каркаса стекла, что обуславливает повышение прочности связей и, как следствие, рост показателей вязкости.

Сопоставление данных по температурным зависимостям вязкости стекол, в частности, представленным на рис. 1 и 2, позволяет установить также общие закономерности влияния отдельных компонентов. Определяющее влияние на низкотемпературную вязкость стекол, не содержащих оксид алюминия, оказывает оксид кремния. По мере снижения его содержания на показателях вязкости все в большей мере проявляется влияние замены B₂O₃ на Na₂O. Если при содержании оксида кремния более 70 мол. % вклад оксидов бора и натрия в значения вязкости практически равнозначен, то при более низком содержании SiO₂ оксид натрия оказывает более выраженное флюсующее действие. Следовательно, влияние B₂O₃ и Na₂O на силы внутреннего трения в области температур стеклования определяется прочностью связей В–О и Na–О. Увеличение содержания оксида щелочного металла вызывает образование немоستيковых атомов кислорода и снижает степень связности структуры, а значит, и прочность связей.

Обращает на себя внимание особенность хода кривых температурной зависимости вязкости стекол системы Na₂O – CaO – B₂O₃ – SiO₂ при содержании оксида бора 15 и 20 мол. % (составы 2 и 6). При показателях вязкости менее 10^{12,3} Па·с, соответствующих температуре стеклования, отмечается слабовыраженное снижение их вязкости с ростом температуры. Если повышение содержания оксида натрия приводит к существенному снижению показателей вязкости (составы 7 и 3), то с ростом содержания оксида бора показатели вязкости меняются незначительно.

Следует отметить, что в стеклах, содержащих оксид алюминия, характер влияния оксида бора на температурную зависимость вязкости вполне согласуется с его флюсующим действием.

Изменения хода температурной зависимости вязкости обусловлено, очевидно, влиянием фазового разделения ликвационного типа, присущего боросиликатным стеклам, не содержащим оксид алюминия. Следует отметить, что стекла составов 2 и 6 имеют признаки ликвационного разделения, что проявляется в их опалесценции. При нагревании образцов в процессе измерения вязкости процессы ликвации могут развиваться, что приводит к увеличению доли стекловидной фазы и более высоким показателям вязкости.

В присутствии оксида алюминия в составе стекол жидкофазное разделение подавляется, формируется однофазная структура. Соответственно, влияние оксида бора на показатели вязкости определяется прочностью связи В–О и положением иона бора в структуре стекла.

На сложное влияние ликвационного разделения на вязкость боросиликатных стекол указывается в монографии [3].

Адекватность выведенных моделей была проверена по критерию Фишера. На уровне значимости 0,05 все уравнения регрессии, полученные при фиксированных температурах, являются адекватными за исключением моделей при температуре 630°C. Проверка моделей на дополнительных составах подтвердила их адекватность для всех значений температуры, кроме 630°C. Это связано с тем, что при более высоких температурах, отвечающих пластическому состоянию образцов стекла, температурная зависимость вязкости является нелинейной.

Далее по методу наименьших квадратов были найдены уравнения линейной зависимости коэффициентов упрощенной модели от температуры:

$$\lg \eta = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_5 x_5 + b_{12} x_1 x_2 + b_{15} x_1 x_5 + b_{23} x_2 x_3 + b_{25} x_2 x_5. \quad (6)$$

Адекватность полной модели, отражающей зависимость логарифма вязкости как от состава, так и от температуры, была проверена по критерию Фишера. На уровне значимости 0,05 полученная модель адекватна. Отметим, что значение дисперсии адекватности $s_{ад}^2 = 0,014$ несущественно отличается от дисперсии воспроизводимости $s^2 = 0,013$.

Анализ коэффициентов моделей, полученных при фиксированных температурах, показал:

1) эффекты 1-го порядка b_1, b_2, b_3, b_4, b_5 существенно более значимы, чем эффекты парных взаимодействий;

2) для эффектов парных взаимодействий линейная зависимость от температуры не прослеживается так явно, как для эффектов 1-го порядка.

Исходя из этих соображений, решено было в модели (6) определять линейную зависимость от температуры только для эффектов 1-го порядка.

Таким образом, были найдены коэффициенты уравнения

$$\lg \eta = (a_{10} + a_{11}t)x_1 + (a_{20} + a_{21}t)x_2 + (a_{30} + a_{31}t)x_3 + (a_{40} + a_{41}t)x_4 + (a_{50} + a_{51}t)x_5 + b_{12}x_1x_2 + b_{15}x_1x_5 + b_{23}x_2x_3 + b_{25}x_2x_5.$$

Проверка полученной модели по критерию Фишера, а также на дополнительных составах, представленных в табл. 2, подтвердила ее адекватность. Дисперсия адекватности оказалась равной $s_{ад}^2 = 0,016$.

Представляется интересным тот факт, что такая общая модель адекватно описывает зависимость даже при температуре 630°C.

В результате получено следующее регрессионное уравнение зависимости логарифма вязкости от состава стекла и температуры:

$$\lg \eta = (35,291 - 0,039t)x_1 + (27,757 - 0,027t)x_2 + (39,428 - 0,048t)x_3 + (31,395 - 0,032t)x_4 + (29793 - 0,030t)x_5 - 0,814x_1x_2 + 1,431x_1x_5 + 1,442x_2x_3 - 1,861x_2x_5.$$

Заключение. В результате проведенного исследования разработана методика построения регрессионной зависимости вязкости стекол от двух групп факторов (состава и температуры).

Получено регрессионное уравнение зависимости низкотемпературной вязкости стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ от состава и температуры. Сложное влияние температурно-концентрационных факторов на вязкость боросиликатных стекол предопределило выделение температурного интервала, отвечающего переходу стекла из твердого в пластическое состояние (интервал значений вязкости $10^9 - 10^{14}$ Па·с). В данном температурном интервале зависимость логарифма вязкости от температуры можно считать линейной.

В связи с тем, что влияние оксидов бора и алюминия на свойства стекол определяются их координационным состоянием, которое зависит от соотношения данных компонентов и оксидов-модификаторов, зависимости вязкости от состава описываются приведенными полиномами 2-й степени, учитывающими парные взаимодействия. Оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии подтвердила значимость эффектов взаимодействия компонентов SiO_2 и B_2O_3 , SiO_2 и Al_2O_3 , B_2O_3 и Na_2O , B_2O_3 и Al_2O_3 .

Разработка адекватной математической модели позволяет проводить практические расчеты важного технологического свойства боросиликатных стекол в температурной области стеклования. Разработанная методика построения регрессионной зависимости будет применена для последующих работ в области исследования реологических свойств стеклообразных материалов.

Литература

1. Мазурин, О. В. Расчет вязкости стекол / О. В. Мазурин, Г. П. Николина, М. Л. Петровская. – Л., 1988. – 48 с.
2. Ахназарова, С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М.: Высш. шк., 1985. – 326 с.
3. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О. В. Мазурин [и др.]. – Л.: Наука, 1991. – С.128–135.

Поступила 31.03.2010

УДК 666.21:666.172

Н. М. Бобкова, д-р техн. наук (БГТУ); А. В. Полешук, студент (БГТУ);
Е. Е. Трусова, мл. науч. сотрудник (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ SnO_2 НА СВОЙСТВА СОРТОВЫХ СТЕКОЛ

Исследовано влияние SnO_2 на оптические и физико-химические свойства сортовых стекол. Установлено, что введение SnO_2 в составы силикатных стекол способствует повышению плотности, показателя преломления, дисперсии и химической устойчивости, что позволяет рекомендовать их для изготовления изделий из сортового стекла. Показано, что невысокие значения микротвердости стекол могут быть обусловлены частичным встраиванием групп $[\text{SnO}_4]$ в кремнекислородную структурную сетку.

Influence of SnO_2 on optical and physico-chemical properties of the hollow glasses were studied. It was established that incorporation SnO_2 into silicate glasses raises density, index of refraction, dispersion and chemical stability that makes it possible to produce articles from develop hollow glasses. It was shown that low microhardness glasses may be stipulate by partial incorporation of the group $[\text{SnO}_4]$ into the siliceous structural. The optimal ratio of the SnO_2 was determined for the hollow glasses with specified optical features and physico-chemical properties.

Введение. К высококачественным сортавым стеклам традиционно относятся свинецсодержащие хрустальные стекла. Они отличаются высокой светопропускаемостью (>90%) в видимой части спектра, повышенным значением показателя преломления от 1,535 до 1,550 и высокой дисперсией, обеспечивающей игру света на гранях, а также повышенной плотностью (более 2550 кг/м³), которая непосредственно влияет на значение показателя преломления.

Классические составы хрустальных стекол содержат 24%* PbO , однако производство таких стекол связано с определенными трудностями. Во-первых, оксид свинца относится к первому классу опасности в списке вредных веществ [1], что создает существенные экологические проблемы как при приготовлении шихты и варке стекла из-за улетучивания свинецсодержащих соединений, так и при механической и химической обработке изделий. Во-вторых, в последние годы многократно возросла стоимость свинецсодержащего сырья. Поэтому многие страны отказались от производства свинецсодержащих хрустальных стекол. В этой связи проявляется значительное внимание к разработке бесвинцовых сортовых стекол, близких по своим свойствам к хрустальным. В качестве последних предложены высокобариевые, титанили цирконийсодержащие стекла [2–4], хотя среди них лишь некоторые дошли до промышленного производства, например чешский бариевый хрусталь следующего химического состава, %: SiO_2 – 58, BaO – 18, ZnO – 5, Na_2O – 3, K_2O – 16; его показатель преломления близок к 1,535.

В последние годы запатентован целый ряд составов бесвинцового хрусталя [5–11], однако предлагаемые решения связаны с введением в состав стекла оксидов редкоземельных элементов или других дорогостоящих и малодоступных компонентов.

Наибольший интерес в этом направлении представляют работы, посвященные разработке цирконийсодержащих стекол для высококачественной сортовой посуды. Авторами [12] выполнено систематическое исследование свойств стекол на основе системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ с содержанием ZrO_2 1,0–15,0%. В области составов, содержащих, %, SiO_2 62,0–67,0, ZrO_2 3,0–7,0, B_2O_3 0,1–0,5, ZnO 1,0–6,0, CaO 8,0–12,0, Na_2O 6,5–8,5, K_2O 10,0–12,5, получены стекла с показателем преломления 1,53–1,58 и вязкостными характеристиками, близкими к хрустальным и богемскому стеклам. Однако ZrO_2 значительно «укорачивает» стекла даже при высоком содержании оксидов щелочных металлов (сумма R_2O 18,4–20,4%), что позволяет рекомендовать его только для высокопроизводительной механизированной выработки. К сожалению, практически во всех работах по синтезу бесвинцовых хрустальных стекол не приводятся данные по светопропускаемости и дисперсии, а также по их химической устойчивости. Последнее важно при введении повышенного количества оксидов щелочных металлов. Все это приводит к выводу, что исследования в области синтеза бесвинцовых сортовых стекол с показателем преломления и дисперсией, близкими к хрустальным стеклам, целесообразно продолжить.

Основная часть. Для выбора оксидов, способных повысить светотехнические свойства сортовых стекол, были проанализированы данные по парциальным свойствам ряда оксидов

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание.

тяжелых металлов. Среди оксидов, повышающих не только показатель преломления, но и дисперсию, а также оксидов крупных катионов, повышающих светопрозрачность, представляют интерес оксиды, имеющие высокие значения парциальных чисел для показателя преломления и дисперсии в силикатных стеклах. Согласно данным [13], к ним относятся оксиды (за исключением оксидов редкоземельных элементов), представленные в табл. 1. Наибольшим преимуществом обладает оксид висмута Bi_2O_3 . Однако, кроме высокой стоимости, он способствует повышению кристаллизационной способности стекол. По своим парциальным свойствам наиболее близким к PbO является диоксид титана. Но введение TiO_2 не только сильно «укорачивает» стекло, но и снижает светопрозрачность за счет склонности к образованию железотитановых окрашивающих комплексов даже при незначительном содержании оксида железа.

Таблица 1
Значения парциальных чисел оксидов
в силикатных системах

Оксиды	Парциальные числа	
	n_D	$\Delta n \cdot 10^5$
PbO	2,15–2,35	5 280–7 440
ZrO_2	2,20	2 250
TiO_2	2,00–2,25	5 200–6 400
BaO	1,88	1 890
SnO_2	1,94	2 000
Bi_2O_3	3,15	12 500

Значительный интерес представляет исследование циркониевых стекол в присутствии BaO [14]. При введении в состав сортового стекла 5% ZrO_2 и 7% BaO показатель преломления составляет 1,552, а средняя дисперсия – $930 \cdot 10^{-5}$. При этом, кроме положительного влияния ZrO_2 и BaO на оптические характеристики, оксид бария снижает высокотемпературную вязкость, повышает устойчивость к кристаллизации и светопрозрачность стекол.

Диоксид олова относится к сравнительно слабо изученным оксидам в стеклообразующих системах. Имеются сведения о повышении плотности стекол в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ при содержании SnO_2 1,5; 3,0 и 4,5% [15].

Установлено снижение значений температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) с увеличением содержания SnO_2 в системах $\text{Na}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ [16]. В работе [16] отмечается, что введение SnO_2 в стекла существенно повышает их химическую устойчивость, особенно щелочестойкость. Авторами [17] указано на использование SnO_2 при синтезе электродных стекол. Однако в ряде работ

SnO_2 рассматривается как катализатор кристаллизации [18–20]. Авторами [21] установлено, что растворимость SnO_2 в расплавах системы $\text{K}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ограничивается 10%. Дальнейшее повышение SnO_2 приводит к постепенному глушению расплава за счет выделения касситерита. Во всех рассматриваемых случаях при введении SnO_2 в состав стекла наблюдалось снижение микротвердости, что может служить предпосылкой для получения так называемых «мягких» стекол.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния SnO_2 на оптические и физико-химические свойства сортовых стекол. В качестве основы для исследования выбрана стеклообразующая система $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{BaO} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ с содержанием SnO_2 до 10%. Составы экспериментальных стекол приведены на рис. 1. Синтез стекол осуществлялся в корундизовых тиглях в газовой печи при максимальной температуре 1450°C. Все стекла хорошо проварились и осветлились. В результате синтеза были получены бесцветные высокопрозрачные стекла.

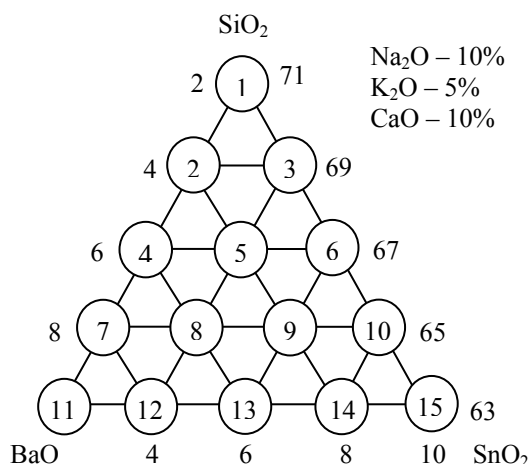


Рис. 1. Область составов опытных стекол

Одним из важных критериев при оптимизации стеклянных матриц является устойчивость их стеклообразного состояния в интервале температур формования. Изучение кристаллизационной способности стекол показало, что у них полностью отсутствует склонность к кристаллизации в интервале температур 600–1050°C.

Для синтезированных стекол исследованы такие свойства, как температура начала размягчения, ТКЛР, микротвердость, плотность, и рассчитаны показатель преломления и средняя дисперсия. Плотность стекол изменяется от 2520 до 2710 кг/м³ и существенно возрастает с увеличением содержания BaO и SnO_2 (рис. 2).

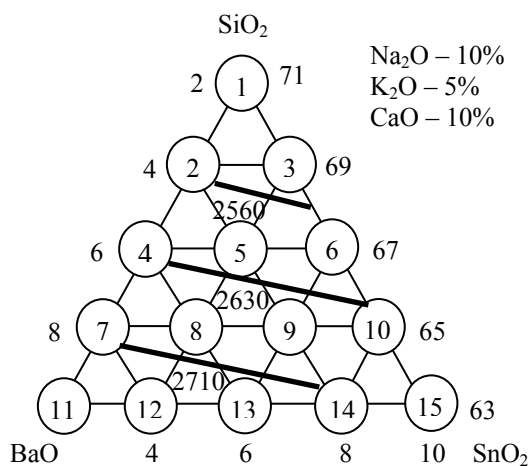


Рис. 2. Зависимость плотности стекол от состава

Данные на рис. 2 приводят к выводу, что по влиянию на плотность как BaO, так и SnO₂ очень близки друг к другу. Это обусловлено близкими значениями молярной массы оксидов. Следовало ожидать, что и зависимость показателя преломления от состава будет иметь идентичный характер. Однако сравнение зависимостей плотности и показателя преломления выявило некоторые различия (рис. 3).

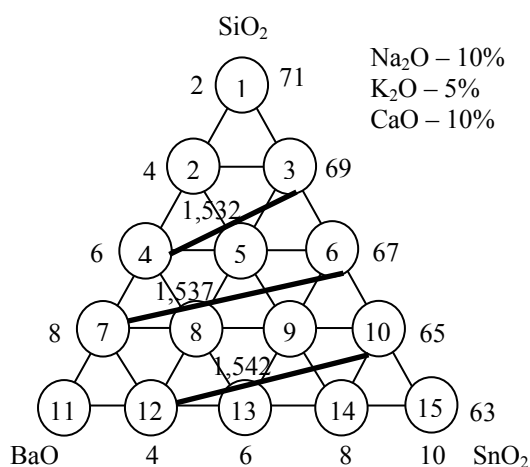


Рис. 3. Зависимость показателя преломления стекол от состава

Если на плотность наибольшее влияние оказывает BaO, то на показатель преломления – SnO₂. Величина показателя преломления в составах стекол, содержащих 63–67% SiO₂ при суммарном содержании BaO + SnO₂ 10–12%, составляет 1,535–1,545, что отвечает требованиям для хрустальных стекол.

Обращает на себя внимание сравнительно невысокие значения микротвердости экспериментальных стекол, которые в зависимости от

состава изменяются в пределах от 3700 до 4400 МПа, что дает основание предполагать возможность использования различных способов механической обработки для декорирования изделий.

Невысокие значения микротвердости стекол могут быть обусловлены особенностями встраивания ионов олова в кремнекислородную структурную сетку. Величина ионного радиуса Sn⁴⁺ составляет 0,067 нм, при таком значении следует ожидать проявления координационных чисел 6 и 4 и, как следствие, формирование групп [SnO₆] и [SnO₄]. В тетраэдрическом окружении олово может выступать в роли иона, замещающего ион Si⁴⁺ и встраивающегося в кремнекислородную структурную сетку. Устойчивости групп [SnO₄] способствует наличие в стекле крупных катионов. Поскольку суммарное количество BaO и K₂O как оксидов с крупными катионами (ионный радиус K⁺ 0,133 нм, Ba²⁺ 0,138 нм) в исследуемых стеклах превышает содержание SnO₂, можно предположить, что олово в матрице стекла присутствует в основном четырехкоординированном состоянии. Так как по своим размерам тетраэдр [SnO₄] существенно превышает размер тетраэдра [SiO₄], встраивание групп [SnO₄] в кремнекислородную структурную составляющую приводит к значительным деформационным искажениям и, как следствие, к снижению прочностных характеристик стекол.

В табл. 2 приведены пределы изменения оптических и физико-химических свойств синтезированных стекол. По наиболее оптимальному сочетанию свойств стекол рекомендуются составы, содержащие 6–8% BaO и 4–8% SnO₂ при концентрации SiO₂ не выше 67%. При этом подтверждено положительное влияние SnO₂ на такие свойства силикатных стекол, как плотность, показатель преломления, химическая устойчивость.

Таблица 2

Свойства синтезированных стекол

Свойства	Пределы изменения свойств
Склонность к кристаллизации	Отсутствует
Температура начала размягчения, °C	580–620
ТКЛР · 10 ⁷ , K ⁻¹	89,5–95,9
Плотность, кг/м ³	2690–2750
Микротвердость, МПа	3700–4400
Водостойкость (по потере массы), мг/г	0,36–0,63
Показатель преломления	1,535–1,570
Дисперсия Δn · 10 ⁵	930–960

По сравнению с циркониевобариевыми составами оловобариевые стекла имеют более низкую температуру начала размягчения, микротвердость и более высокую химическую устойчивость, однако несколько уступают по показателю преломления.

Заключение. Введение SnO_2 в составы сортовых стекол способствует повышению плотности стекол, показателя преломления, дисперсии и химической устойчивости. При этом снижается микротвердость стекол, что обеспечивает возможность использования механических способов декорирования стеклянных изделий. Установлена область оптимальных составов стекол с введением SnO_2 в количестве 4–8% и BaO 7–10% для получения сортовых стекол, близких по оптическим свойствам к хрустальным.

Литература

1. Гигиенические нормативы химических веществ в окружающей среде / под общ. ред. В. В. Семенковой. – СПб.: Профессионал, 2005. – 762 с.
2. Федорова, В. А. Производство сортовой посуды / В. А. Федорова, Ю. А. Гулоян. – М.: Легкая и пищевая пром., 1983. – 182 с.
3. Гулоян, Ю. А. Выработка выдувных изделий из стекла / Ю. А. Гулоян. – М.: Стройиздат, 1988. – 254 с.
4. Юдин, Н. А. Технология стеклотары и сортовой посуды / Н. А. Юдин, А. И. Запорожский. – М.: Высш. шк., 1970. – 256 с.
5. Стекло, не содержащее свинца, и посуда и декоративные хрустальные изделия из него: пат. 2129100 Рос. Федерации, МПК6 С 03 С 3/085 / А. В. Поликарпов. – № 94044493/03; заявл. 10.12.1993; опубл. 20.04.1999.
6. Стеклаемая смесь для высокосортного стекла: пат. 2137725 Рос. Федерации, МПК6 С 03С3/078 / Д. Боски, Ф. Палоски. – № 97111785/03; заявл. 11.12.1995; опубл. 20.09.1999.
7. Бессвинцовое и безбариевое хрустальное стекло с высоким светопропусканием: пат. 2102345 Рос. Федерации, МПК6 С 03 С 3/097 / Ш. Глазверке. – № 93004837/03; заявл. 09.04.1993; опубл. 20.01.1998.
8. Стекло: пат. 2132300 Рос. Федерации, МПК6 С 03 С 00 3/95 / А. П. Сивко. – № 94032198; заявл. 01.04.2006; опубл. 07.10.2007.
9. Хрустальное стекло: пат. 2311362 Рос. Федерации, МПК6 С 03 С 3/102 / Ю. А. Щепочкина. – № 2006116023/03; заявл. 10.05.2006; опубл. 27.11.2007.
10. Хрустальное стекло: пат. 2312078 Рос. Федерации, МПК С 03 С 3/102 / Ю. А. Щепочкина. – № 2006121125/03; заявл. 12.06.2006; опубл. 10.12.2007.
11. Бессвинцовое хрустальное стекло: пат. 10999 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 03С 3/076 / И. М. Терещенко, Л. Г. Шишканова, М. В. Дяденко. – № а20070135; заявл. 08.02.2007; опубл. 30.08.2008.
12. Циркониевое стекло для производства высококачественной сортовой посуды / В. Ю. Гойхман [и др.] // Стекло мира. – 2007. – № 1. – С. 54–55.
13. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 350 с.
14. Бобкова, Н. М. Разработка составов сортовых стекол с повышенными светотехническими характеристиками / Н. М. Бобкова, Е. А. Крутикова // Стекло и керамика. – 2010. – № 2. – С. 5–7.
15. Зайонц, Л. А. Влияние различных факторов на свойства высококремнеземистых стекол, содержащих окислы элементов IV группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева / Л. А. Зайонц, Ю. В. Рогожин // Стекло. – 1972. – № 2. – С. 20.
16. Павлушкин, Н. М. Основы технологии ситаллов / Н. М. Павлушкин. – М.: Стройиздат, 1988. – 256 с.
17. Электродные свойства стекол систем $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ / А. И. Парфенов [и др.] // Физика и химия стекла. – 1977. – Т. 3, № 2. – С. 161–167.
18. Тыкачинский, И. Д. Изучение начальных стадий кристаллизации стекол с помощью спектроскопии ядерного гамма-резонанса / И. Д. Тыкачинский, Я. А. Федоровский, Э. П. Дайн // Физико-химические основы получения новых жаростойких неорганических материалов: тезисы докладов XII научной сессии Совета. – Тбилиси, 1970. – С. 135–136.
19. Исследование влияния термообработки на структуру и свойства продуктов кристаллизации оловотитансодержащего стекла пироксенового состава / Л. А. Жунина [и др.] // Стекло. – 1978. – Вып. 7. – С. 78–84.
20. Скрипко, Г. Г. Исследование влияния температурно-временных условий термообработки на некоторые свойства оловосодержащих стекол // Стекло. – 1979. – Вып. 8. – С. 88–92.
21. Бобкова, Н. М. Кристаллизация стекол системы $\text{K}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, модифицированных SnO_2 / Н. М. Бобкова, Н. М. Кузьменкова // Стекло и керамика. – 2008. – № 11. – С. 11–14.

Поступила 31.03.2010

УДК 666.3.022

И. В. Пиш, профессор (БГТУ); С. Е. Баранцева, ст. науч. сотрудник (БГТУ); А. Л. Беланович, вед. науч. сотрудник (БГУ); Ю. А. Климош, доцент (БГТУ); В. Г. Лугин, доцент (БГТУ)

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА СТЕНОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены результаты исследования влияния гидрофобизирующих органоминеральных покрытий на адгезионные свойства поверхности керамического кирпича. Определен оптимальный состав гидрофобизатора, режим нанесения и закрепления его на поверхности изделий. Установлено, что гидрофобизация поверхности улучшает влагозащитные характеристики и повышает показатели физико-химических свойств керамического кирпича.

The results of investigation of influence of water-repellent organomineral coatings on adhesive properties of ceramic brick surface have been presented. Optimal composition of hydrophobizator was determined; the mode of its carrying and fastening on the surface of material has been established. It was established that hydrophobization of the surfaces improves washdown characteristics and increases dates of physical and chemical properties of the ceramic brick.

Введение. Ускоряющиеся темпы развития строительной индустрии, в частности промышленного и жилищного строительства, требуют не только увеличения количества основного материала – керамического кирпича, но и улучшения его качественных показателей, позволяющих продлить долговечность, межремонтный период, повысить комфорт и эстетичность сооружений.

В легкоплавких глинах, из которых формуют стеновые материалы, содержатся растворимые соли, которые при сушке диффундируют на поверхность изделий и образуют белые пятна, так называемые высолы. В настоящее время устранить указанные дефекты можно за счет образования влагозадерживающих пленок на ложковых и тычковых гранях кирпича-сырца. В качестве компонентов таких пленок используются различные эмульсии, позволяющие регулировать влагоперенос с лицевых поверхностей, не изменяя цвет самого изделия.

Актуальной задачей является не только предотвращение диффузии растворимых солей, но и сохранение цветовой гаммы поверхности кирпича, что достигается использованием гидрофобизаторов – веществ, обладающих водоотталкивающими свойствами, которые предотвращают проникновение влаги в поры керамического кирпича. Тем самым сохраняется механическая прочность и морозостойкость изделий при эксплуатации зданий и сооружений.

Соли, постоянно присутствующие в кирпиче или бетоне, сами по себе вреда практически не причиняют, но вследствие движения воды в массиве стены и ее испарения с поверхности, сопровождающегося образованием белесых или цветных солевых разводов – «высолов», происходит процесс коррозии строительного материала.

Высолы могут иметь непредсказуемый химический состав и разнообразное происхождение,

что во многом определяется месторождением глины, из которой формуют кирпич. Иногда, кроме традиционных кальциевых отложений, на стене обнаруживаются зеленоватые разводы солей меди, железа и даже ванадия. Как будет выглядеть кладка, предугадать нельзя: высолы могут появиться как в процессе строительства, так и по прошествии нескольких лет эксплуатации дома [1–3].

Основная часть. Одним из наиболее эффективных способов блокировки высолообразования на поверхностях наружных стен зданий является обработка поверхности гидрофобизирующими составами.

Цель гидрофобизации – резкое снижение способности изделий и материалов смачиваться водой и водными растворами при сохранении паро- и газопроницаемости. В практике строительства чаще всего применяются силиконовые гидрофобизаторы (СГ) на основе: алкилсиликонатов калия, алкоксисиланов; гидросодержащих силоксанов; гидроксилсодержащих силоксанов (каучуки).

Все материалы, применяемые при возведении зданий и сооружений, за исключением металлов, стекла и сплошных пластиков, обладают в большей или меньшей степени пористой структурой. Наличие пор и капилляров позволяет конструкции «дышать», обеспечивая поддержание микроклимата, благоприятного для здоровья человека. Вместе с тем, существование пор и капилляров ставит проектировщиков и строителей перед необходимостью позаботиться о гидрофобизации сооружения. В противном случае влага, попавшая в капиллярную сеть кирпича или бетона, начинает мигрировать по микропустотам. Результат – не только мокрые стены, имеющие склонность к промерзанию (при увеличении влажности ограждающих конструкций зданий на 10–20% их теплоизоляционная спо-

способность снижается на 50%), но и вынос растворимых солей на поверхность стен [1–3].

Компонентами гидрофобизатора являлись: кислота ортофосфорная, оксиды цинка и кальция, кислота борная, силан-силоксановая эмульсия BS 1001, вода.

Получение гидрофобизирующего состава осуществляли путем последовательного растворения в воде предварительно приготовленного раствора кальцийцинкборфосфатной связки, алюминия азотнокислого 9-водного и силан-силоксановых эмульсий при различных соотношениях компонентов.

Использование неорганического вяжущего холодного отверждения в сочетании с силан-силоксановой эмульсией позволило обеспечить формирование гидрофобного слоя в порах и на поверхности керамических стеновых материалов, что явилось основой разработки гидрофобизирующего состава для улучшения влагозащитных свойств керамических стеновых материалов.

При нанесении состава на поверхность керамических стеновых материалов кальцийцинкборфосфатное связующее вступает в химическое взаимодействие с их поверхностью. Процесс химического модифицирования сопровождается образованием в порах и на поверхности керамического материала пористой пленки, состоящей из фосфатов кальция, алюминия, цинка и железа. Именно эта пленка определяет высокие прочностные характеристики системы «гидрофобное покрытие – керамическая подложка» и увеличивает поверхностную прочность керамического материала. При этом происходит разрушение силан-силоксановой эмульсии, входящей в состав гидрофобизирующего состава, с образованием силиконовой смолы, модифицирующей пористую структуру формируемых фосфатов металлов. Это придает керамическому материалу водоотталкивающие свойства и способствует уменьшению капиллярной адсорбции воды, но не блокирует его поры и капилляры, что позволяет керамическому материалу «дышать».

В качестве объектов исследования были использованы керамические кирпичные массы ОАО «Керамика» (г. Витебск), ОАО «Керамин» (г. Минск), ОАО «Минский завод строительных материалов». Исходными составляющими керамических масс являлись глины месторождений «Осетки» (Витебская обл.) и «Гайдуков-

ка» (Минская обл.), отходы формовочно-песчаных смесей и гранитные отсеивы.

Глина месторождения «Осетки» – коричневого цвета, легкоплавкая; минералогический состав представлен каолинитом, монтмориллонитом, кварцем. Ее огнеупорность 1290°C; число пластичности 12,0–16,2; коэффициент чувствительности к сушке 1,1–1,2; относится к группе каолинит-монтмориллонит-гидрослоистых глин; дисперсная; умереннопластичная; среднечувствительная к сушке; неспекающаяся; среднетемпературного спекания.

Глина месторождения «Гайдуковка» – светло-коричневого цвета, легкоплавкая, в зависимости от залегания пласта может быть кислая или полукислая. Минералогический состав глины представлен кварцем, каолинитом, монтмориллонитом, нефелином. Ее огнеупорность 1195°C, число пластичности 11,4–13,5, коэффициент чувствительности к сушке 1,12–1,21; относится к группе каолинит-монтмориллонит-гидрослоистых глин; дисперсная; умереннопластичная, среднечувствительная к сушке; неспекающаяся.

Химический состав глин месторождений «Осетки» и «Гайдуковка» представлен в табл. 1.

По данным дифференциально-термического анализа (ДТА) [4], при нагревании полиминеральных глин месторождений «Осетки» и «Гайдуковка» происходят в целом закономерные для этих глин физико-химические процессы: выделение воды, а также частичная аморфизация глинистого вещества, разрушение структуры каолинита, дегидратация минералов группы гидрослюд (250–650°C), реакции декарбонизации (650–940°C), выгорание органических примесей (280–350°C).

Из пластичных масс были изготовлены керамические образцы размером 50×25×15 мм. После обжига при температуре 1000°C на их поверхность наносился гидрофобизатор различными технологическими приемами – окунанием, кистью и пульверизацией. При проведении эксперимента гидрофобизатором покрывались постельная, ложка и тычковая поверхность для направленного влагопереноса и выделения солей на непокрытые поверхности.

Кроме того, для сравнения эффективности воздействия гидрофобизатора и установления оптимальных параметров режима нанесения и закрепления состава часть образцов покрывалась полностью.

Таблица 1

Химический состав глин

Месторождение глины	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп*
«Осетки»	50,24	18,02	7,60	0,21	6,16	3,00	1,20	3,72	8,17
«Гайдуковка»	56,70	12,28	4,13	0,76	8,59	2,78	0,46	3,05	11,40

* – потери при прокаливании

В процессе исследования основного свойства – водопоглощения образцов, обработанных различными гидрофобизаторами, представляющими собой как чистую эмульсию BS 1001, так и комбинации различных составляющих, установлено, что для покрытых образцов, на которые состав наносили с помощью кисти, оптимальной временной экспозицией сушки является 7 сут.

На рис. 1 представлена кинетика изменения водопоглощения керамических образцов, обработанных различными составами с помощью кисти, в зависимости от природы гидрофобизатора.

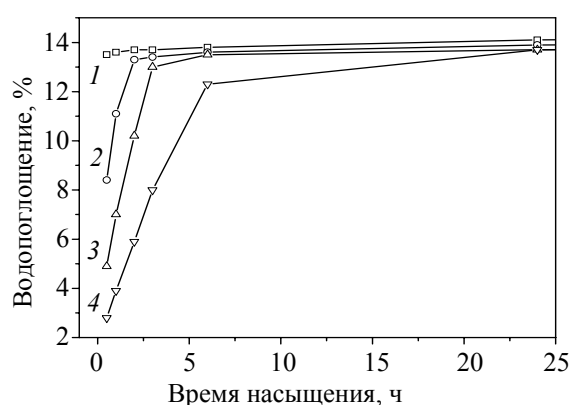


Рис. 1. Кинетика изменения водопоглощения в зависимости от состава гидрофобизатора: 1 – необработанный образец; 2 – обработанный эмульсией BS 1001; 3 – эмульсией BS 1001 + кальцийцинкфосфатное связующее; 4 – эмульсией BS 1001 + кальцийцинкфосфатное связующее + нитрат алюминия

Из рис. 1 отчетливо видно, что наиболее медленное насыщение водой происходит у образцов, обработанных составом, содержащим эмульсию BS 1001 + кальцийцинкфосфатное связующее и нитрат алюминия. Однако через сутки водопоглощение по усредненным данным практически выравнивается, но тем не менее его значения несколько ниже при использовании именно этого состава, который выбран нами в качестве оптимального.

Результаты исследования поведения гидрофобизирующего раствора на поверхности керамических образцов, впитываемость и адсорбционные характеристики образцов во взаимосвязи с физико-химическими свойствами – водопоглощением, механической прочностью при сжатии, морозостойкостью – приведены ниже.

На первом этапе была изучена способность поверхности образцов впитывать используемую жидкость, в качестве которой применялась окрашенная вода. Объем капли составлял

0,2 мл, оценка впитывания проводилась при выдержке капли на поверхности.

На рис. 2 приведены фотографии поверхности лабораторных образцов кирпича с каплей жидкости, которая впиталась в течение 15 с.

Напротив, хорошая адгезионная способность поверхности и водозащитные свойства обожженных керамических образцов, изготовленных из кирпичных масс на основе глин месторождений «Осетки» и «Гайдуковка» и покрытых гидрофобизатором, наглядно иллюстрируются рис. 3.



а

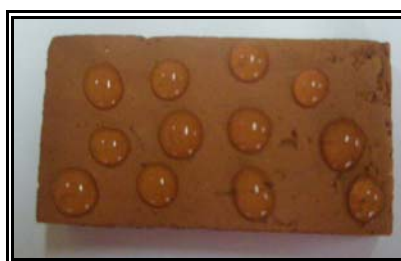


б

Рис. 2. Фотографии поверхности лабораторных образцов с впитанной жидкостью: а – после сушки; б – после обжига



а



б

Рис. 3. Поверхность защищенных гидрофобизатором керамических образцов на основе глины: а – месторождения «Осетки»; б – месторождения «Гайдуковка»

Для получения более полного представления о механизме гидрофобизации, структурных особенностях и характере поверхности гидро-

фобизированных и негидрофобизированных образцов, а также влиянии обработки на их физико-химические свойства проведено комплексное исследование, включающее изучение структуры методом электронной микроскопии и определение физико-химических свойств керамических образцов.

В связи с особенностями гидрофобизирующего и колюматирующего воздействия на поверхность керамических образцов, обусловленных комплексом свойств водных растворов (плотность, показатель концентрации ионов водорода (рН), массовая доля летучих веществ, вязкость), нами проведено электронно-микроскопическое исследование структуры поверхности скола негидрофобизированного участка керамического образца и гидрофобизированного (рис. 4).

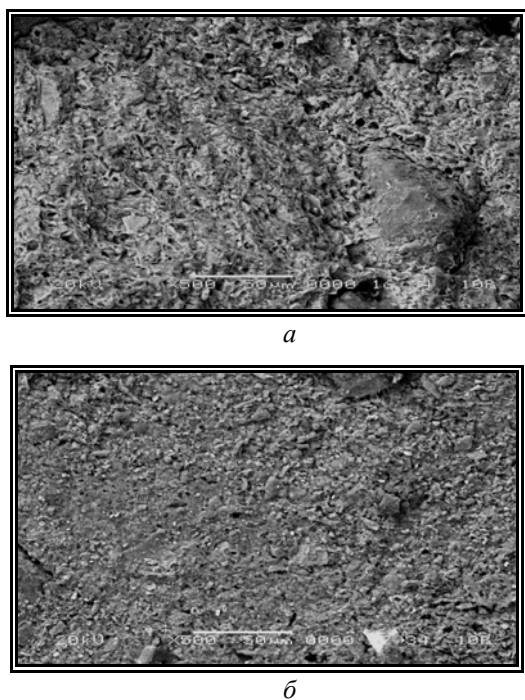


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение участка поверхности скола керамического образца:
а – негидрофобизированного;
б – гидрофобизированного

Из рис. 4 видно, что, помимо колюматации пор, наблюдается и некоторое заполнение их части гидрофобизирующим раствором, что подтверждается более однородной структурой и менее резким проявлением пористости.

Разработанный состав является гидрофобизирующим, а не гидроизоляционным, т. е. он способен отталкивать влагу от поверхности обработанного керамического материала, но при этом при постоянном напоре воды не препятствует проникновению влаги внутрь. Это обусловлено тем, что данный состав не закупори-

вает поры, а покрывает их внутренние стенки, что позволяет сохранить паропроницаемость керамического материала. Однако керамический образец, необработанный составом, после извлечения из воды высыхает несколько быстрее, т. к. вода легко удаляется при сушке за счет наличия сквозных пор. Керамический образец полностью восстанавливает защитные гидрофобные свойства поверхности после водонасыщения в течение 48 ч и последующей сушки. Форма капель на поверхности позволяет судить о достаточно высокой адсорбционной способности и краевом угле смачивания более 90° , значение которого является обобщенной количественной характеристикой гидрофобности материала (рис. 5) [5].

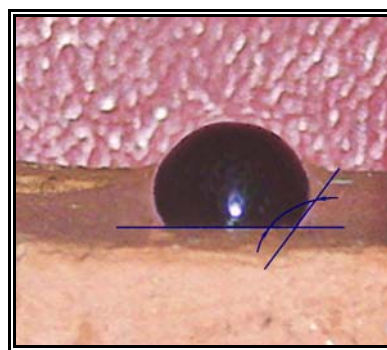


Рис. 5. Форма капли окрашенной жидкости (воды) на поверхности гидрофобизированного образца после водонасыщения и сушки

Как известно [6, 7], основными критериальными свойствами керамического кирпича являются водопоглощение, прочность при сжатии и морозостойкость, поэтому им уделялось особое внимание. Гидрофобизация поверхности способствует снижению водопоглощения, а в случае нанесения гидрофобизатора окунанием и выдержки в растворе в течение 60 с этот показатель можно снизить в 3–4 раза, что подтверждено экспериментально.

Большой интерес представляло изучение прочностных характеристик керамических образцов, результаты которого приведены на рис. 6. Наблюдается тенденция роста прочности на изгиб и соответственно на сжатие в зависимости от временных экспозиций погружения керамических образцов в гидрофобизирующий раствор.

Сделан вывод о том, что в течение 60 с происходит колюматация пор на поверхности и на определенной глубине керамического образца осуществляется некоторое заполнение части пор, что в сумме после отвердевания гидрофобизатора приводит к уменьшению количества дефектов на поверхности и, следовательно, к улучшению их прочностных характеристик.

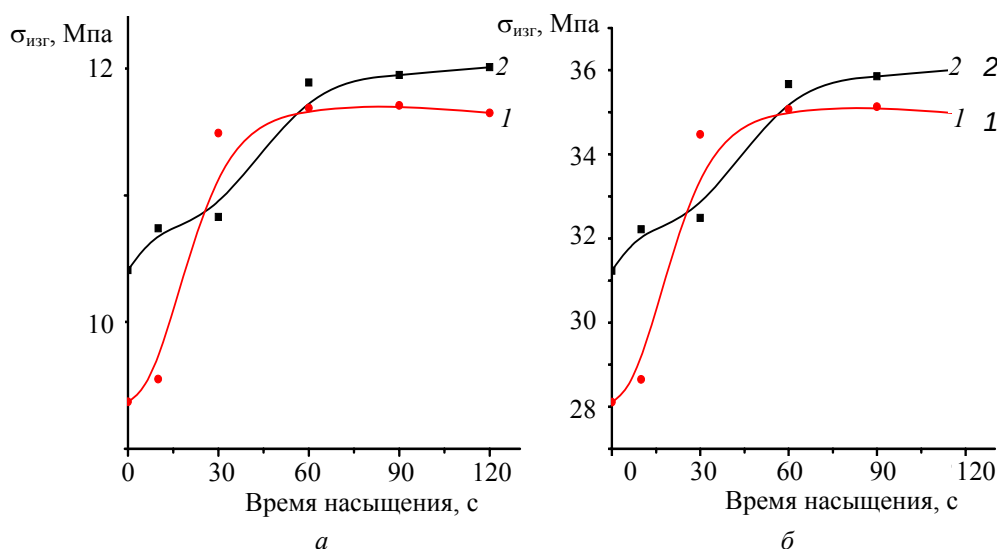


Рис. 6. Зависимость показателя прочности при изгибе (а) и сжатии (б) с учетом различной выдержки в гидрофобизаторе:

1 – образцы на основе глины месторождения «Осетки»; 2 – месторождения «Гайдуковка»

Установлено, что морозостойкость гидрофобизированных образцов, полученных из глин обоих месторождений, составляет 40 циклов попеременного замораживания и оттаивания и соответствует требованиям нормативно-технической документации на керамический кирпич.

Показатели свойств керамических образцов, полученных из кирпичных масс на основе глин месторождений «Осетки» и «Гайдуковка», приведены в табл. 2.

Комплекс показателей основных свойств (механической прочности, водопоглощения, морозостойкости) гидрофобизированного керамического кирпича позволил отнести его к продукции, соответствующей качеству, предусмотренному нормативно-технической документацией.

Закключение. На основании результатов проведенных исследований по изучению возможности гидрофобизации как перспективного способа улучшения качества стеновых керамических материалов сделаны обоснованные и экспериментально подтвержденные выводы о

том, что процесс обработки гидрофобизирующим и кольматирующим составом можно схематически представить следующим образом: приготовление гидрофобизирующего раствора → нанесение на керамический обожженный образец окунанием с выдержкой продолжительности 60 с → сушка при комнатной температуре при продолжительности 14 сут → передача готовой продукции для технического контроля и реализации.

После обработки керамических материалов гидрофобизирующим раствором оптимального состава поверхность их становится прочнее и приобретает водоотталкивающие свойства.

Гидрофобное покрытие защищает материал от капиллярного проникновения жидкости, увеличивает морозостойкость за счет исключения попадания влаги внутрь обработанного материала, не ухудшает теплоизоляционные характеристики, а главное, предотвращает образование высолов, появление трещин и защищает керамический кирпич от солевых и кислотных осадков.

Таблица 2

Показатели свойств гидрофобизированных образцов

Характеристики и свойства	Показатели свойств образцов на основе глины месторождений	
	«Осетки»	«Гайдуковка»
Адгезионная способность	Впитываемость отсутствует	Впитываемость отсутствует
Краевой угол смачивания, °	124	122
Водопоглощение (сушка 14 сут после обработки гидрофобизатором методом окунания), %	5,2–6,3	5,7–6,4
Механическая прочность, МПа		
– при изгибе	11,00–12,15	9,61–12,03
– при сжатии	33,00–36,45	28,83–36,09
Морозостойкость, цикл замораживания и оттаивания	40	40

Результаты исследований по улучшению водоотталкивающей способности и свойств керамического кирпича методом гидрофобизации проверены в условиях производства на ОАО «Керамика» (г. Витебск), ОАО «Керамин» (г. Минск), ОАО «Минский завод строительных материалов» и в сертифицированной лаборатории государственного предприятия «Институт НИИСМ» (г. Минск) и подтверждены соответствующими документами с положительной оценкой.

Таким образом, адсорбционные свойства гидрофобизированной поверхности при отсутствии впитывания жидкости в течение длительного времени подтверждают целесообразность проведения такой обработки, что, безусловно, приведет к увеличению срока эксплуатации зданий и сооружений при сохранении декоративно-эстетических характеристик главного строительного элемента – керамического кирпича.

Литература

1. Вакалова, Т. В. Причины образования и способы устранения высолов в технологии керамического кирпича / Т. В. Вакалова,

В. М. Погребенков, И. Б. Рева // Строительные материалы. – 2004. – № 2. – С. 30–31.

2. Альперович, И. А. Способы предотвращения высолов на глиняном кирпиче / И. А. Альперович, Б. Н. Бурмисторов. – М.: Стройиздат, 1977. – 276 с.

3. Соколов, Я. А. О выцветах на кирпиче ленинградских заводов / Я. А. Соколов // Строительные материалы. – 1938. – № 7. – С. 17–21.

4. Бирюк, В. А. Получение майоликовой и облицовочной керамики с пониженным водопоглощением на основе полиминеральных глин Республики Беларусь: автореф. дис.... канд. техн. наук: 05.17.11 / В. А. Бирюк; Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 1999. – 21 с.

5. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. – М.: Химия, 1976. – 232 с.

6. Августиник, А. И. Керамика / А. И. Августиник. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.

7. Бобкова, Н. М. Общая технология силикатов / Н. М. Бобкова, Е. М. Дятлова, Т. С. Куницкая. – Минск: Высш. шк., 1987. – 287 с.

Поступила 31.03.2010

УДК 666.01

Е. М. Дятлова, доцент (БГТУ); Е. С. Какошко, ст. науч. сотрудник (БГТУ);
К. Б. Подболотов, мл. науч. сотрудник (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ВИДА И ДИСПЕРСНОСТИ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА И ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Исследовано влияние вида и дисперсности кремнеземсодержащего компонента и температуры обжига на пористость, плотность и термическое расширение керамики на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Показана возможность использования керамической массы, содержащей в качестве пластичного компонента огнеупорную глину, и кремнеземсодержащих материалов – сочетание кристаллического кварца (кварцевый песок) и аморфного кремнезема (кремнегель) – для обеспечения требуемого комплекса свойств керамическим электролитическим ключам для электродов рН-метрических приборов.

The effects of type and dispersion siliceous component and firing temperature upon porosity, density and thermal dilatation of the ceramics on the basis of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system were established. Capability of use of ceramic mixture contains in the capacity of plastic component are refractory clay and siliceous materials – the combination of the crystalline quartz (silica sand) and amorphous silicon (silica gel) – for fabrication of ceramic electrolytic keys for electrodes pH instruments with specified physico-technical properties was shown.

Введение. В настоящее время производство измерительных приборов Республики Беларусь нуждается в создании керамических пористых проницаемых материалов для изготовления электролитических ключей, которые представляют собой миниатюрные штабики диаметром $1,2 \pm 0,1$ мм и длиной 5 мм.

Поскольку ключи спаиваются с электровакуумным стеклом, керамический материал должен обладать высоким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) $\sim 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, механической прочностью не менее 3 МПа, равномерной проницаемой пористостью с размером пор 1–5 мкм, обеспечивающей скорость истечения раствора до 3 мл в сутки. Электрическое сопротивление керамического ключа на границе двух растворов должно быть не более 10–15 кОм. Оптимальные теплофизические характеристики керамики должны обеспечивать прочный спай электролитического ключа с электровакуумным стеклом без наличия трещин, посечек и других дефектов [1].

Для обеспечения требуемых характеристик и прочных спаев со стеклом синтез керамики должен проводиться на основе высокорасширяющихся кристаллических фаз с ТКЛР более $90 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, количество которых довольно ограничено, особенно если учитывать требуемую химическую устойчивость к агрессивным средам, в том числе растворам фторидов.

Получение такой керамики возможно в нескольких системах $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (высококремнеземистая область) и $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ (в поле кристаллизации форстерита и периклаза) [2].

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ могут быть получены материалы с заданными свойствами при условии кристаллизации кристобалита и небольшого ко-

личества других фаз (кварца и муллита). Химический состав материалов в заданной системе обуславливает их высокую химическую устойчивость к кислоте. Большое влияние на фазовый состав материалов и их свойства оказывают вид и дисперсность исходных компонентов.

Для получения мелкопористой проницаемой структуры керамических ключей нельзя использовать традиционные методы, применяемые в керамической технологии при получении теплоизоляционных и фильтрующих материалов, такие как добавки выгорающих веществ, пено- и газообразование. Эти методы не могут обеспечить равномерную тонкую пористость, которая необходима в электролитических ключах для медленной фильтрации раствора с постоянной скоростью. Таким образом, методологические возможности поризации структуры значительно сокращаются.

Равномерную по объему мелкопористую структуру, необходимую в керамических электролитических ключах для медленной фильтрации раствора с постоянной скоростью, можно обеспечить, используя различные виды исходных компонентов, отличающихся гранулометрическим составом и активностью к спеканию, а также введением небольшого количества беззольных органических связок. Проницаемость такой структуры можно будет регулировать, изменяя температуру спекания изделий в определенных пределах, не допуская отклонений по другим физико-механическим характеристикам.

Основная часть. С целью получения керамических электролитических ключей для спаев с электровакуумными стеклами в стеклянных электродах в данной работе проведен синтез и исследование химически устойчивых керамиче-

ских материалов с высоким температурным коэффициентом линейного расширения в высокотемпературной области системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Оптимизация результатов исследования позволила выбрать состав, характеризующийся содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 - 14\%$, $\text{SiO}_2 - 86\%$ и обладающий заданным показателем ТКЛР от $9,2$ до $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Он был использован в качестве исходного объекта для получения пористости путем изменения вида и дисперсности кремнеземсодержащего компонента и температуры спекания.

Для подготовки опытных масс были использованы кремнеземистые компоненты – кварцевый песок Добрушского горно-обогатительного комбината (Гомельская обл.), кремнегель Гомельского химического завода и аморфный кремнезем.

С целью обеспечения необходимой пластичности применялись три вида глиносодержащих компонентов, которые по степени дисперсности и пластификации массы располагаются в ряду каолин → глина огнеупорная → бентонит. Используемые глинистые материалы являются высокодисперсными, активно участвуют в спекании и большого влияния на повышение пористости спекаемого продукта оказать не могут.

В отличие от глинистых материалов кремнеземистое сырье менее активно при спекании, поэтому изменяя его вид и размер частиц можно реально влиять на пористость и проницаемость спекаемой керамики.

Кварцевый песок – кристаллическая модификация кремнезема ($\beta\text{-SiO}_2$), удельная поверхность молотого песка составляет $500 \text{ см}^2/\text{г}$. Химический состав кварцевого песка Добрушского ГОКа, мас. %: $98,25 \text{ SiO}_2$, $0,3 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $0,05 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, $0,15 \text{ MgO}$, $0,4 \text{ CaO}$, потери при прокаливании $0,85$. Кварц подвергнут полиморфным превращениям при 573°C с увеличением объема $0,8\%$.

Из аморфных модификаций интерес представляет кремнегель – это высокодисперсный аморфный кремнезем, не имеющий кристаллической решетки, который является отходом производства фтористого алюминия на Гомельском химическом заводе. Усредненный химический состав кремнегеля характеризуется оксидом кремния $\text{SiO}_2(97\%)$ и фторидом алюминия $\text{AlF}_3(3\%)$. Он представляет собой высокодисперсный продукт ($S_{\text{уд}} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$), не требующий дальнейшей обработки в производстве кислотостойкого материала.

Подготовка компонентов, приготовление керамических масс и синтез опытных образцов осуществлялись по классической керамической технологии. Синтезировано одиннадцать составов керамических масс одинакового химического состава, но отличающихся различными

комбинациями исходных компонентов (1-й состав – глина, кремнезем и кремнегель; 2-й – каолин, кремнезем и кремнегель; 3-й – глина, кварцевый песок; 4-й – каолин и кварцевый песок; 5-й – глина и кремнегель; 6-й – каолин и кремнегель; 7, 8 и 9-й составы – глина, кварцевый песок, кремнегель; 10-й и 11-й составы – кварцевый песок, каолин, бентонит).

В составы № 1 и 2 недостающее количество Al_2O_3 вводилось техническим глиноземом в количестве $7,43$ и $6,57\%$ соответственно.

Керамические массы готовились посредством смешивания и измельчения компонентов до получения однородной шихты путем совместного мокрого помола в микрошаровой мельнице. Тонина помола – до остатка на сите 0063 не более $2-3\%$. Затем суспензию высушивали в сушильном шкафу до постоянной влажности $2 \pm 1\%$ и растирали в порошок с последующим его увлажнением до $6-8\%$. Для усреднения состава по влажности масса протиралась через сито № 3 и вылеживалась. Опытные образцы, полученные полусухим прессованием, обжигались при температурах 1150 , 1200 , 1250 и 1300°C с выдержкой при максимальной температуре 1 ч .

Результаты определения показателей кажущейся плотности (ρ_k), пористости (Π), водопоглощения (V) образцов, обожженных при различных температурах, представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, показатели водопоглощения для некоторых образцов практически соответствуют значениям открытой пористости, поскольку пористость в них представлена только (или в подавляющем большинстве) открытыми порами, доступными для проникновения воды.

Из приведенных данных следует, что водопоглощение образцов, которое определяется открытыми порами, изменяется в широких пределах (от $8,26$ до $81,5\%$) и зависит от вида и количества исходных компонентов и температуры обжига.

Так, минимальными значениями водопоглощения обладают образцы, в состав которых входит огнеупорная глина ($42,6\%$) и кварцевый песок ($65,5\%$), а максимальное значение водопоглощения имеют образцы на основе каолина просяновского месторождения (20%), аморфного кремнезема ($6,63\%$) и кремнегеля Гомельского химического завода ($76,4\%$).

Следует отметить, что все образцы, содержащие в качестве основных компонентов кремнегель и аморфный кремнезем, имеют большое водопоглощение и очень низкую кажущуюся плотность, значения которой менее 1000 кг/м^3 . Меньшими значениями водопоглощения и пористости обладают образцы с глиной по сравнению с каолином, что свидетельствует об их

лучшей спекаемости, обусловленной легкоплавкими примесями, содержащимися в глине.

Таблица 1
**Показатели физико-химических свойств
опытных образцов в зависимости от состава
и температуры обжига**

Индексы масс	$T_{\text{обж}}, ^\circ\text{C}$	$B, \%$	$P_0, \%$	$\rho_k, \text{кг/м}^3$
1	1150	71,9	61,1	850
2		83,2	59,1	710
3		8,5	18,8	2100
4		12,8	25,2	1970
5		41,0	48,6	1186
6		75,8	60,0	790
1	1200	70,0	63,0	900
2		81,5	66,0	810
3		8,7	18,4	2118
4		11,5	23,4	2029
5		24,0	36,0	1495
6		71,4	63,1	884
1	1250	68,6	62,6	913
2		72,0	63,6	884
3		8,8	18,7	2118
4		11,0	22,4	2040
5		19,9	31,6	1592
6		62,4	61,4	984
7		10,2	20,3	1994
8		13,6	25,4	1871
9		15,9	27,8	1750
10		17,5	24,5	1400
11		20,0	32,0	1600
1	1300	66,8	61,8	925
2		70,5	63,1	895
3		8,3	17,6	2138
4		11,2	22,9	2044
5		18,4	30,1	1638
6		61,9	60,0	969

Очевидна тенденция к уменьшению пористости и увеличению плотности образцов при повышении температуры их обжига; процессы массопереноса при этом активизируются, особенно в случае жидкофазного спекания, т. к. увеличивается количество расплава, уменьшается его вязкость, повышается проникающая способность в поры материала. При этом пористость материала заметно уменьшается, вследствие чего снижается водопоглощение образцов и повышается их кажущаяся плотность. Кроме этого, при увеличении температу-

ры синтеза накопление расплава приводит к уплотнению материала и увеличению усадки образцов в процессе обжига.

Однако для составов № 1, 2 и 6 показатели водопоглощения даже при температуре обжига 1300°C остаются крайне высокими. Это обусловлено высокой дисперсностью аморфных кремнеземистых материалов, их экранирующим действием на глинистые частицы, высокой кристаллизационной способностью. Вероятно, кристаллизация кристобалита происходит раньше образования расплава, что препятствует процессу спекания.

Таким образом, эти составы смесей не спекаемые и не могут обеспечить требуемые прочностные характеристики электролитических ключей.

Анализируя результаты экспериментальных данных по влиянию вида кремнеземсодержащего компонента и температуры обжига на пористость керамических материалов, имеющих практически одинаковый химический состав, можно сделать вывод, что структурное состояние SiO_2 и его дисперсность оказывают более сильное воздействие, нежели температура спекания.

Изменение температуры обжига на 50°C вызывает снижение пористости на несколько процентов, в то время как при разных видах кремнеземистых компонентов показатели пористости и водопоглощения отличаются в 5–8 раз. Однозначно нельзя получить керамические материалы с заданной пористостью при содержании глинистых компонентов в количестве 20% и аморфных видов кремнезема даже при температуре обжига 1300°C . Эти образцы имеют не только очень высокие значения водопоглощения ($>50\%$), но и низкие прочностные показатели, что делает их непригодными для получения электролитических ключей. Открытая пористость для этих изделий должна быть в пределах 25–40%, водопоглощение от 10 до 18% при механической прочности при изгибе не менее 2 МПа. Такими показателями пористости и водопоглощения обладают образцы, содержащие в значительном количестве глинистые составляющие (не менее 40%) в сочетании с кристаллическим кварцем. Аморфные компоненты SiO_2 могут вводиться только как добавка к кварцу. В связи вышеизложенным наибольший интерес представляют составы № 4, 8, 9 и 10, которые имеют водопоглощение от 11 до 17,5% и открытую пористость от 22,4 до 27,8% (рис. 1).

Оптимальной температурой спекания следует считать 1250°C , изменяя ее в небольших пределах, можно в определенной степени регулировать пористость и проницаемость материала.

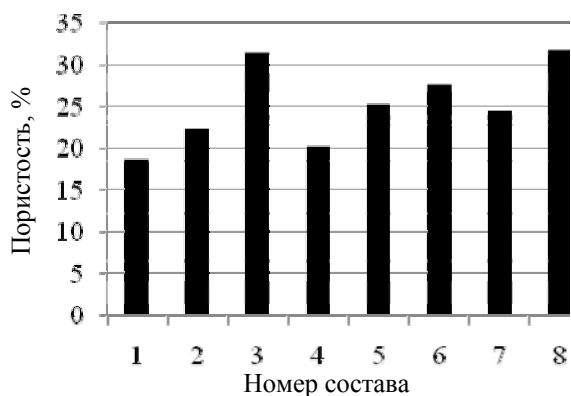


Рис. 1. Зависимость пористости опытных образцов от состава при температуре обжига 1250°C

Указанные характеристики являются важными, но не определяющими для керамических ключей, которые спаиваются с электровакуумными стеклами и поэтому должны иметь определенные значения ТКЛР $(9,2-9,6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Определение температурного коэффициента линейного расширения образцов, обожженных при температуре 1200 и 1250°C, производилось с помощью кварцевого dilatометра в интервале температур 50–400°C. Температурная зависимость ТКЛР образцов различных составов, обожженных при температуре 1200°C, представлена на рис. 2.

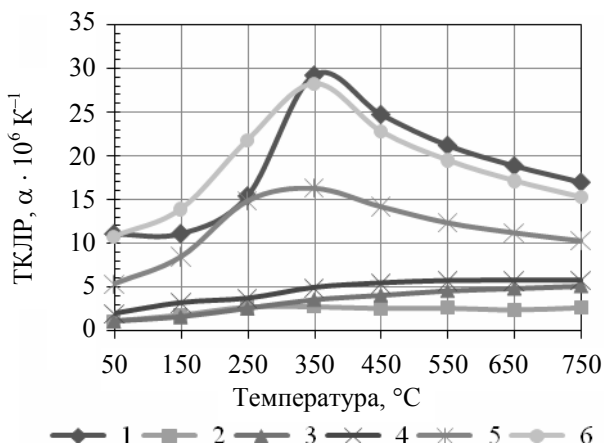


Рис. 2. Температурная зависимость ТКЛР образцов, обожженных при температуре 1200°C

Как видно из данных на рис. 2, опытные образцы имеют резко отличающуюся зависимость ТКЛР от температуры. На некоторых кривых присутствуют ярко выраженные максимумы ТКЛР в области температур 150–250°C. Это обусловлено явными фазовыми переходами при этой температуре, т. е. образцы имеют разную структуру и отличаются соотношением кристаллической и аморфной составляющих.

При температуре обжига 1200°C образцы № 2, 3 и 4 остаются в основном в аморфизированном

виде, а в образцах № 1, 5 и 6 произошла кристаллизация кристобалита. Образцы № 1, 5 и 6 при температуре 230–270°C имеют скачкообразные изменения, что объясняется переходом кристобалита из низкотемпературной β -формы в высокотемпературную α -форму. Для обеих форм характерно наличие кубического каркаса из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, но с различной степенью деформации последних [3]. Превращение β -кристобалита в α -кристобалит сопровождается увеличением объема на 3,7–4,1%, что дает резкое повышение значений ТКЛР.

Образцы, обожженные при температуре 1250°C, имеют широкий диапазон измеренного ТКЛР от $4,74 \cdot 10^{-6}$ до $15,90 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Зависимость ТКЛР образца состава № 2 от температуры имеет скачкообразное изменение, которое объясняется переходом кристобалита из низкотемпературной β -формы в высокотемпературную α -форму. В образцах составов № 3 и 4, обожженных как при температуре 1250°C, так и при температуре 1200°C, превалирует аморфизированная фаза, т. е. не наблюдается скачкообразных изменений. Наибольший скачок имеет образец состава № 9, т. к. по сравнению с другими составами в нем содержится больше кремнегеля (20%), который способствует образованию кристобалита.

Наибольший интерес представляет образец состава № 8, значение ТКЛР которого наиболее приближено к требуемому значению и составляет $8,95 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Зависимость ТКЛР образца состава № 8 от температуры измерения (20–800°C) представлена на рис. 3.

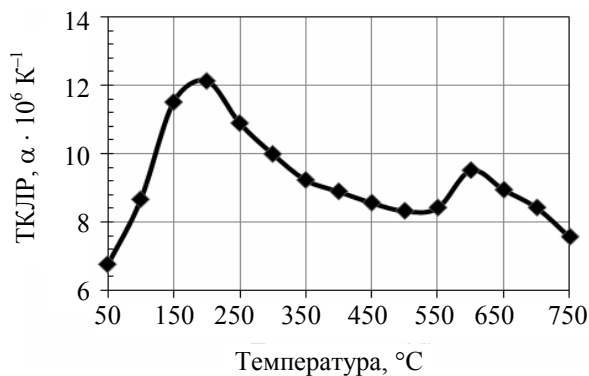


Рис. 3. Температурная зависимость ТКЛР опытного образца состава № 8, обожженного при температуре 1250°C

Исходя из требований к керамическому пористому проницаемому материалу для изготовления электролитических ключей, который должен обладать ТКЛР $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, выбран оптимальный образец состава № 8 (глина, кварцевый песок, кремнегель), обожженный при температуре 1250°C.

Химическая устойчивость этого материала к кислоте составляет 98,7%, что обусловлено его химическим составом, представленным в основном кислым оксидом SiO_2 .

Изучен фазовый состав и структура образца оптимального состава с помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Как видно на дифрактограмме, приведенной на рис. 4, исследуемый образец имеет сложный поликристаллический состав. Основной кристаллической фазой является кристобалит, дополнительно содержится муллит, α - и β -модификации кварца. Также в структуре возможно присутствие стекловидной фазы сложного состава. При введении связующих добавок (глины и бентонита) качественный фазовый состав практически не изменяется, но несколько снижается интенсивность дифракционных максимумов кристобалита, причем в большей степени при введении огнеупорной глины, что обусловлено интенсификацией спекания образцов.

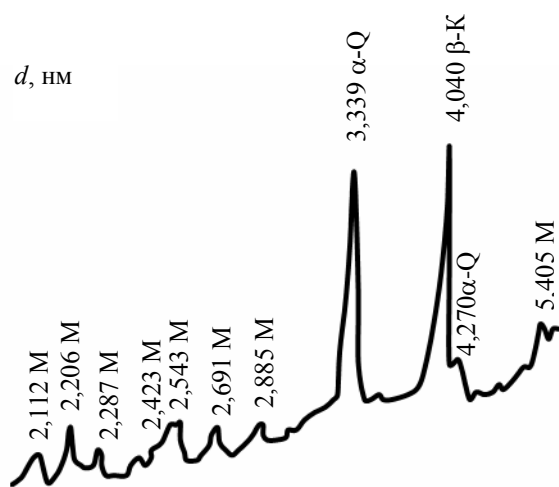


Рис. 4. Дифрактограмма образца состава № 8, обожженного при температуре синтеза 1250°C
 α -Q – α -кварц; β -K – β -кристобалит;
 М – муллит; β -Q – β -кварц

Микроскопическое исследование опытного образца состава № 8 (рис. 5) показало, что его структура однородная, мелкопористая; размеры кристаллов от 2 до 7–8 мкм.

Кристаллы кварца, которые были введены с кварцевым песком и сохранялись при спекании, более крупные. Размер пор 2–3 мкм, что соответствует требованиям к керамике для электролитических ключей.

Меньшие размеры имеют кристаллы кристобалита, образовавшиеся при кристаллизации аморфного кремнезема (кремнегеля). Глинистый компонент обусловил формирование игольчатых зерен муллита.

Заключение. На основе результатов исследования установлено, что требуемый комплекс свойств (пористость, ТКЛР, механическая прочность) алюмосиликатной керамики можно получить из керамической массы, содержащей в качестве пластичного компонента огнеупорную глину,

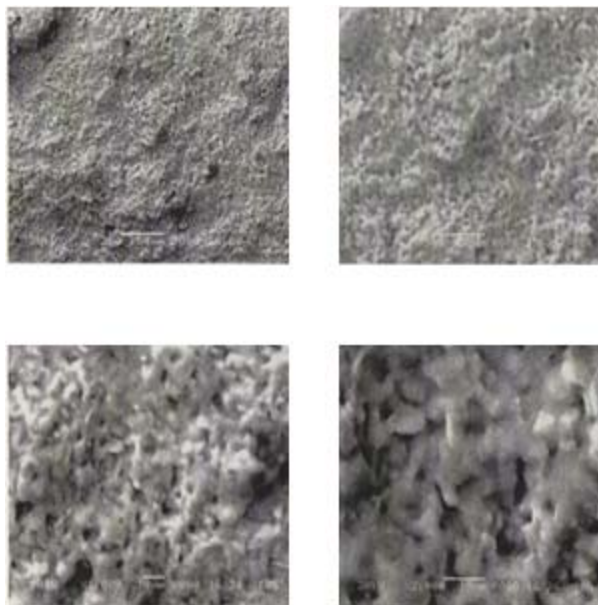


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение образца состава № 8, обожженного при температуре 1250°C

а в качестве кремнеземсодержащих материалов – сочетание кристаллического кварца (кварцевый песок) и аморфного кремнезема (кремнегель) (табл. 2).

Таблица 2

Шихтовой состав и свойства алюмосиликатной керамики

Свойство	Показатель
Температура обжига, °C	1250±10
Водопоглощение, %	13,60
Открытая пористость, %	25,40
ТКЛР при 400°C, $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	9,37
Удельное объемное сопротивление при 100°C, Ом·м	$5 \cdot 10^{11}$
Механическая прочность, МПа	31,00

Из разработанных керамических материалов изготовлены опытные образцы заданных размеров для получения электролитических ключей стеклянных электродов и переданы Гомельскому заводу измерительных приборов для проведения предварительных испытаний.

Литература

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия: учеб. для вузов по химико-технологическим специальностям / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2007. – 367 с.
2. Балкевич, В. Л. Техническая керамика: учеб. для вузов / В. Л. Балкевич. – Минск: Стройиздат, 1984. – 256 с.
3. Бобкова, Н. М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений: учеб. для вузов / Н. М. Бобкова. – Минск: Высш. шк., 1984. – 256 с.

Поступила 31.03.2010

УДК 666.221.46

М. В. Дяденко, мл. науч. сотрудник (БГТУ); И. А. Левицкий, д-р техн. наук, профессор (БГТУ)

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ

В результате исследований получены составы стекол для световедущей жилы и оболочек оптического стекловолокна. Все три стекла согласованы по величине показателя преломления, ТКЛР, температурной зависимости вязкости и отсутствию признаков фазового разделения. Исследовано влияние оксидов редкоземельных элементов (WO_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3) на комплекс технологических и физико-химических характеристик опытных стекол. Разработанные составы стекол могут использоваться в производстве волоконно-оптических изделий.

Compositions of glasses for lightguide and environments of optical fiber glass as a result of researches are received. All three glasses are agreed on size of an index of refraction, temperature coefficient of linear expansion, temperature dependence of viscosity and absence of attributes of phase division. Influence oxides of rare-earth elements (WO_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3) on a complex of technological and physical and chemical characteristics of synthesized glasses is researched. The developed compositions of glasses can be used in manufacture of fiber-optical products.

Введение. Волоконная оптика относится к высокотехнологичным и перспективным материалам современности. Оптическое стекловолокно представляет собой композицию, состоящую из световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек.

Производство оптического стекловолокна в Республике Беларусь осуществляется на РУП «Завод “Оптик”» (г. Лида). Для световедущей жилы предприятие производит стекло марки ТБФ-10, а для светоотражающей и защитной оболочек используются стекла марок ВО-50 и ВТО-73 соответственно, приобретаемые за рубежом (Россия). Импорт указанных стекол является неоправданным в связи с наличием на предприятии необходимых производственных площадей и технологического оборудования, что позволяет их синтезировать в условиях РУП «Завод “Оптик”». Кроме того, производство оптических стекол для светоотражающей и защитной оболочек на территории предприятия позволит снизить расходы на их приобретение и дополнительно создать рабочие места.

Стекла для оптического стекловолокна должны быть совместимы по комплексу свойств: температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР), температурному ходу кривой вязкости, показателю преломления, отсутствию признаков фазового разделения. Стекла марок ТБФ-10, ВО-50, ВТО-73, применяемые на РУП «Завод “Оптик”» для получения оптического волокна, не отвечают современным требованиям.

Основная часть. Промышленный состав стекла для производства световедущей жилы содержит в своем составе CdO , который относится к чрезвычайно опасным веществам (первый класс опасности), а его использование осложняет условия труда и ухудшает экологическую безопасность производства. Кроме того, данное стекло характеризуется кристаллизацией в температурном интервале формования, что создает проблемы при

вытягивании оптического стекловолокна, приводя к повышенному браку производимой продукции и увеличению затрат электроэнергии. Исследования фазового состава продуктов кристаллизации промышленного стекла марки ТБФ-10 показали, что в качестве основных кристаллических образований выступают лантан- и титансодержащие фазы: $\text{La}(\text{B}_{0,95}\text{SiO}_{4,93})$, $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$, LaTiO_3 .

Оксид титана, вводимый в состав стекол в значительных количествах, действует как стимулятор тонкой и равномерной кристаллизации: ионы титана, обладая высокой силой поля и прочностью связи с кислородом, совместимы с кремнекислородным каркасом только до определенной концентрации. В качестве глушащей фазы выделяется обычно свободная TiO_2 в виде рутила или анатаза. В соответствии с положениями кристаллохимии титана, возможность встраивания комплексов титана в кремнекислородную сетку стекла зависит от концентрации в нем SiO_2 , вида и содержания катионов. С ростом электроотрицательности катионов (от Ba^{2+} к Mg^{2+} , от K^+ к Li^+) уменьшается возможность как образования титанатных комплексов, так и встраивания их в кремнекислородную сетку [1].

Для решения поставленной задачи синтезирована серия стекол (серия «0») на основе системы $\text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$, в которой сумма $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ фиксировалась постоянной и составляла 60%* (рис. 1).

На основании проведенных экспериментальных исследований установлено, что составы стекол с повышенным содержанием оксида титана (20–25%) характеризуются недостаточной степенью провара и наличием белой эмалевидной окраски, которая обусловлена

* Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, указано молярное содержание, %.

присутствием в стекле ионов Ti^{+3} или образованием кристаллов TiO_2 . Для определения наличия в стекле ионов Ti^{+3} проведены исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при 298 К (рис. 2, а).

Как следует из рис. 2, сигнал с g -фактором, равным 2,0032, вероятно, относится к S -центрированным радикалам. Между тем, спектры ЭПР, зарегистрированные при 77 К (рис. 2, б), показывают, что наблюдаемые сигналы, по-видимому, не обусловлены наличием металлов переменной валентности, т. к. сигналы последних обычно усиливаются при понижении температуры. Единственный сигнал, который наблюдается в спектре, расположен в области $g \sim 2$, и для получения более детальной информации он представлен на спектрах с меньшей разверткой (рис. 3).

Как видно из рис. 3, наблюдаемый на спектре ЭПР сигнал является очень слабым и с определенной вероятностью его можно интерпретировать как аксиально-анизотропный сигнал с $g_{||} = 2,0039$ и $g_{\perp} = 2,0003$, что близко к параметрам, наблюдаемым для $[O \equiv Si]^{\cdot -}$ радикалов ($g_{||} = 2,0018$ и $g_{\perp} = 2,0003$) [2].

Таким образом, сигналов, обусловленных наличием в стекле ионов Ti^{+3} ($g \sim 1,93$), в спектре не наблюдается. Данный факт свидетельствует о том, что поверхностное глушение стекол связано с наличием кристаллических образований, в которых

присутствуют ионы Ti^{+4} (рутил). Но вместе с тем значительное количество (12–16%) данного оксида обеспечивает высокую степень преломляемости экспериментальных стекол ($n_D = 1,80\text{--}1,82$) и уменьшает их «длину».

Использование La_2O_3 в составе синтезированных стекол вызывает положительные результаты вследствие его хорошей усваиваемости боросиликатными стеклами. Увеличение концентрации La_2O_3 (15–25%) стимулирует появление интенсивной объемной кристаллизации опытных стекол с выделением в качестве основного продукта кристаллизации дисиликата лантана $La_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и способствует увеличению температурного интервала формования, что ограничивает возможность качественного вытягивания стекловолокна. Оптимальные результаты получены для составов стекол, в которых содержание TiO_2 составляет 9–11%, а La_2O_3 – 8–10%. При этом у стекол наблюдается минимальная степень фазового разделения (поверхностная кристаллизация в интервале температур 920–1000°C) и уровень физико-химических свойств, максимально приближенный к требуемому. На последующих этапах работы с целью снижения поверхностной кристаллизации опытных стекол в их состав вводились оксиды-модификаторы, в качестве которых выступали CaO , WO_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 .

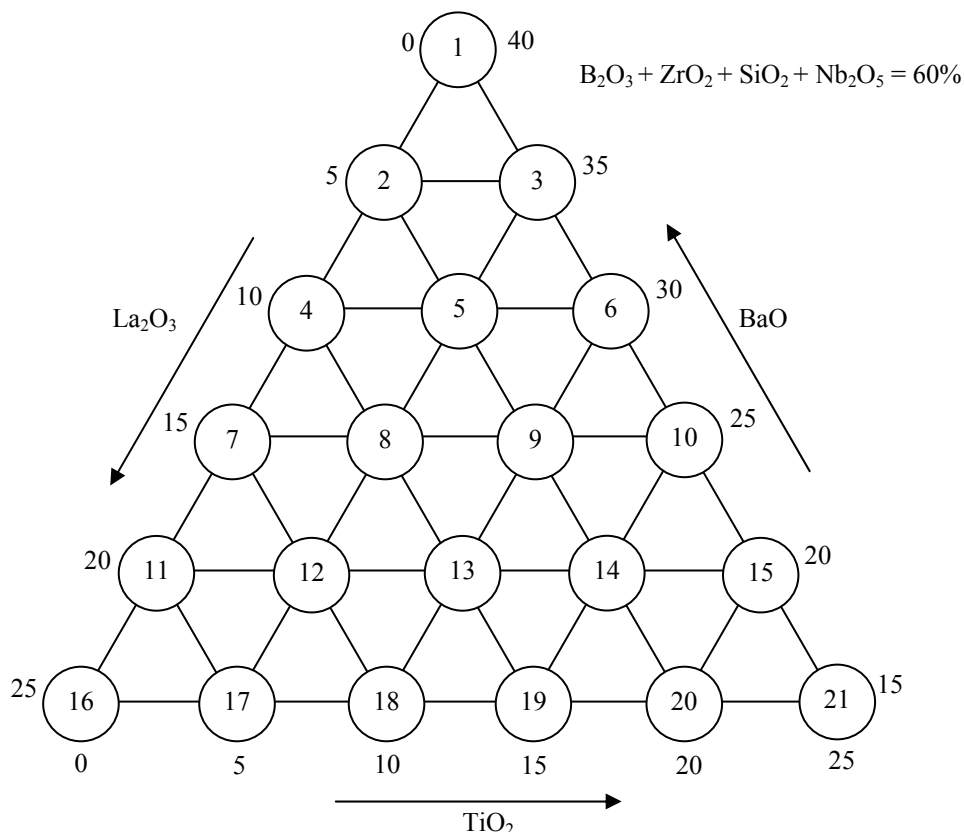
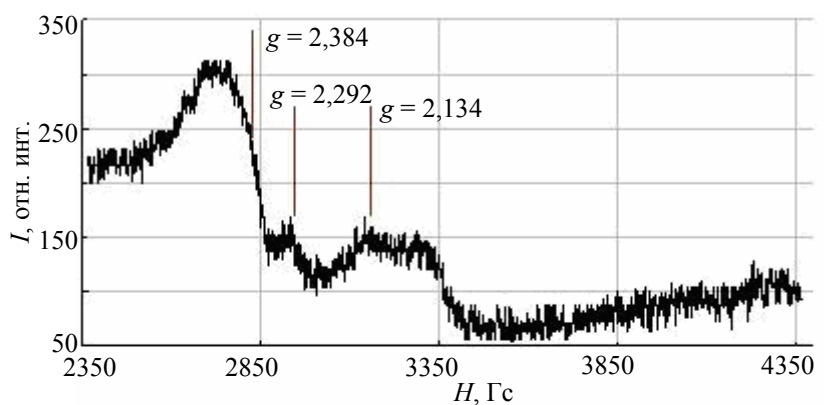
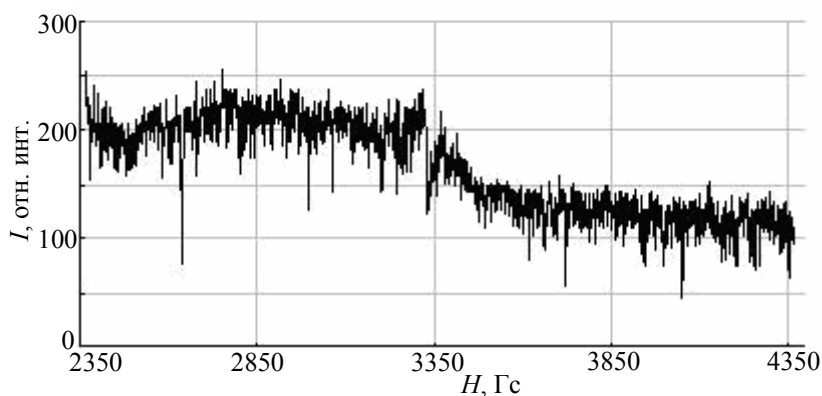


Рис. 1. Область составов опытных стекол для световедущей жилы оптического стекловолокна, %



а



б

Рис. 2. Спектры ЭПР стекла № 21 серии «0»:
а – зарегистрированные при 298 К; б – зарегистрированные при 77 К

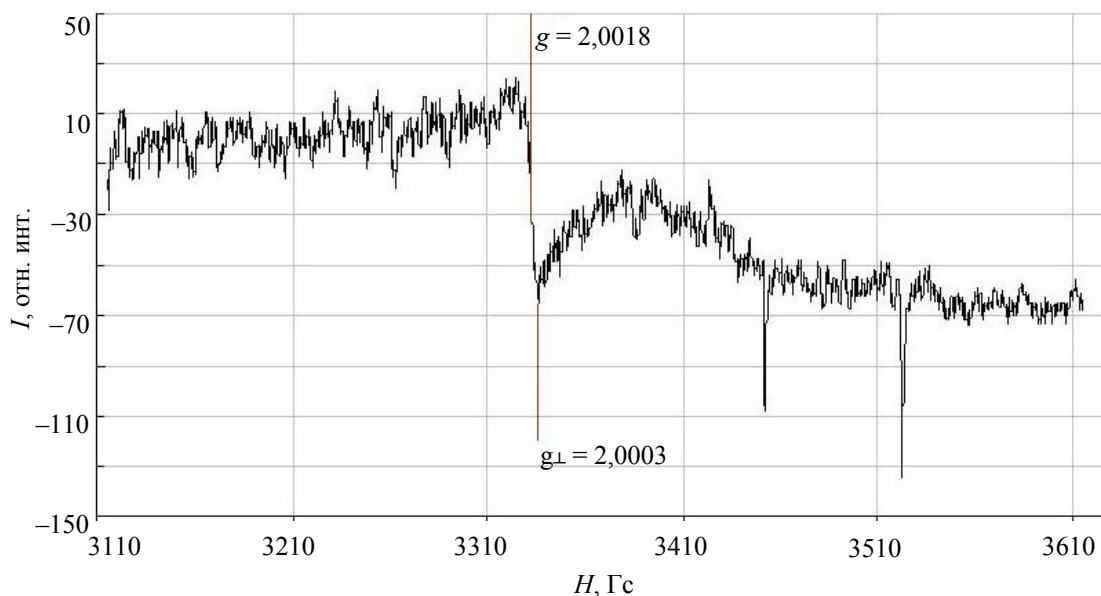


Рис. 3. Спектр ЭПР стекла № 21 серии «0» с разверткой по полю 500 Гс

Для предупреждения появления кристаллов $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$ в стекле сделана частичная замена BaO оксидом кальция в количестве 1–5%. Экспериментально установлено, что увеличение содержания оксида кальция в стеклах указанной серии улучшает их степень провара. Добавки CaO незначительно увеличивают коэффициент дисперсии (с 42,32 до 42,37), одновременно

снижая при этом значение показателя преломления (с 1,7797 до 1,7719) и средней дисперсии (с 0,018422 до 0,018218). Данный факт объясняется близкими значениями парциальных коэффициентов оксидов бария и кальция. Кроме того, добавки CaO снижают величину ТКЛР опытных стекол с $78,4 \cdot 10^{-7}$ до $77,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и плотность с 4250 до 4150 кг/м^3 .

Увеличение концентрации данного оксида более чем на 3% в составе стекол не обеспечивает существенного снижения кристаллизации, поэтому введение СаО выше указанного количества неоправданно в рамках данной серии. Указанная корректировка предупреждает появление поверхностной кристаллизации синтезированных стекол вплоть до ее исчезновения в температурном интервале формования 850–1000°C, но вместе с тем исключает возможность получения «короткого» типа стекол, что ограничивает использование стекла данного состава в условиях производства.

Таким образом, использование оксида кальция в составе стекол системы $\text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ является оправданным лишь в количестве до 3%: вводить СаО выше указанного значения нет необходимости, т. к. последующее его применение уменьшает значение показателя преломления оптических стекол, не приводя к заметному снижению их степени кристаллизации.

Для предупреждения появления кристаллов $\text{La}(\text{B}_{0,95}\text{SiO}_{4,93})$ в стекле сделана частичная замена SiO_2 оксидом вольфрама в количестве 1–6%. Применение WO_3 обусловлено его флюсующей способностью: он снижает вязкость стекол, образуя легкоплавкие соединения – вольфраматы [3]. Введение оксида вольфрама в состав опытных стекол приводит к увеличению показателя преломления с 1,78165 до 1,82515, сокращает температурный ход кривой вязкости, смещая его в низкотемпературную область за счет того, что небольшие добавки WO_3 способны значительно понизить поверхностное натяжение расплавов; при этом значение ТКЛР остается на том же уровне. Однако использование WO_3 в составе оптических стекол системы $\text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ограничено тем фактом, что присутствие указанного оксида выше 3% приводит к объемной кристаллизации уже при двухчасовой термообработке. Таким образом, снижение степени кристаллизации оптических стекол при сохранении заданных вязкостных характеристик представляется возможным при использовании WO_3 в количестве 1–3%.

С целью снижения кристаллизации опытных стекол серии «0» в температурном интервале вытягивания оптического стекловолокна и корректировки вязкостных характеристик синтезированы две серии стекол, в одной из которых проведено замещение La_2O_3 на оксид гадолиния (серия «Gd») в количестве 1–6% с шагом 1%, а в другой – замещение La_2O_3 на оксид иттрия (серия «Y») в таком же количестве.

Оксиды лантана, иттрия и гадолиния относятся к группе оксидов редкоземельных эле-

ментов и имеют общую формулу R_2O_3 . Со строением атомов лантаноидов непосредственно связана их реакционная способность и значительное сходство химических свойств, что обусловлено одинаковым числом электронов на двух внешних слоях: $4d5s^2$ – для иттрия, $5d6s^2$ – для лантана, $5d6s^2$ – для гадолиния. Кристаллические радиусы ионов увеличиваются в ряду $\text{Y}^{+3} - \text{Gd}^{+3} - \text{La}^{+3}$, а в ряду $\text{Sc} - \text{Y} - \text{La} - \text{Ac}$ по мере возрастания радиуса атомов происходит явное ослабление связи валентных электронов (за счет увеличения главного квантового числа) и увеличение гетерополярности связи с ОН-группой. В ряду $\text{La} - \text{Sr}$ вследствие лантанидного сжатия постепенно увеличивается прочность связи валентных электронов, а основность соединений редкоземельных элементов уменьшается в ряду $\text{La} - \text{Gd} - \text{Y}$ [4].

Использование Gd_2O_3 основано на его особенности предупреждать склонность стекол к расстекловыванию, уменьшая при этом их температурный интервал формования [5]. Следует отметить, что стекла, содержащие в своем составе оксид гадолиния в количестве 3–6%, характеризуются требуемой степенью провара стекломассы, отсутствием свилей и сравнительно низкими температурами варки (1270–1280°C). Но в тоже время добавки Gd_2O_3 в количестве 1–6% снижают значение показателя преломления, что нарушает выполнение условия $A > 1$. Использование данного оксида в интервале концентраций 3–6% обеспечивает уменьшение «длины» стекла и смещение температурного хода кривой вязкости в низкотемпературную область. Наряду с этим увеличение содержания Gd_2O_3 в составе опытных стекол серии «Gd» приводит к их объемной кристаллизации уже при четырехчасовой градиентной термообработке, что ограничивает его использование для данных целей.

Для предупреждения фазового разделения и корректировки технологических свойств в оптимальном составе стекла серии «0» проведена частичная замена La_2O_3 на оксид иттрия в количестве 1–6% с шагом 1% (серия «Y»). Установлено, что стекла, содержащие в своем составе Y_2O_3 в количестве 3–6%, характеризуются более высокой степенью однородности расплава, незначительным количеством свилей и сравнительно низкими температурами варки ($T = 1240\text{--}1250^\circ\text{C}$). Вместе с тем добавки данного оксида уменьшают показатель преломления (от 1,781 до 1,774) опытных стекол. Использование Y_2O_3 в составе оптических стекол исследованной системы является оправданным: присутствие указанного оксида в количестве 1% придает им полную устойчивость

к кристаллизации при трехчасовой термообработке, однако увеличение времени выдержки приводит к появлению поверхностной кристаллизации в температурном интервале 980–1000°C. Использование данного оксида ограничено содержанием 1–3%: Y_2O_3 , как и оксид лантана, увеличивает «длину» опытных стекол, что является нежелательным при вытягивании оптического стекловолокна.

Обобщая вышеизложенный материал, следует отметить, что для повышения показателя преломления опытных стекол и их устойчивости к кристаллизации, а также сохранения требуемых вязкостных характеристик необходимо использовать оптимальные добавки оксида иттрия в количестве 3–4%, оксида кальция – 1–3% и оксида вольфрама – 1–3%.

С целью повышения устойчивости опытных стекол к кристаллизации в оптимальном составе стекла серии «У» осуществлена также частичная замена SiO_2 оксидом вольфрама в количестве 1–3% с шагом 1%. Синтезированные составы стекол характеризуются устойчивостью к кристаллизации в температурном интервале 650–1000°C, повышенными значениями показателя преломления ($n_D = 1,79–1,80$), требуемым температурным ходом кривых вязкости и относительно низкими температурами варки ($T = 1240^\circ C$), что обеспечивает выполнение основных требований к стеклам для световедущей жилы. Совершенствование состава промышленного стекла марки ТБФ-10 привело к изменению его температурного интервала формирования, что повлекло необходимость корректировки промышленных составов стекол марок ВО-50 и ВТО-73 по реологическим, оптическим и термическим свойствам.

В связи с этим синтезирована серия опытных стекол для светотражающей оболочки на основе системы $K_2O - B_2O_3 - SiO_2$ с использованием планов Шеффе, ограниченной содержанием оксидов, %: SiO_2 65–80, B_2O_3 15–30 и K_2O 5–20.

Светотражающая оболочка оптического волокна выполняет две основные функции: уменьшает потери световой энергии, распространяющейся вдоль волокна при отражениях от поверхности раздела «жила – оболочка», служит оптической изоляцией, предупреждающей возможность проникновения света из одного волокна в другое в пучке оптических волокон. Стекло для светотражающей оболочки должно обладать низким показателем преломления ($n_D = 1,45–1,48$), необходимым для достижения значения апертуры $A > 1$, и широким выработочным интервалом, что является обязательным условием качественного вытягивания оптического стекловолокна.

Выбор системы обусловлен необходимостью использования высококремнеземистых

составов стекол для получения значения числовой апертуры не ниже 1,05. Синтезированные составы стекол характеризуются отсутствием кристаллизации в области температур формирования, низким показателем преломления ($n_D = 1,47–1,50$), высокими температурами варки ($T = 1550–1600^\circ C$) и широким выработочным интервалом. При изготовлении оптического волокна важную роль играет величина ТКЛР. Как известно [6], для обеспечения его термомеханической прочности необходимо, чтобы показатели ТКЛР для стекол световедущей жилы и светотражающей оболочки отличались на величину не более чем $(5–12) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, а для стекол световедущей жилы и защитной оболочки – $(1–3) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, что обусловлено необходимостью создания напряжений сжатия в оболочке волокна. Вместе с тем стекла с низким коэффициентом расширения отличаются более высокой термической и химической устойчивостью и более высокой температурой размягчения.

Опытные составы стекол имеют сравнительно низкие значения температурного коэффициента линейного расширения $\alpha = (40–80) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, что обусловлено повышенным содержанием оксидов бора и кремния. Добавки K_2O приводят к росту величины ТКЛР $\alpha = (70–80) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, что обусловлено уменьшением степени связности структурной сетки и появлением в системе менее прочных, чем $Si-O-Si$, связей. При увеличении содержания B_2O_3 и SiO_2 ТКЛР уменьшается до $40 \cdot 10^{-7} K^{-1}$.

Вязкость силикатных стекол зависит от прочности химических связей между частицами вещества и от степени связности кремнекислородного каркаса. С увеличением в составе стекол оксидов щелочных металлов растет количество немостиновых атомов кислорода и, как следствие, снижается целостность каркаса, повышается доля связей $Me-O$ ($Me - Li, Na, K$), прочность которых в несколько раз уступает прочности связи $Si-O$. Наиболее вязкими являются расплавы калиево-силикатных стекол [7]. На рис. 4 представлена зависимость вязкости опытных стекол в интервале $10^4–10^{10}$ Па·с.

Как видно из рис. 4, замещение B_2O_3 на SiO_2 в интервале концентраций 5–15% (составы 10, 6, 1) обеспечивает увеличение интервала формирования и смещение кривой вязкости в высокотемпературную область за счет увеличения прочности связи кремнекислородного каркаса. Аналогичная закономерность наблюдается при введении K_2O вместо SiO_2 в количестве 5–15% (составы 7, 4, 1). Замена B_2O_3 на K_2O в количестве 5–15% (составы 10, 9, 7) приводит к смещению температурного хода кривой вязкости на 50–70°C в низкотемпературную область, что обусловлено низкой прочностью связей $Me-O$.

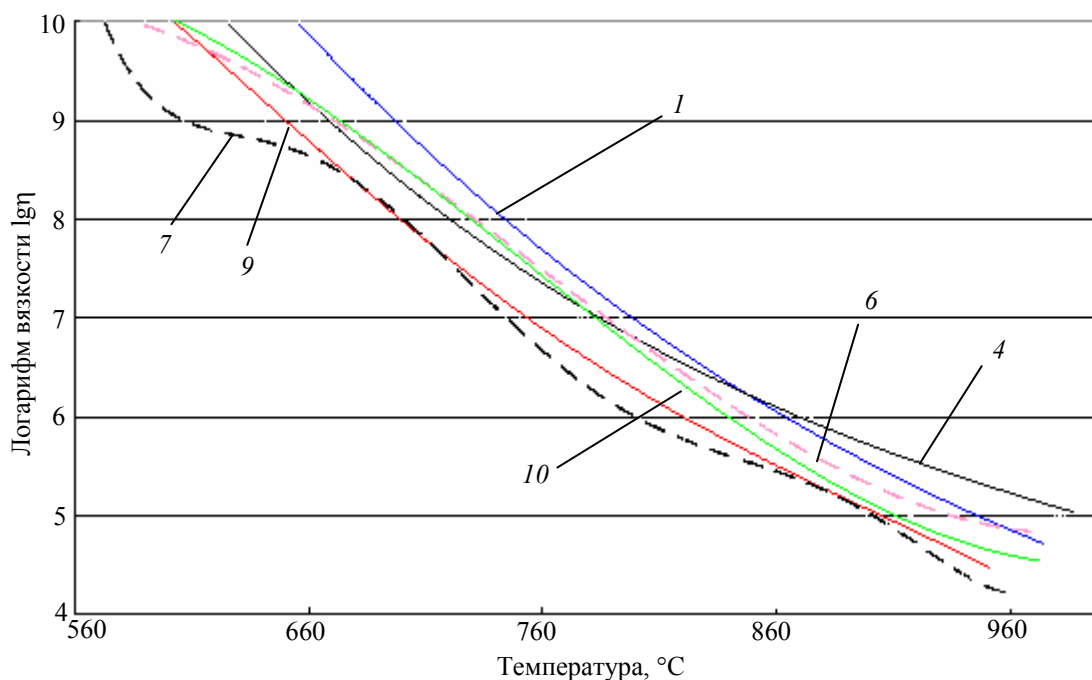


Рис. 4. Влияние химического состава на вязкость опытных стекол в интервале 10^4 – 10^{10} Па·с

Для разработки состава стекла с широким выработочным интервалом необходимо комплексное использование указанных оксидов в следующем количестве, %: K_2O 7,5–12,5; B_2O_3 17,5–22,5; SiO_2 70,0–75,0. Из приведенных составов наиболее полно отвечает требованиям по вязкости состав стекла 4, который характеризуется широким выработочным интервалом и смещением кривой вязкости в высокотемпературную область. На основании проведенных исследований определена область составов стекол, устойчивых к кристаллизации в интервале температур 600–1000°C, с требуемым комплексом физико-химических характеристик (показатель преломления, ТКЛР, «длина» стекла), которая наиболее полно отвечает требованиям для стекол светоотражающей оболочки и ограничена следующим содержанием компонентов, %: K_2O 7,5–10,0; B_2O_3 17,5–20,0; SiO_2 70,0–72,5.

Использование оптимального состава стекла указанной серии на производстве требует подбора иного технологического режима вытягивания волокна (температура, скорость вытягивания, толщина оболочки): температурный интервал формования стекла смещен в высокотемпературную область. Это в свою очередь создает необходимость изменения диаметра волокна, толщины оболочки, диаметра световода, что оказывает влияние на объем передаваемой информации. Поэтому применять данный состав нецелесообразно, требуется его дальнейшее совершенствование.

На последующих этапах работы оптимальный состав стекла системы $K_2O - B_2O_3 - SiO_2$

был модифицирован оксидами двух- и трехвалентных элементов с целью корректирования вязкостных характеристик и сохранения требуемого уровня физико-химических (показатель преломления, ТКЛР).

При изготовлении оптического волокна важную роль играет плотность упаковки элементов структуры стекла. Как известно, в структуре стекол имеются замкнутые полости, которые могут стать причиной диффузии красящих примесей из защитной оболочки в световод. Наличие в стекле ионов щелочных металлов одного вида обуславливает энергетически невыгодное состояние упаковки. Следует отметить, что повышение плотности упаковки предупреждает диффузию ионов с малым радиусом.

В качестве модификаторов использовались оксиды CaO , BaO , Al_2O_3 : ионы щелочных и щелочноземельных металлов, имея различные размеры ионных радиусов, распределяются по пустотам структурной сетки и упрочняют в целом структуру стекла. Ионы щелочноземельных металлов способствуют увеличению степени связности структурной сетки и обладают более высокой энергией связи $Me-O$, чем ионы щелочных металлов. По эффективности воздействия на ТКЛР в сторону его уменьшения щелочноземельные металлы располагаются в следующий ряд: $Mg - Ca - Ba$. Частичная или полная замена оксидов щелочных металлов щелочноземельными оказывает противоположный эффект за счет упрочнения структуры в результате замены катиона щелочного характера с низкой силой поля на щелочноземельный с большей силой поля.

Использование оксида кальция в стеклах данной системы является оправданным только в количестве 0,5–1,0%, т. к. последующие его добавки вызывают появление опалесценции, которая при термообработке способствует объемной кристаллизации.

Применение оксида бария в составе опытных стекол ограничено содержанием 0,5–2,0%, что обусловлено значительным увеличением показателя преломления и ТКЛР. Вместе с тем указанный оксид позволяет снизить высокотемпературную вязкость опытных стекол.

Введение Al_2O_3 в составы стекол обеспечивает снижение величины ТКЛР на $(1,5\text{--}2,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, в то же время его использование является оправданным лишь в количестве 0,5–2,0%, что обусловлено существенным увеличением вязкости синтезированных стекол. Устойчивость щелочно-боросиликатных стекол к кристаллизации повышается с введением добавок Al_2O_3 . Частичная замена SiO_2 на Al_2O_3 снижает температуру ликвидуса стекол и скорость роста кристаллов, что объясняется способностью оксида алюминия сохранять высокую устойчивость стеклообразного состояния. Молярное соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ обычно поддерживается в пределах 0,10–0,15, т. к. оксид алюминия в силикатных стеклах предупреждает развитие явлений ликвации [3]. При высоких температурах, когда расплав подвижен, он представляет собой систему, состоящую из ионов-модификаторов и разных фрагментов структурной сетки, среди которых могут быть наименьшие структурообразующие единицы и группировки. Если величина ионов-модификаторов превышает размеры существующих внутренних пустот, то вновь образующаяся сетка будет содержать ряд пустот, больших по размеру, чем пустоты сетки без модификаторов. Если же ионы-модификаторы небольшого размера, их притяжение к ионам кислорода может уменьшить размеры пустот. Поэтому при модифицировании составов опытных стекол необходимо вводить оксиды металлов с небольшим ионным радиусом. Состав стекла для светоотражающей оболочки на основе системы $\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, модифицированной оксидами Al_2O_3 , MgO , BaO и CaO в указанных количествах, с комплексом необходимых свойств: устойчивый к кристаллизации в интервале температур 800–1000°C, характеризуется широким выработочным интервалом, значением ТКЛР $\alpha = 68 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, показатель преломления составляет $n_D = 1,49$.

Защитная (окрашенная) оболочка служит для предупреждения нежелательного попада-

ния светового луча из светоотражающей оболочки в соседний световод или в окружающую среду. В состав стекла для защитной оболочки вводятся красители, которые обеспечивают получение требуемой оптической плотности и контрастности. К стеклам для защитной оболочки предъявляются требования по величине ТКЛР, оптической плотности, температурному ходу кривой вязкости.

В связи с необходимостью корректирования промышленного состава стекла для защитной оболочки (ВТО-73) синтезирована серия опытных стекол на основе системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, ограниченной содержанием, %: SiO_2 60–80, B_2O_3 5–25 и Na_2O 10–30, в которой содержание оксидов Al_2O_3 , K_2O , CaO , MgO , BaO было постоянным и составляло 10%. В качестве красителей использовались оксиды CoO , Cr_2O_3 и Mn_2O_3 , концентрации которых составляли 0,40–0,45 мас. %, введенных сверх 100%. Опытные стекла характеризуются устойчивостью к фазовому разделению в интервале температур 600–1000°C, значением ТКЛР $\alpha = (45\text{--}115) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Высокие значения коэффициента линейного расширения обеспечивают добавки оксида натрия, который уменьшает степень связности структурной сетки, а минимальные – оксид бора.

Как и в случае со светоотражающей оболочкой, добавки B_2O_3 и Na_2O вместо SiO_2 в интервале концентраций 5–20% способствуют увеличению интервала формования, а замена B_2O_3 на K_2O в количестве 5–20% приводит к смещению температурного хода кривой вязкости на 100°C в низкотемпературную область, что обусловлено низкой прочностью связей $\text{Me}-\text{O}$.

Заключение. В результате исследований получен состав стекла для защитной оболочки оптического стекловолокна с требуемым уровнем физико-химических характеристик. Опыты по определению влияния концентрации и вида красителей на степень их диффузии показали, что наиболее легко диффундируемым является оксид кобальта. Уменьшение количества CoO ограничено необходимой степенью контрастности готового изделия, поэтому оптимальная его концентрация составляет 0,20–0,25 мас. %.

Таким образом, разработка составов стекол для оптического стекловолокна предполагает их согласование по величине показателя преломления, ТКЛР, температурной зависимости вязкости и отсутствию признаков фазового разделения. Разработанные составы стекол могут использоваться в производстве волоконно-оптических изделий.

Литература

1. Ходаковская, Р. Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов / Р. Я. Ходаковская. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
2. Радциг, В. А. Исследование химически активных центров на поверхности кварца методом ЭПР / В. А. Радциг, А. В. Быстриков // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19, № 3. – С. 713–718.
3. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 351 с.
4. Серебряников, В. В. Курс химии редкоземельных элементов: в 2 т., 4 кн. / В. В. Серебряников. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 1959. – Т. 1, кн. 1: Редкоземельные металлы и их соединения. – 521 с.
5. Optical glass and process for the production of optical products: пат. 6818578 США, МПК7 С 03 С 3/062 / Hoya Corporation, Tachiwata; Kazuo. – № 09/863263; заявл. 24.05.2001; опубл. 16.11.2004.
6. Вейнберг, В. Б. Оптика световодов / В. Б. Вейнберг, Д. К. Сатаров. – Л.: Машиностроение, 1977. – 320 с.
7. Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла / Дж. Шелби. – М.: Мир, 2006. – 288 с.

Поступила 31.03.2010

УДК 666.3-183.2

О. В. Кичкайло, мл. науч. сотрудник (БГТУ); И. А. Левицкий, д-р техн. наук, профессор (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЛИТИЕВОЙ ТЕРМОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ

Исследовано воздействие борсодержащих добавок на синтез и спекание литиевой термостойкой керамики. Полученные результаты показывают положительное влияние введения колеманита на свойства и структуру литиевой керамики, который интенсифицирует спекание и формирование высокоплотной структуры материала с малыми значениями ТКЛР и водопоглощения, что обуславливает возможность его применения для производства термостойкой керамики хозяйственного назначения.

The effects of boron-containing additive upon synthesis and sintering of the thermal-resistant ceramics were established. It was established that incorporation colemanite into lithium ceramic positively influence on the properties and structures of the materials: intensification of sintering and formation of structure materials with high density, low thermal expansion and water absorptions and makes it possible to produce domestic thermal-resistant ceramic.

Введение. Современной тенденцией мирового рынка является повышенный спрос на термостойкие керамические изделия бытового назначения для приготовления пищи на любых источниках нагрева, включая открытый огонь газовых плит. По сравнению с аналогичными видами продукции, изготавливаемыми из алюминия и чугуна, термостойкие керамические изделия являются более конкурентоспособными ввиду безвредности их составов, а также экологической чистоты производства. Данная разработка является особенно актуальной в связи с увеличением спроса на качественные жаростойкие керамические изделия (кофеварки, жаровни для тушения, сковородки и т. п.), которые в настоящее время импортируются небольшими партиями из Нидерландов, Бразилии и других стран. В Республике Беларусь и странах ближнего зарубежья производство подобных термостойких керамических изделий хозяйственного назначения отсутствует.

На основании литературных данных по составам и свойствам керамических материалов, а также исходя из кристаллических фаз, образующихся в них, для получения термостойкой керамики хозяйственного назначения выбрана литийалюмосиликатная система.

Отличительной особенностью керамических материалов на основе алюмосиликатов лития является их высокая термостойкость, обусловленная малым термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) [1]. Процессы синтеза таких материалов протекают в твердой фазе, поэтому в керамическом материале неизбежно наличие межфазовых пор. Образцы из литиевой керамики имеют относительно высокую пористость и низкую механическую прочность.

В результате исследований, проведенных ранее [2], синтезирована сподуменовая керами-

ка для изготовления изделий методом шликерного литья. В качестве исходных компонентов использовались просьяновский каолин КН-83 (ГОСТ 21286-82), огнеупорная глина «Керамик-Веско» (ГОСТ 9169-75), кварцевый песок марки ОВС-020-В (ГОСТ 7031-75), технический глинозем ГК-2 (ГОСТ 6912-87), карбонат лития (ТУ 60937228-83).

Материалы оптимальных составов характеризовались следующими физико-техническими свойствами: состав 16 при температуре обжига 1100°C – ТКЛР $11,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, водопоглощение 26,1%; при 1200°C – ТКЛР $4,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, водопоглощение 22,3%; состав 21 при температуре обжига 1100°C – ТКЛР $10,0 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, водопоглощение 20,6%; при 1200°C – ТКЛР $2,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, водопоглощение 14,1%.

Как видно из приведенных характеристик, разработанные термостойкие керамические материалы на основе сподумена имели высокое водопоглощение. Поэтому проблема активизации процесса спекания в данной системе остается весьма актуальной. Предполагается получение более плотных структур материала, что обусловит повышенные механические характеристики, увеличит термическую стойкость изделий, продлит срок их службы.

Один из путей снижения температуры обжига и повышения плотности керамики – введение в состав исходной шихты компонентов, образующих жидкую фазу в области температур обжига за счет плавления или взаимодействия с образованием эвтектического расплава. При этом процесс спекания керамического материала происходит с участием жидкой фазы, которая заполняет поры в образцах.

Повышение степени спекания сподуменовой керамики путем введения различных минерализаторов (фриттованные литийсодержащие стекла, апатит, фторид лития, оксиды

бария и цинка) описано в работах [3–8]. Данные этих исследований довольно часто противоречивы, особенно по влиянию химического состава образующегося расплава на процесс спекания и формирования кристаллических фаз, а также по температурной зависимости его вязкости. При снижении температуры синтеза термостойких керамических материалов отмечается тенденция к ухудшению термических и некоторых других свойств. Помимо этого, большинство использованных минерализаторов относится к токсичным соединениям различного класса опасности.

Основная часть. Анализ применяемых в производстве добавок позволил отдать предпочтение соединениям бора, поскольку бораты плавятся при низких температурах и являются сильными флюсами; уменьшают температурный коэффициент линейного расширения стеклофазы и, следовательно, повышают ее термостойкость; приводят к росту значений механической прочности и химической устойчивости материалов.

В связи с существующей необходимостью исключения из состава шихты вредных веществ при разработке масс для термостойкой посуды с высокими качественными характеристиками особенно важным является нетоксичность соединений бора. Однако относительно высокая стоимость как природных, так и синтетических борсодержащих компонентов ограничивает их количественное содержание при синтезе керамических материалов.

С целью увеличения плотности и интенсификации процессов спекания термостойкой керамики введение B_2O_3 в проводимых исследованиях осуществлялось датолитовым концентратом (ДК), колеманитом (КТ), боратом кальция (БК). Предварительно каждый из борсодержащих компонентов вводился в состав сырьевых композиций в количестве 5%*. Химический состав указанных компонентов представлен в табл. 1.

Приготовление опытных масс осуществлялось по шликерной технологии методом совместного мокрого помола всех составляющих до остатка на сите № 0063 К в количестве 1–2%. Влажность шликера после помола составляла 42–45%. Для обеспечения требуемых литьевых характеристик в состав шликера вводился комплексный электролит в количестве 0,53–0,56% сверх 100%, включающий кальцинированную соду, жидкое натриевое стекло и углещелочной реагент. Литье изделий производилось в гипсовые формы сливным способом. Сушка полуфабрикатов осуществлялась в естественных условиях до остаточной влажности не более

0,5%. Высушенные изделия подвергались обжигу в электрических печах периодического действия при температурах 1100 и 1200°C. Выдержка при конечной температуре составляла 1 ч для завершения физико-химических процессов, протекающих при спекании масс. Общая продолжительность обжига, включая охлаждение, – 10 ч.

Свойства образцов, полученных при использовании борсодержащих добавок, характеризующие степень спекания материала, приведены в табл. 2, а значения ТКЛР – на рис. 1.

Как видно из представленных данных, выбранные борсодержащие добавки оказывают неравноценное влияние на свойства термостойких керамических материалов.

Так, при введении 5% бората кальция или датолитового концентрата показатели спекаемости и значения ТКЛР образцов при 1100°C остаются на уровне исходных материалов. Повышение температуры обжига до 1200°C способствует незначительному снижению водопоглощения и открытой пористости на 1–3% по сравнению с исходными составами 16 и 21. Соответственно увеличивается и кажущаяся плотность. Значения ТКЛР при этом повышаются, что обусловлено изменением соотношения между структурными составляющими (кристаллическими и стекловидной фазами), что оказывает воздействие на свойства материалов.

Следует также отметить, что при использовании бората кальция в процессе приготовления керамических масс наблюдалось ухудшение реологических свойств шликера, заключающееся в коагуляции, что затрудняло его слив из мельницы после помола и последующую отливку полуфабриката изделий.

Для составов, содержащих добавку колеманита, снижение водопоглощения и пористости происходит более интенсивно: при 1100°C водопоглощение принимает значение 18,4–18,9%, а при 1200°C – 4,3–5,0%. Значения ТКЛР материалов при этом при температуре термообработки 1100°C несколько снижаются по отношению к исходным составам, но возрастают до $(9,4–9,9) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ при температуре обжига образцов 1200°C.

Исследование фазового состава образцов с помощью рентгенофазового анализа показало, что основными кристаллическими фазами синтезируемой керамики независимо от вида модифицирующей добавки являются β -сподумен и его твердые растворы с кварцем.

На основании полученных данных установлено, что в качестве борсодержащей добавки при синтезе разрабатываемых керамических термостойких материалов наиболее эффективным из опробованных борсодержащих компонентов является колеманит.

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание.

Таблица 1

Химический состав компонентов

Наименование компонента	Оксиды и их содержание, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	ппп
Датолитовый концентрат	34,40	0,79	2,16	36,61	0,39	0,15	16,58	8,92
Колеманит	5,66	0,35	0,07	23,49	2,61	0,30	36,54	30,98
Борат кальция	—	—	—	36,54	—	—	44,74	18,72

Таблица 2

Свойства образцов в зависимости от вида борсодержащей добавки

Состав	Водопоглощение, %		Кажущаяся плотность, кг/м ³		Открытая пористость, %	
	1100°C	1200°C	1100°C	1200°C	1100°C	1200°C
Исходный состав 16	26,1	22,3	$1,38 \cdot 10^3$	$1,49 \cdot 10^3$	36,1	33,3
КТ16-5	18,4	5,0	$1,64 \cdot 10^3$	$1,77 \cdot 10^3$	31,4	8,9
БК16-5	22,0	19,1	$1,50 \cdot 10^3$	$1,62 \cdot 10^3$	33,2	31,0
ДК16-5	24,9	19,2	$1,50 \cdot 10^3$	$1,64 \cdot 10^3$	37,4	31,6
Исходный состав 21	20,6	14,1	$1,45 \cdot 10^3$	$1,63 \cdot 10^3$	29,9	22,9
КТ21-5	18,9	4,3	$1,61 \cdot 10^3$	$1,85 \cdot 10^3$	30,5	8,0
БК21-5	21,3	12,0	$1,53 \cdot 10^3$	$1,78 \cdot 10^3$	32,6	21,3
ДК21-5	22,3	12,9	$1,55 \cdot 10^3$	$1,51 \cdot 10^3$	34,5	19,5

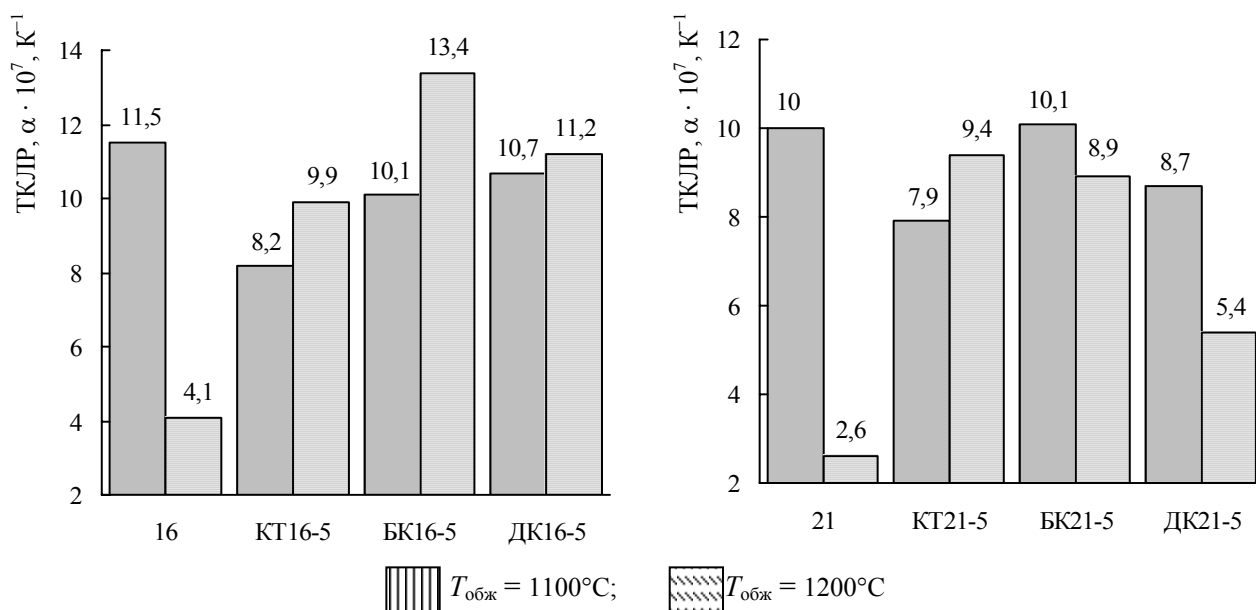


Рис. 1. КТЛР образцов в зависимости от вида борсодержащей добавки

В связи с этим для изучения влияния добавок колеманита на спекание, структуру и свойства литиевой керамики были изготовлены по описанной выше технологии образцы опытных масс с содержанием колеманита 1, 2, 3, 4, 5 и 7%.

При проведении экспериментов использовался колеманит, поставляемый фирмой «Eti Mine Works G. M.» (Турция).

Колеманит – это осадочная порода хемогенного происхождения белого, серого либо желтоватого цвета, состоящая в основном из минерала колеманита $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с примесями кальцита CaCO_3 , характеризующаяся твердостью по шкале Мооса 4,0–4,5 и высокой плотностью 2420–2600 кг/м³.

Степень спекания опытных керамических образцов оценивалась по значениям водопоглощения, кажущейся плотности и открытой пористости (табл. 3).

Как видно из представленных данных, при температуре обжига 1100°C по мере увеличения количества вводимой добавки колеманита в образцах обоих составов 16 и 21 происходит плавное снижение водопоглощения, пористости и повышение плотности.

Процессы уплотнения структуры в материалах активно начинают развиваться только при температуре 1200°C, когда происходит значительное увеличение количества расплава, уменьшается его вязкость, возникают

силы поверхностного натяжения и увеличивается проникающая способность в микрокапилляры. Одновременно активизируются диффузионные процессы в твердой фазе. Сочетание обоих процессов приводит к уплотнению материала, пористость которого заметно уменьшается, вследствие чего снижается водопоглощение образцов и повышается их кажущаяся плотность. Минимальные значения водопоглощения получены при введении 7% колеманита и составляют 0,7–1,7% в зависимости от модифицированного состава.

Как известно, термостойкость материала – это комплексная характеристика, зависящая от многих факторов. Анализ критериев термостойкости керамики показывает, что наиболее существенно на этот показатель влияют такие свойства, как ТКЛР, механическая прочность и модуль упругости, которые определяют основной критерий термического сопротивления. Определенную роль играют условия теплопередачи, размеры, форма изделий и другие факторы. Большое значение имеет характер структуры материала, от которой зависит скорость образования и распространения термических трещин [9].

Однако преобладающим фактором, определяющим стойкость керамики к термоудару, является термический коэффициент линейного расширения, и чем ниже его показатели, тем меньше вероятность возникновения термических напряжений при резких перепадах температур. ТКЛР керамики зависит от ее фазового состава, вида и количества цементирующей стекловидной фазы, в некоторой степени от текстуры и микроструктуры материала, кото-

рые, в свою очередь, определяются степенью и характером спекания [10].

Исследование взаимосвязи ТКЛР опытных образцов от количества вводимой добавки и температуры синтеза показало сложную зависимость от указанных факторов (рис. 2). Значения ТКЛР материалов находятся в пределах от $2,6 \cdot 10^{-7}$ до $12,9 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$.

При температуре обжига 1100°C и введении колеманита до 3% включительно ТКЛР образцов снижается по сравнению с исходными составами, синтезированными при этой же температуре. В этом случае часть стеклофазы кристаллизуется с образованием дополнительного количества β -сподумена.

С увеличением температуры спекания до 1200°C значения ТКЛР образцов возрастают пропорционально количеству введенного колеманита, этому способствует как снижение доли β -сподумена, так и обогащение стеклофазы катионами кальция.

Рис. 3 иллюстрирует результаты рентгенофазового анализа опытных образцов. Исследования фазового состава материалов показало, что образцы имеют качественно сходный состав, представленный β -сподуменом и его твердыми растворами с кварцем.

В наибольшем количестве в образцах присутствует сподуменовая составляющая, наличие кварцсодержащей фазы незначительно. При повышении температуры обжига до 1200°C содержание сподуменовой фазы заметно возрастает при одновременном уменьшении количества кристаллического кварца, что, несомненно, сказывается на термическом расширении образца, которое достигает минимального значения.

Таблица 3

Данные для оценки степени спекания образцов

Состав	Содержание колеманита, %	Водопоглощение, %		Кажущаяся плотность, кг/м^3		Открытая пористость, %	
		1100°C	1200°C	1100°C	1200°C	1100°C	1200°C
Состав 16	1	21,9	21,7	$1,46 \cdot 10^3$	$1,56 \cdot 10^3$	32,3	33,9
	2	19,0	16,3	$1,47 \cdot 10^3$	$1,57 \cdot 10^3$	27,9	25,6
	3	18,9	15,8	$1,50 \cdot 10^3$	$1,66 \cdot 10^3$	28,4	26,2
	4	18,7	12,2	$1,56 \cdot 10^3$	$1,67 \cdot 10^3$	29,2	20,4
	5	18,4	5,0	$1,64 \cdot 10^3$	$1,77 \cdot 10^3$	30,2	8,9
	7	18,0	1,7	$1,66 \cdot 10^3$	$1,85 \cdot 10^3$	29,9	3,1
Состав 21	1	20,1	13,9	$1,49 \cdot 10^3$	$1,64 \cdot 10^3$	30,1	22,8
	2	19,8	13,7	$1,50 \cdot 10^3$	$1,65 \cdot 10^3$	29,8	22,7
	3	19,3	12,9	$1,54 \cdot 10^3$	$1,73 \cdot 10^3$	29,7	22,3
	4	19,0	8,1	$1,56 \cdot 10^3$	$1,80 \cdot 10^3$	29,6	14,6
	5	18,9	4,3	$1,61 \cdot 10^3$	$1,85 \cdot 10^3$	30,5	8,0
	7	11,3	0,7	$1,71 \cdot 10^3$	$1,91 \cdot 10^3$	19,4	1,3

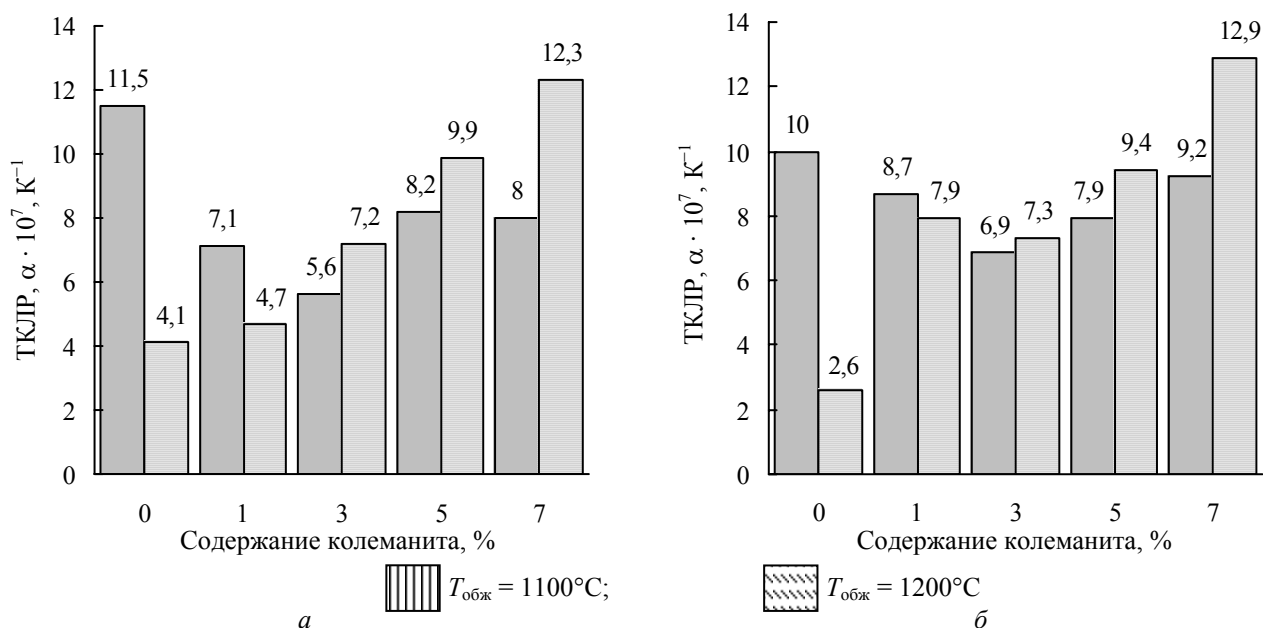


Рис. 2. Зависимость ТКЛР образцов от содержания колеманита:
а – состав 16; б – состав 21

Интенсивность дифракционных максимумов β-сподумена в образцах, синтезированных при 1200°C, при введении колеманита несколько снижается по сравнению с образцом исходного состава, что можно объяснить некоторым уменьшением количества данной фазы.

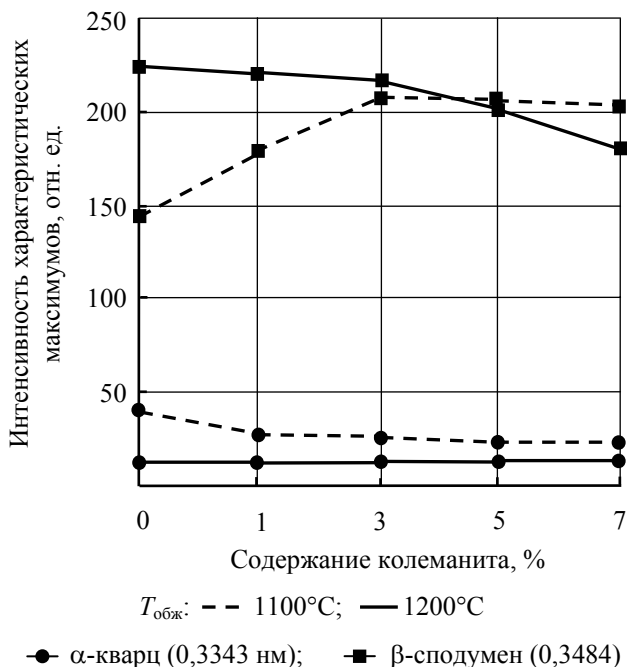


Рис. 3. Относительная интенсивность выделения кристаллических фаз образцов на основе состава 21

Различия в значениях физико-технических характеристик образцов при введении колеманита связаны с особенностями структуры этих материалов. Микроструктура образцов,

синтезированных при температуре 1200°C, изученная с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV, представлена на рис. 4.

Образец исходного состава 21 имеет однородное строение с развитыми проницаемыми сообщающимися порами, достигающими размера 10–12 мкм. Из рис. 4 видно, что при постепенном увеличении количества вводимого колеманита структура материала уплотняется, уменьшается количество и размер пор.

Так, микроструктура образцов керамики, полученной при введении колеманита в количестве 7%, характеризуется значительно большей плотностью, однородностью, незначительной межзерновой пористостью, наличием большого количества стекловидной фазы. Расплав заполняет межзерновые пустоты при интенсивном спекании керамического черепка и способствует тем самым повышению физико-механических свойств керамического материала.

В итоге вводимая добавка колеманита изменяет соотношение между кристаллической фазой, стеклофазой и порами в материале.

Заключение. Полученные результаты исследования показывают положительное влияние введения колеманита на свойства и структуру литиевой керамики, который интенсифицирует спекание и формирование высокоплотной структуры материала, обладающего малыми значениями ТКЛР и водопоглощения. Это обуславливает возможность использования разработанных материалов для производства термостойкой керамики хозяйственного назначения в Республике Беларусь.

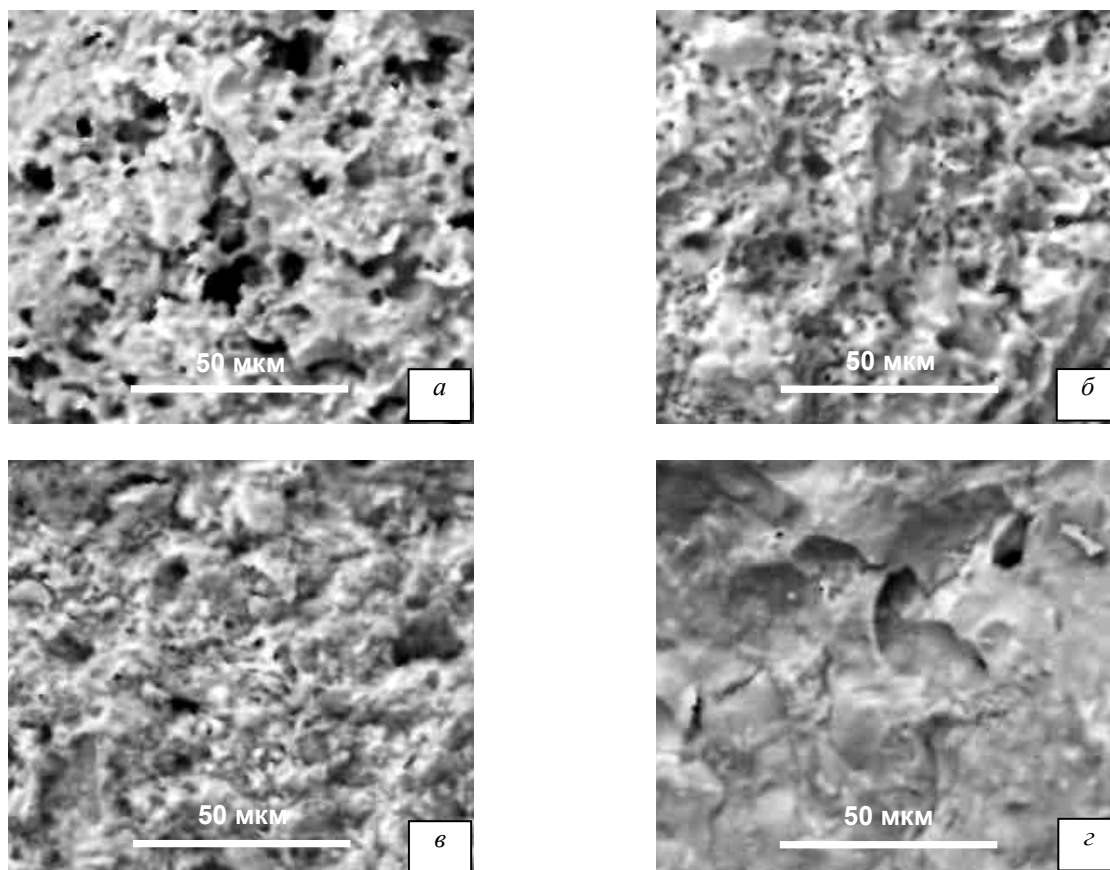


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки скола образцов ($T_{\text{обж}} = 1200^{\circ}\text{C}$) на основе состава 21 (увеличение 500):

а – исходный состав 21; *б* – состав 21, содержащий 3% колеманита;
в – состав 21, содержащий 5% колеманита; *г* – состав 21, содержащий 7% колеманита

Литература

1. Масленникова, Г. Н. Электрокерамика, стойкая к термоударам / Г. Н. Масленникова, Ф. Я. Харитонов. – М.: Энергия, 1977. – 192 с.
2. Керамическая масса: пат. 8387 Респ. Беларусь, МПК С 04 В 35/19 / И. А. Левицкий, О. В. Кичкайло. – № а 20040318; заявл. 08.04.2004; опубл. 30.12.2005.
3. Метод изготовления из β -сподумена: пат. 5962351 США, МПК6 С 03 С 10/12, 3/04 / Kenneth Chyung, J. Paul Day, Louis M. Holleran, Anthony R. Olszewski. – № 08/991063; заявл. 15.12.1997; опубл. 05.10.1999.
4. Шихта для изготовления керамического материала: а. с. 899507 СССР, МКИ С 04 В 35/18 / В. Д. Бешенцев, Г. Н. Масленникова, Л. П. Гаврикова, В. Д. Коперский, Ф. Я. Харитонов. – № 2765957/29-33; заявл. 17.05.79; опубл. 23.01.82.
5. Effect of LiF addition on the sintering of β -spodumene precursor powders / Wang Moo-

Chin [et al.] // J. Ceram. Soc. Jap. – 2002. – Vol. 22, № 1279. – P. 149–154.

6. Сподуменовая керамика с добавкой апатита / Л. П. Гаврикова [и др.] // Стекло и керамика. – 1980. – № 5. – С. 26–27.

7. A sintering study on the β -spodumene-based glass ceramics prepared from gel-derived precursor powders with LiF additive / Wang Moo-Chin [et al.] // Met. and Mater. – 2002. – Vol. 33, № 1. – P. 171–181.

8. Соколина, Э. А. Синтез и исследование литийсодержащих высокотермостойких электрокерамических материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Э. А. Соколина; Томский политехнический ин-т. – Томск, 1973. – 32 с.

9. Стрелов, К. К. Структура и свойства огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. – М.: Металлургия, 1982. – 208 с.

10. Балкевич, В. Л. Техническая керамика / В. Л. Балкевич. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.

Поступила 31.03.2010

УДК 666.615.014.83

Р. В. Петухова, зам. ген. директора по управл. качеств. и техн. (ОАО «Гомельстекло»);
И. М. Терещенко, доцент (БГТУ); А. П. Кравчук, ассистент (БГТУ);
Е. В. Карпович, магистрант (БГТУ)

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ СТЕКЛОМАССЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА

В настоящей работе предложен системный подход к повышению качества листового флоат-стекла, который предусматривает тщательный контроль за всеми стадиями технологического процесса получения продукции. В качестве комплексного показателя, позволяющего оценить стабильность технологического процесса, выбран окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) стекломассы, который определяется изменением концентрации свободных ионов кислорода и в значительной степени зависит от соотношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в ходе окислительно-восстановительной реакции. Для контроля ОВП стекломассы как наиболее эффективный показатель, величина которого сравнительно просто определяется экспериментальным путем, предложено использовать индикаторный показатель основности. Проведен и отражен в виде схемы анализ факторов, влияющих на ОВП стекломассы.

In the present research introduce the systemic approach to rising of quality of the sheet float-glass, which provides thorough control over all stages of technological process of reception of production. As the grade complex parameter, allowing to estimate stability of technological process, the redox potential (ORP) liquid glass, which is determined by change of concentration of free ions of oxygen is chosen and substantially depends on proportion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in the course of redox reactions. For the control redox potential liquid glass the most effective indicator which size is rather simply determined experimental, it is offered to use indicated characteristic basicity. The analysis of the factors influencing on ORP liquid glass is carried out and reflected in the form of the scheme.

Введение. Состояние любой отрасли в целом, как и отдельно взятого предприятия, определяется степенью конкурентоспособности производимого продукта прежде всего на внешних рынках. Поэтому первостепенной задачей, стоящей перед предприятиями стекольной индустрии, является выход на уровень международных стандартов по качеству изделий.

Решение данной задачи зависит от нескольких факторов:

1. Уровень технологических процессов и их аппаратного оформления.

За последнее время в РБ в данной сфере произошли существенные изменения в лучшую сторону: практически завершено перевооружение предприятий стеклотарной подотрасли, вводится в эксплуатацию линия по производству медицинской тары, завершается строительство флоат-линии европейского уровня и др.

2. Уровень развития сырьевой базы.

В данном вопросе ситуация в Беларуси не самая лучшая. Можно отметить удовлетворительное качество кварцевого песка Добрушского месторождения (0,03% Fe_2O_3), однако запасы его ограничены. Что касается карбонатного сырья, то стекольных доломитов и известняков в Беларуси не обнаружено, приходится использовать низкокондиционную доломитовую муку Витебской области и Волковысский мел, следствием чего является повышенное содержание вредных примесей в тарном и

листовом стекле, и, прежде всего, оксидов железа [1] (см. таблицу).

Процентное содержание оксидов железа в различных видах стекол

Вид стекла	Содержание оксидов железа, %	
	Евростандарт	РБ
Хрусталь	0,014	0,030–0,045
Тарное	0,025	0,070–0,085
Листовое	0,040	0,110–0,120

Повышенное содержание оксидов железа в стекле, конечно, не способствует улучшению его качественных характеристик, однако практика стеклоделия показывает, что решающим образом на стабильность технологических процессов (стекловарения, формования и отжига), а также на качество конечного продукта влияет соотношение в расплаве ионов железа с различной степенью окисления Fe^{2+} и Fe^{3+} .

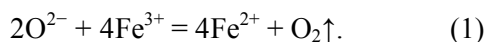
Основная часть. Сильнейшее влияние на свойства промышленных стекол оказывает концентрация ионов Fe^{2+} , которые окрашивают стекло, причем интенсивность окраски на порядок выше, чем у ионов Fe^{3+} в той же концентрации [2]. Это вызывает снижение светопропускания – важной характеристики листовых стекол. Кроме того, ионы Fe^{2+} интенсивно поглощают излучение в инфракрасной области при 1000–1100 нм. Увеличение содержания Fe в низшей степени окисления резко изменяет

способность стекломассы проводить теплоту. Так, известно, что рост содержания FeO от 0,01 до 0,04% снижает теплопроводность силикатных расплавов до 5 раз, а радиационная теплопроводность окрашенных тарных стекол может уменьшаться на порядок и более. В итоге в стекловаренной печи наблюдается перегрев свода и верхнего слоя стекломассы при охлаждении ее нижних слоев из-за ухудшения проникновения ИК-излучения вглубь бассейна, к которому практически нет доступа кислорода, вследствие чего по химическому составу нижний слой сильно отличается от основной массы стекла. В результате контакта таких слоев при выработке резко снижается однородность стекломассы, нарушается газовое равновесие в ней.

Неоднородность стекломассы (химическая и термическая) отражается на процессе формирования. Например, в случае листового стекла снижается марочность продукции, что связано с оптическими искажениями. Уменьшаются прочность и термическая стойкость, что ведет к повышению потерь при отжиге и резке стекла.

Не менее важен контроль за смещением равновесия $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ вправо, поскольку в этом случае наблюдается прогрев придонных слоев и вовлечение их в выработочный поток, что часто является источником пузырей, свилей и камней в стекле [2].

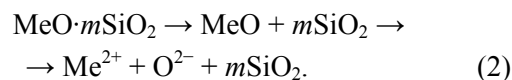
В связи со сказанным выше одной из наиболее актуальных проблем технологии производства массовых видов продукции (например тарного и листового стекла) является достижение оптимального значения и, в дальнейшем, поддержание постоянным соотношения Fe^{2+} / Fe^{3+} . Данное соотношение устанавливается в ходе окислительно-восстановительной реакции, которая протекает по следующей схеме:



Результатом реакции является изменение окислительно-восстановительного состояния расплава стекла, или изменение окислительно-восстановительного потенциала стекломассы (ОВП).

Согласно современным представлениям, базовые компоненты стекла образуют среду, в которой осуществляются окислительно-восстановительные реакции между элементами переменной валентности. Такая среда, представляющая щелочной силикатный расплав, состоит в основном из кремне- и алюмокислородных анионов различной степени сложности, катионов щелочных и щелочземельных металлов, а также из ионов кислорода, среди которых различают мостиковые

(связанные только с катионами кремния), немостиговые и свободные ионы O^{2-} . С позиции теории кислот и оснований именно последние обладают наибольшей активностью и являются типичным основанием. При термической диссоциации силикатов они образуются по следующей схеме:



В оксидных расплавах ионы O^{2-} выполняют роль доноров электронных пар, подобную роли гидроксидов OH^- в водных растворах электролитов.

Итогом взаимодействия железа и O^{2-} является соответствующее соотношение Fe^{2+} / Fe^{3+} . При этом увеличение доли ионов Fe^{2+} свидетельствует о снижении концентрации свободных анионов O^{2-} и, соответственно, о росте кислотности стекломассы (снижение ОВП). Наоборот, увеличение доли Fe^{3+} отражает повышение основности (ОВП).

Важное значение для контроля ОВП стекломассы (именно этот вопрос считается в настоящее время центральной проблемой стекловарения) является надежная оценка основности расплавов.

На современном этапе возможны два подхода [2]:

1. Прямое определение концентрации свободных ионов кислорода в расплаве путем установки высокотемпературных кислородных датчиков непосредственно в бассейне печи.

2. Косвенное определение ОВП стекломассы с помощью так называемого индикаторного показателя основности $d_{Fe^{2+}}$, отражающего долю двухвалентного железа в общем содержании железа в стекле:

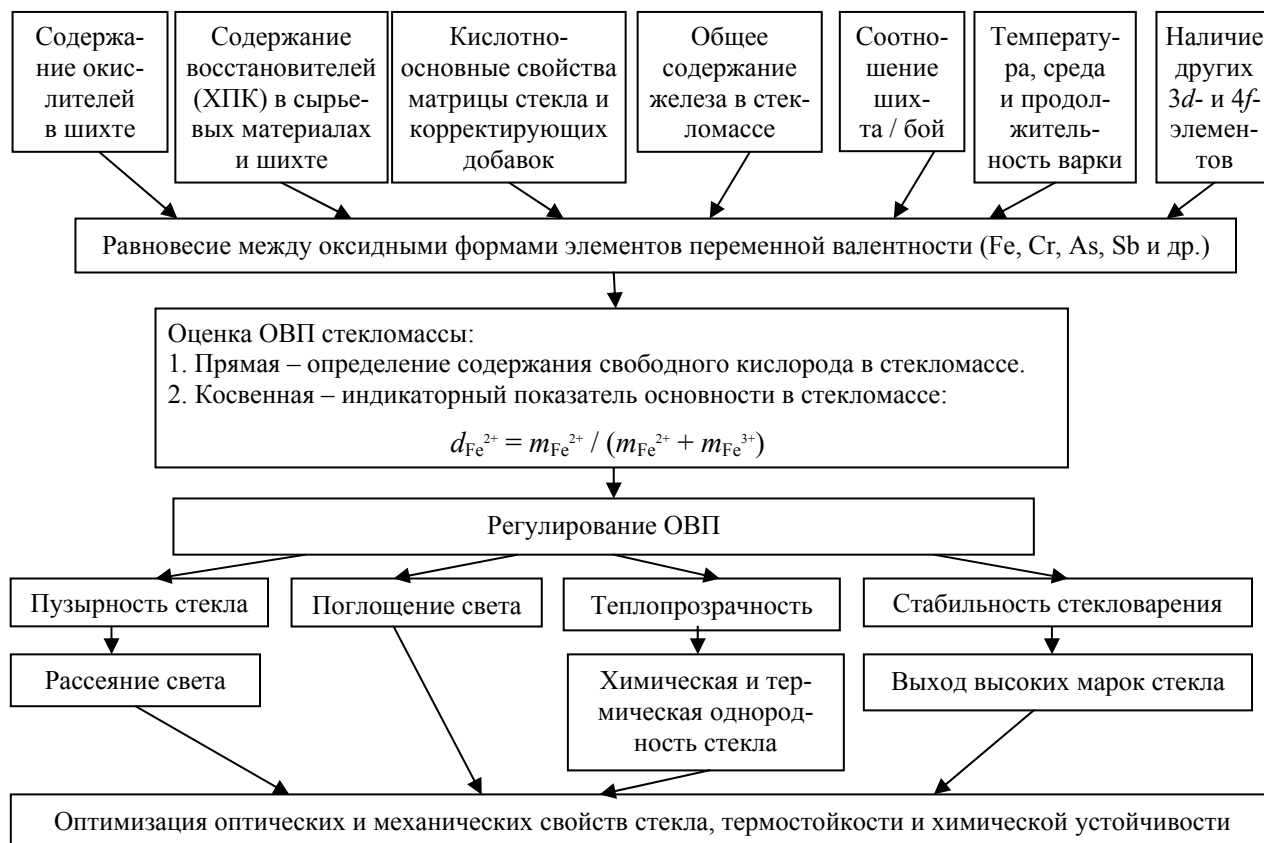
$$d_{Fe^{2+}} = m_{Fe^{2+}} / (m_{Fe^{2+}} + m_{Fe^{3+}}), \quad (3)$$

где $m_{Fe^{2+}}$ и $m_{Fe^{3+}}$ – массовое содержание FeO и Fe_2O_3 в пересчете на металл, %.

Второй важнейший вопрос – учет воздействия всех внешних и внутренних факторов, приводящих в конечном итоге к изменению концентрации анионов свободного кислорода, а значит, к изменению окислительно-восстановительного состояния расплава стекла.

Начало изучению влияющих факторов было положено в 70-х гг. прошлого столетия работами W. Simpson, H. Williams, R. Baris, W. Marning. В СНГ эти вопросы впервые были подняты Ю. А. Гулояном, продолжались изучаться Н. А. Панковой с сотрудниками, в настоящее время можно говорить о школе Н. И. Минько – зав. кафедрой технологии стекла Белгородского университета.

В БГТУ также активно проводятся работы совместно со стекольным предприятиями в данной области.



Влияние различных факторов на окислительно-восстановительный потенциал стекломассы

Нами проведен анализ влияния различных факторов на ОВП стекломассы, учет и контроль всех внешних и внутренних факторов позволяет реализовать системный подход к проблеме качества стекольной продукции, который нашел отражение в представленной выше схеме.

Таким образом, системный подход к проблеме качества стекольной продукции заключается в следующем:

1. Целенаправленное регулирование ОВП стекломассы.

2. После достижения оптимального значения ОВП строгий контроль за его постоянством.

Заключение. Основные выводы по работе:

1. Изменение соотношения $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ решающим образом влияет на стабильность технологических процессов и качество продукции в производстве массовых видов стекол.

2. Соотношение $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ в стекле формируется в ходе протекания окислительно-восстановительной реакции $2\text{O}^{2-} + 4\text{Fe}^{3+} = 4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2\uparrow$ под действием ряда факторов (внешних и внутренних), в связи с чем индикаторный показатель основности $d_{\text{Fe}^{2+}}$ целесообразно использовать в качестве косвенной оценки окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) стекломассы.

3. Разрабатываемый в настоящее время системный подход к проблеме повышения качест-

ва стекольной продукции предусматривает учет воздействия всех внешних и внутренних факторов, приводящих в конечном итоге к изменению концентрации анионов свободного кислорода, а значит, к изменению окислительно-восстановительного состояния расплава стекла.

4. Контроль оптимальных значений ОВП открывает широкие возможности для стабилизации производственных процессов, увеличения срока эксплуатации стекловаренных печей и улучшения технико-экономических показателей их работы, а также для повышения качества продукции.

5. При исследовании зависимости «химический состав – свойства стекла» целесообразно пользоваться положениями теории кислотно-основных отношений в расплавах с целью оптимизации составов промышленных стекол.

Литература

1. Горина, И. Н. Зависимость свойств листового стекла от его состава / И. Н. Горина, А. П. Жильцов // Стекло и керамика. – 2002. – № 3. – С. 2–4.

2. Аткарская, А. Б. Окислительно-восстановительное равновесие железа в силикатных стеклах / А. Б. Аткарская, М. И. Заяц // Стекло и керамика. – 2005. – № 10. – С. 5–8.

Поступила 31.03.2010

УДК 546.33'185-384.3:544.351.3-16.032.73

А. И. Сумич, аспирант (БГТУ); Л. С. Ещенко, профессор (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА УСТОЙЧИВОСТЬ НАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА ТРИНАТРИЙФОСФАТА

Исследовано влияние на устойчивость насыщенного при 20°C раствора тринатрийфосфата различных добавок – органических и неорганических кислот, многоатомных спиртов, полимерных органических соединений. Установлено, что стабильность раствора зависит от типа, количества и химической структуры соединений, используемых в качестве добавок. Показано, что наибольшим стабилизирующим действием обладают трехосновные кислоты – лимонная и борная. На основании полученных экспериментальных данных предложен устойчивый к кристаллизации состав раствора, содержащего Na_3PO_4 , лимонную кислоту, неионогенное ПАВ, воду и способного эффективно обезжиривать металлическую поверхность (степень очистки при 30°C достигает 99,8%, при 20°C – 97,0%), не вызывая при этом коррозии.

Influence of various additives namely organic and inorganic acids, multinuclear spirits and polymeric organic compounds on stability of the trisodiumphosphate saturated solution at 20°C is investigated. It is established that stability of a solution depends on type, quantity and chemical structure of the compounds used as additives. It is shown that the three-basic acids (lemon and boric) have the greatest stabilising effect. On the basis of experimental data it is offered structure of the solution containing Na_3PO_4 , lemon acid, nonionic surfactant, water. The solution is steady against to crystallize and it have high degreasing action at cleaning of a metal surface (cleaning degree reaches 99,8% at 30°C and 97,0% at 20°C) not causing corrosion of the surface.

Введение. Наличие большого числа публикаций [1–5] по разработке составов и способов получения технических моющих средств (ТМС) в последние годы свидетельствует о возросшем значении данных материалов в транспортном хозяйстве, пищевой промышленности и машиностроении. Анализ литературных данных показывает, что наметились тенденции по созданию жидких ТМС, обладающих высокой моющей способностью при низких температурах рабочего раствора. Это связано с возрастающими требованиями потребителей к качеству ТМС, в соответствии с которыми моющие средства должны обладать высокой скоростью и степенью растворения в холодной воде. Одной из проблем, возникающей при разработке составов жидких ТМС, является повышение концентрации действующих веществ при одновременном сохранении устойчивости системы к расслаиванию или выпадению осадка.

Известно, что фосфаты натрия, в частности триполифосфаты и ортофосфаты, обладают водосмягчающим действием. Широкое их использование в составах порошкообразных ТМС обусловлено наличием сильного диспергирующего действия на загрязнение и антикоррозионных свойств, проявляющихся вследствие фосфатирования очищаемой поверхности [6]. При разработке составов жидких моющих средств на основе данных соединений возникает необходимость повышения их устойчивости при сильном колебании температуры. Необходимо также учитывать влияние на растворимость других компонентов ТМС, таких как силикаты, карбонаты и гидроксиды щелочных металлов, поверхност-

но-активные вещества (ПАВ), которые, как правило, оказывают высаливающее действие. В связи с этим имеется ряд работ, посвященных исследованию влияния различных стабилизирующих добавок, позволяющих получить устойчивые концентрированные растворы в широких температурных пределах. Так, авторы [7] исследовали систему $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$. На основании экспериментальных данных был определен концентрационный и температурный интервалы существования устойчивых растворов, которые сохраняют свою однородность в температурном интервале 10–20°C. В работе [1] предложен устойчивый раствор, предназначенный для использования в жидких моющих и чистящих средствах, который содержит до 65 мас. % полифосфата натрия состава $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 4-8$), 0–10 мас. % стабилизаторов и воду. Раствор имеет pH 7,5–11,0. Стабилизаторами могут быть катионные ПАВ, неорганические и органические комплексообразователи. Однако применение полифосфатов натрия в составе ТМС ограничивается их высокой стоимостью, в результате чего производители все чаще стремятся заменить данные соединения на тринатрийфосфат (ТНФ). Сведения по изучению многокомпонентных систем на основе Na_3PO_4 весьма ограничены. Так, в [7] приводятся результаты исследования растворимости в системах $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C. Согласно приведенным данным, при добавлении от 3,0 до 20,5 мас. % NaOH к насыщенному раствору ортофосфата натрия его растворимость при 0°C

уменьшается с 4,5 до 1,6 мас. %. При 20°C наблюдается такая же закономерность: растворимость Na_3PO_4 снижается с 10,8 до 1,8 мас. %. Высаливающим действием обладает также и Na_2SiO_3 . Введение его в насыщенный раствор соли в количестве 2,4–15,8 мас. % как при 0°C, так и при 20°C приводит к выпадению кристаллического $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Растворимость ТНФ в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ также снижается и не превышает 1,96 и 4,22 мас. % при 0 и 20°C соответственно.

Авторы [8] отмечают, что получение устойчивых концентрированных растворов неорганических соединений возможно при условии, если в системе образуются полимерные соединения в результате протекания процесса полимеризации по катиону или аниону. Так, полифосфаты в водном растворе распадаются на мономерные катионы и высокополимерные анионы, которые, гидролизуясь, расщепляются. При достижении высокой концентрации раствора возникают ассоциаты высокомолекулярных анионных частиц, находящихся в равновесии с мономерами (катионными и анионными) и полимерными анионами. Посредством водородных связей эти частицы взаимодействуют с растворителем, в результате система становится устойчивой к кристаллизации. У ортофосфат-ионов склонность к полимеризации выражена слабо [9], поэтому получение устойчивых насыщенных растворов несколько затруднено. Согласно [8], их можно получить, связывая ионы, в частности катионы металлов, в комплексные соединения. Однако комплексообразование в натрийсодержащих растворах сильно подавлено гидратацией ионов Na^+ [10]. В связи с этим интерес представляет определение типа и количества добавок, способных уменьшить процесс сольватации ионов натрия и образовывать с ними устойчивые комплексные соединения. В этом отношении интерес представляют многоатомные спирты, полимерные водорастворимые органические соединения, в частности, полидон и акремон, а также неорганические и органические кислоты, имеющие сложное молекулярное строение. Исходя из вышеизложенного, целью данной работы явилось исследование влияния различных добавок на кристаллизацию ортофосфата натрия из насыщенного при 20°C раствора и получение на его основе состава жидкого технического моющего средства.

Методика эксперимента и методы исследования. Объектами исследования явились насыщенные при 20°C растворы тринатрийфосфата, в которые вводили различные добавки: ортофосфорную, лимонную, щавелевую, муравьиную и борную кислоты, многоатомные спирты – этиленгликоль и глицерин, полимерные органические соединения – неонол 9-9 (неионогенное

поверхностно-активное вещество на основе тримеров пропилена), полидон (воднополимерная система на основе высокомолекулярного поливинилпирролидона), акремон (воднополимерный композиционный материал на основе поликарбоновых кислот) в количестве 0,5, 1,5 или 3,0 мас. %. Полученные таким образом гомогенные системы выдерживали при 20°C в течение суток. Влияние добавок на образование твердой фазы оценивали по относительному изменению массы δm выпавшего осадка по формуле

$$\delta m = \frac{m}{m_0},$$

где m и m_0 – масса твердой фазы, выпавшей из насыщенного раствора соответственно в присутствии и отсутствии добавки, г.

Моющую способность (M , %) оценивали по степени удаления индустриального масла с металлической поверхности пластин массой ~31,0–32,0 г по формуле

$$M = \frac{(m_2 - m_1)100}{m_2 - m_0},$$

где m_2 – масса пластины с нанесенным на нее индустриальным маслом до мойки, г; m_1 – масса пластины после мойки, г; m_0 – масса чистой металлической пластины, г.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показано влияние различных добавок на относительное изменение массы выпавшей твердой фазы. Как видно из представленных данных, природа и содержание добавки по-разному оказывает влияние на устойчивость системы к кристаллизации. Так, этиленгликоль и глицерин несколько увеличивают растворимость ортофосфата натрия ($\delta m = 0,9$) независимо от их содержания в насыщенном растворе, что может быть объяснено слабыми кислотными свойствами многоатомных спиртов. Среди полимерных органических соединений высаливающим действием обладает неонол 9-9 независимо от содержания его в растворе. Наличие в системе акремона приводит к уменьшению количества выпавшей твердой фазы ($\delta m = 0,8–0,9$), что, очевидно, обусловлено увеличением растворимости тринатрийфосфата в данной системе. Кислоты в целом оказывают стабилизирующее действие: с увеличением их содержания в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ происходит в основном снижение массы кристаллизующейся твердой фазы. Так, независимо от содержания ортофосфорной кислоты указанная система длительное время остается без видимых изменений. Это может быть вызвано снижением значения pH раствора и образованием кислых фосфатов натрия, в частности монофосфата натрия, растворимость которого при 20°C в несколько раз выше в отличие от Na_3PO_4 [11].

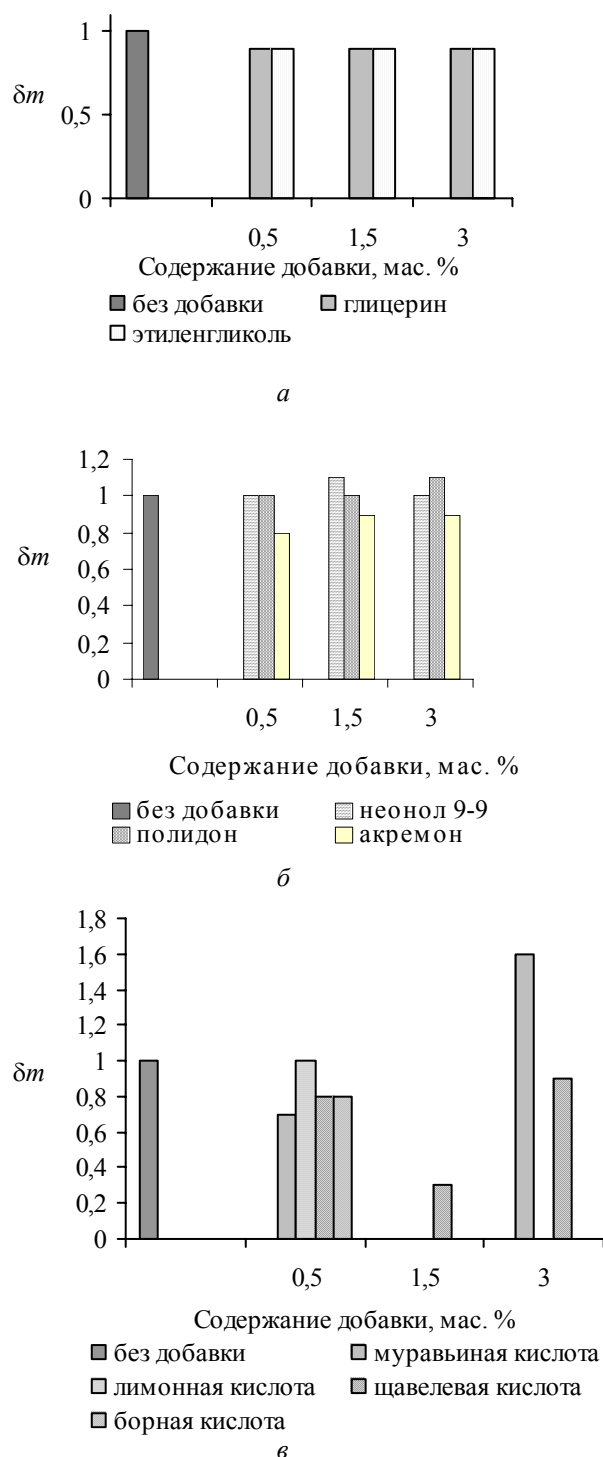


Рис. 1. Влияние добавок на кристаллизацию ТНФ из насыщенного раствора Na_3PO_4 :
 а – в присутствии многоатомных спиртов;
 б – полимерных органических соединений;
 в – кислот

При содержании в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ других исследуемых кислот твердая фаза образуется лишь в присутствии щавелевой кислоты (рис. 1, в). Как следует из рис. 1 в, с увеличением содержания данной кислоты в растворе растет масса

твердой фазы. Обращает на себя внимание тот факт, что содержание муравьиной кислоты в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, равное 3,0 мас. %, приводит к формированию кристаллического осадка, относительное изменение массы которого достигает 1,6. Это может быть связано с резким понижением растворимости тринатрийфосфата в исследуемой системе вследствие высаливающего действия образующегося формиата натрия. Согласно экспериментальным данным, в присутствии лимонной и борной кислот, содержание которых превышает 0,5 мас. %, система остается гомогенной длительное время. Таким образом, наибольшим стабилизирующим действием при температуре 20°C обладают трехосновные кислоты (табл. 1) – лимонная и борная.

Таблица 1

Структурные формулы кислот

Кислота	Структурная формула
Щавелевая	$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$
Ортофосфорная	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{HO} - \text{P} = \text{O} \\ \\ \text{HO} \end{array}$
Лимонная	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{HO} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HO} - \text{C} = \text{O} \end{array}$
Муравьиная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Борная	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{B} \\ \\ \text{OH} \end{array}$

Однако охлаждение системы $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, в которой присутствуют указанные кислоты, до температуры $\sim 5^\circ\text{C}$ приводит к образованию твердой фазы. Следует подчеркнуть, что образующийся в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{лимонная кислота} - \text{H}_2\text{O}$ осадок при повышении температуры до 20°C растворяется и система становится гомогенной. Данный факт не характерен для других исследуемых систем. Можно полагать, что данное явление связано с особым строением (в отличие от других кислот) молекул лимонной кислоты (табл. 1): наличием у центрального атома углерода гидроксильной и метилкарбонильной групп, которые могут замещаться

ортофосфатными группами с образованием цитратфосфатсодержащих комплексов.

Следует также отметить, что исследуемые добавки многоатомных спиртов, кислот и полимерных органических соединений оказывают влияние на форму и размер кристаллов твердой фазы, образующейся при кристаллизации. Так, тринатрийфосфат кристаллизуется при 20°C из насыщенного раствора в отсутствие каких-либо добавок в виде частиц игольчатой формы. Такую же морфологию имеют и кристаллы, образующиеся в присутствии многоатомных спиртов, муравьиной и щавелевой кислот, полидона и неонла 9-9. В присутствии акремона в системе появляются кристаллы в форме друз (рис. 2).



Рис. 2. Друза, образующаяся в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{акремон}$

На основе насыщенного раствора тринатрийфосфата, лимонной кислоты и неионогенного ПАВ, в частности синтанола, был получен моющий раствор, который опробован для очистки металлической поверхности от индустриального масла. Условия и результаты испытания моющей способности раствора в сравнении с аналогом – порошкообразным ТМС-5, производимым на ОАО «Белорусский завод пластмассовых изделий», приведены в табл. 2. Как видно из представленных данных, моющая способность рабочего раствора с концентрацией P_2O_5 0,70 г/л, полученного на основе тринатрийфосфата и лимонной кислоты, и ТМС-5 при температуре 30°C составляет 99,8 и 98,0% соответственно. При понижении температуры моющая способность снижается и составляет 90,0% для обоих технических моющих средств. Повышение концентрации P_2O_5 до 0,85 г/л способствует увеличению значения М: для ТМС-5 она равна 93,5%, а для полученного моющего раствора – 97,0%. Таким образом, при одинаковом режиме очистки металлической поверхности от индустриального масла моющий раствор, полученный на основе стабилизированного лимонной кислотой раствора тринатрийфосфата и синтанола, в отличие от аналога, выпускаемого на ОАО «БЗПИ», обладает

более высоким моющим действием. Данное обстоятельство позволяет сделать вывод о перспективности дальнейших исследований, направленных на получение более концентрированных растворов Na_3PO_4 и создание на их основе жидких технических моющих средств.

Таблица 2

Состав полученного моющего раствора и его моющая способность при различных режимах очистки металлической поверхности

Наименование моющего средства	Состав ТМС, мас. %					Концентрация рабочего раствора, г/л	Температура раствора, °C	М, %
	Na_2O	P_2O_5	Лимонная кислота	ПАВ	H_2O			
Полученный раствор	5,7	4,3	1,5	3,0	85,5	0,70	30,0	99,8
						0,70	20,0	90,0
						0,85	20,0	97,0
ТМС-5	–					0,70	30,0	98,0
						0,70	20,0	90,0
						0,85	20,0	93,5

Примечание. Концентрация рабочего раствора дана в пересчете на P_2O_5 . Состав ТМС-5, производимого на ОАО «БЗПИ», не известен.

Закключение. Установлено, что устойчивость насыщенного при 20°C раствора тринатрийфосфата зависит от типа, количества и химической структуры соединений, используемых в качестве добавок. Показано, что наибольшим стабилизирующим действием обладают трехосновные кислоты – борная и лимонная. Высказано предположение, что в присутствии лимонной кислоты, структура которой отличается от структуры других исследованных кислот, возможно образование цитратфосфатсодержащих комплексов, повышающих устойчивость насыщенного раствора тринатрийфосфата. Отмечено влияние спиртов и кислот на морфологию частиц кристаллизующегося тринатрийфосфата. На основании полученных результатов предложен состав жидкого моющего раствора, содержащий тринатрийфосфат, лимонную кислоту и неионогенное ПАВ (синтанол). Показано, что данный состав обладает высокой моющей способностью при температурах 30°C ($M = 99,8\%$) и 20°C ($M = 97,0\%$).

Литература

1. Builder-Zusammensetzung: пат. DE 10056346 A 1 Германия, С 11 D 3/08 / Н. Bauer, J. Holz, G. Schimmel; заявитель Clariant GmbH. – Заявл. 14.11.00; опубл. 16.05.02.
2. Сулейманова, С. В. Исследование моющих гелеобразующих систем / С. В. Сулейманова // Новые исследования в материаловедении и экологии: сб. науч. ст. / Петербург. гос. ун-т путей сообщ. – СПб, 2006. – Вып. 6. – С. 76.
3. Современные моющие средства на основе кремнегелей и утилизация отработанных моющих растворов / Е. И. Макарова [и др.] // Современные проблемы экологии: докл. Всерос. науч.-техн. конф., Тула, 2006. – Тула, 2006. – Кн. 2. – С. 26–28.
4. Средство моющее для очистки металлической поверхности: пат. 2326935 Рос. Федерация, МПК7 C11D 1/825, С 11 D 3/04, С 11 D 3/30, С 11 D 3/36 / И. В. Капускина, В. А. Чумаевский, О. В. Коробов, П. И. Антонов, А. К. Шишина, А. С. Абрамов; заявитель ЗАО «ФК». – № 2006119080/04; заявл. 31.05.06; опубл. 27.12.07.
5. Техническое моющее средство АСТАТ-Щ: пат. 2354686 Рос. Федерация, МПК7 C 11 D 1/83, С 11 D 3/02, С 11 D 3/37 / Р. М. Андреева, О. А. Стахов, Г. П. Орехов; заявитель О. А. Стахов, А. В. Андреев, Г. П. Орехов. – № 2007130664/04; заявл. 10.08.07; опубл. 10.05.09.
6. Тельнов, А. Ф. Моющие средства и их использование в машиностроении и регенерации: учеб. пособие / А. Ф. Тельнов, Ю. С. Козлов, О. К. Кузнецов. – М.: Машиностроение, 1993. – 201 с.
7. Разработка методов получения новых щелочно-силикатных и фосфатных соединений на основе метасиликатов натрия и калия: отчет о НИР (заключ.) / Институт общей и неорганической химии Академии наук Армянской ССР; рук. темы В. Д. Галстян. – Ереван, 1980. – 89 с. – № ГР 76066228.
8. Сычев, М. М. Неорганические клеи / М. М. Сычев. – Л.: Химия, 1986. – 152 с.
9. Везер, В. Фосфор и его соединения / В. Везер. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 672 с.
10. Фомина, Е. А. О некоторых закономерностях кинетики кристаллизации фосфорнокислых солей щелочных и щелочно-земельных металлов / Е. А. Фомина // Физико-химическое исследование фосфатов: тезисы докладов Четвертой всесоюзной конференции, Минск, 1976 г. / Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова. – С. 318–319.
11. Киргинцев, А. И. Растворимость неорганических веществ в воде: справочник / А. И. Киргинцев, Л. Н. Трушникова, В. Г. Лаврентьева. – Л.: Химия, 1972. – 243 с.

Поступила 31.03.2010

УДК 54-165+537.31/32

А. И. Клындюк, доцент (БГТУ)

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМО-ЭДС ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Me – Sr, Ca, Mg) ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Синтезированы твердые растворы $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Me – Sr, Ca, Mg), определены параметры их элементарной ячейки, на воздухе в интервале температур 300–1100 К измерены их электропроводность и термо-ЭДС. Найдено, что соединения $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ имеют кубическую структуру и являются полупроводниками p -типа. На зависимостях $a_p = f(x)$, $\delta = f(x)$, $E_m = f(x)$, $E_p = f(x)$ для твердых растворов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ при $x = 0,25$ обнаружены аномалии, обусловленные, по-видимому, упорядочением катионов La^{3+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} в структуре $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ с образованием нового химического соединения $\text{LaBa}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{CuFeO}_{5+\delta}$. Результаты анализа электропроводности и термо-ЭДС фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ позволяют сделать заключение о том, что носителями заряда в этих соединениях являются биполароны.

The $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Me – Sr, Ca, Mg) solid solutions had been prepared, their unit cell parameters had been determined, and their electrical conductivity and thermo-EMF in air at 300–1100 K had been measured. It has been found that $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ have cubic structure and are p -type semiconductors. On the $a_p = f(x)$, $\delta = f(x)$, $E_m = f(x)$, $E_p = f(x)$ dependencies for $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ solid solutions at $x = 0,25$ the anomalies had been detected. These anomalies are connected, probably, with the arrangement of La^{3+} , Ba^{2+} and Sr^{2+} cations in the $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ structure leading to the formation of the new chemical compound $\text{LaBa}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{CuFeO}_{5+\delta}$. The results of analysis of electrical conductivity and thermo-EMF of the $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ phases let us conclude that the charge carriers in these compounds are the bipolarons.

Введение. К семейству перовскита относятся многие функциональные материалы, включая высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), магнеторезистивные манганиты, сегнето- и термоэлектрики, катализаторы, газовые сенсоры и др. [1–6].

Для получения функциональных материалов с улучшенными свойствами перовскитные оксиды модифицируют при помощи зарядового контроля (гетеровалентное замещение ионов, создание ионной нестехиометрии [1–4, 7]) (ЗК), спинового контроля (изовалентное замещение катионов в структуре перовскита катионами с другой электронной конфигурацией [1–3, 8, 9]) (СК) или размерного контроля (взаимозамещение катионов редко- (РЗЭ) или щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) в структуре перовскитных и перовскитоподобных оксидов [1, 4, 10, 11]) (РК).

Изменение состава перовскитных оксидов в условиях ЗК или СК позволяет эффективно и жестко регулировать их электрические и магнитные свойства [1–3, 7–9], тогда как вариацию их состава в условиях РК (за счет «химического давления») можно считать методом «мягкой» настройки функциональных материалов [1, 4, 10, 11]. При этом оптимизация параметров материала часто достигается при малых степенях замещения одного ЩЗЭ другим, что говорит о сложном характере взаимосвязи свойств перовскитов и размеров катионов в их структуре. Так, в работе [12] показано, что наибольшее значение плотности критического тока (J_c) в ВТСП $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ достигается при $x = 0,2$,

а нижнего критического поля (H_{c1}) – при $x = 0,4$. Авторами [13] найдено, что замещение $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ приводит к росту коррозионной стойкости керамики по отношению к H_2O , причем наибольшей стойкостью обладает состав $\text{YBa}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_3\text{O}_{6,882}$.

Слоистые феррокупраты $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} \neq \text{La}$) имеют тетрагонально искаженную ($a = b = a_p$, $c \approx 2 a_p$) структуру перовскита [14, 15]), состоящую из двойных слоев пирамид CuO_5 и FeO_5 , соединенных вершинами; ионы Ba^{2+} находятся внутри слоев, а ионы Ln^{3+} – между ними. Удвоение перовскитной ячейки происходит за счет упорядочения ионов Ba^{2+} и Ln^{3+} в направлении оси c . Структура $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ является квазикубической [16, 17] из-за статистического распределения близких по размерам катионов La^{3+} и Ba^{2+} [18] в структуре этой фазы. Феррокупраты могут быть использованы как катализаторы [19] или полупроводниковые газовые сенсоры [20], что обуславливает интерес к этим соединениям.

В данной работе изучено влияние замещения $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ на структуру и свойства фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Me = Sr, Ca, Mg).

Методика эксперимента. Порошки фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Me – Sr, Ca, Mg) получали керамическим методом из $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), BaCO_3 (ч.), SrCO_3 (х.ч.), CaCO_3 (ч.), MgCO_3 (х.ч.), Fe_2O_3 (ос.ч. 2–4) и CuO (ос.ч. 9–2) на воздухе при 1173–1273 К в течение 40–80 ч [21]. Для измерения электропроводности и термо-ЭДС из порошков под давлением 1–3 МПа прессовали

таблетки диаметром 9 мм и толщиной 3–5 мм и бруски размером 5×5×30 мм, которые затем спекли на воздухе при 1273 К в течение 5–10 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CuK α -излучение). Погрешность определения параметра перовскитной ячейки составляла $\Delta a_p = \pm 0,004$ Å. Содержание в образцах избыточного кислорода (δ) определяли иодометрически ($\Delta \delta = \pm 0,01$).

Перед измерениями электрофизических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1073 К в течение 15 мин. Электропроводность (σ) керамики измеряли 4-контактным методом на постоянном токе на воздухе при $T = 300$ –1100 К в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения 3–5 К·мин $^{-1}$ ($\delta(\sigma) < 5\%$). Найденные значения электропроводности керамики пересчитывали на нулевую пористость по методике [22, 23]. Коэффициент термо-ЭДС (S) образцов определяли на воздухе в интервале температур 300–1000 К в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения 3–5 К·мин $^{-1}$ ($\delta(S) < \pm 10\%$) при градиенте температур между горячим и холодным концами образца на уровне 20–25 К.

Результаты и их обсуждение. Синтезированная фаза LaBaCuFeO $_{5,47}$ была кубической и ее рефлексы были проиндексированы нами в рамках пространственной группы симметрии $Pm\bar{3}m$ с параметром $a = 3,924$ Å, что согласуется с данными [16, 17, 21]. Образцы твердых растворов LaBa $_{1-x}$ Me $_x$ CuFeO $_{5+\delta}$ после заключительной стадии синтеза при 1273 К были однофазными в пределах точности РФА и также имели кубическую структуру с параметром перовскитной ячейки $a_p = 3,885$ –3,921 Å (таблица). Размер ячейки фаз LaBa $_{1-x}$ Me $_x$ CuFeO $_{5+\delta}$ уменьшается с ростом степени замещения бария другим ЦЗЭ и при уменьшении радиуса этого ЦЗЭ.

Параметр перовскитной ячейки (a_p) и значения энергии активации процесса электропереноса (E_p , E_m) феррокупратов LaBa $_{1-x}$ Me $_x$ CuFeO $_{5+\delta}$ (M – Sr, Ca, Mg)

Образец	a_p , Å	E_p , эВ	E_m , эВ
LaBaCuFeO $_{5,47}$	3,924	0,020	0,045
LaBa $_{0,95}$ Sr $_{0,05}$ CuFeO $_{5,45}$	3,921	0,029	0,052
LaBa $_{0,875}$ Sr $_{0,125}$ CuFeO $_{5,42}$	3,918	0,034	0,039
LaBa $_{0,8}$ Sr $_{0,2}$ CuFeO $_{5,45}$	3,912	0,038	0,033
LaBa $_{0,75}$ Sr $_{0,25}$ CuFeO $_{5,48}$	3,889	0,023	0,077
LaBa $_{0,7}$ Sr $_{0,3}$ CuFeO $_{5,42}$	3,895	0,035	0,024
LaBa $_{0,625}$ Sr $_{0,375}$ CuFeO $_{5,43}$	3,898	0,035	0,084
LaBa $_{0,55}$ Sr $_{0,45}$ CuFeO $_{5,37}$	3,885	0,022	0,035
LaBa $_{0,5}$ Ca $_{0,5}$ CuFeO $_{5,25}$	3,908	0,024	0,146
LaBa $_{0,75}$ Mg $_{0,25}$ CuFeO $_{5,31}$	3,914	0,037	0,080
LaBa $_{0,5}$ Mg $_{0,5}$ CuFeO $_{5,21}$	3,916	0,040	0,091

Нелинейность зависимостей $a_p = f(x)$ для фаз LaBa $_{1-x}$ Me $_x$ CuFeO $_{5+\delta}$ (Me – Sr, Mg) (таблица, рис. 1, а) обусловлена, видимо, уменьшением содержания кислорода в образцах при увеличении степени замещения катиона Ba $^{2+}$ катионами Sr $^{2+}$, Mg $^{2+}$. Влияние δ на величину элементарной ячейки фаз LaBa $_{1-x}$ Me $_x$ CuFeO $_{5+\delta}$ согласуется с данными [24] и подтверждается тем, что параметр a_p твердых растворов с близкой степенью замещения бария изменяется антибатно содержанию в них избыточного кислорода (δ) (таблица). Наличие экстремумов при $x = 0,25$ на зависимостях $a_p = f(x)$, $\delta = f(x)$ (рис. 1, а, б) для фаз LaBa $_{1-x}$ Sr $_x$ CuFeO $_{5+\delta}$ можно объяснить упорядочением катионов La $^{3+}$, Ba $^{2+}$ и Sr $^{2+}$ в их структуре с образованием нового соединения LaBa $_{3/4}$ Sr $_{1/4}$ CuFeO $_{5,48}$ [25].

Как видно из рис. 2, твердые растворы LaBa $_{1-x}$ Me $_x$ CuFeO $_{5+\delta}$, как и базовая фаза LaBaCuFeO $_{5+\delta}$, являются полупроводниками p -типа, характер электропроводности (σ) которых изменяется от полупроводникового ($\partial\sigma/\partial T > 0$) к металлическому ($\partial\sigma/\partial T < 0$), а коэффициент термо-ЭДС (S) начинает возрастать вблизи 700 К, что обусловлено выделением из образцов слабо-связанного кислорода (δ) [21].

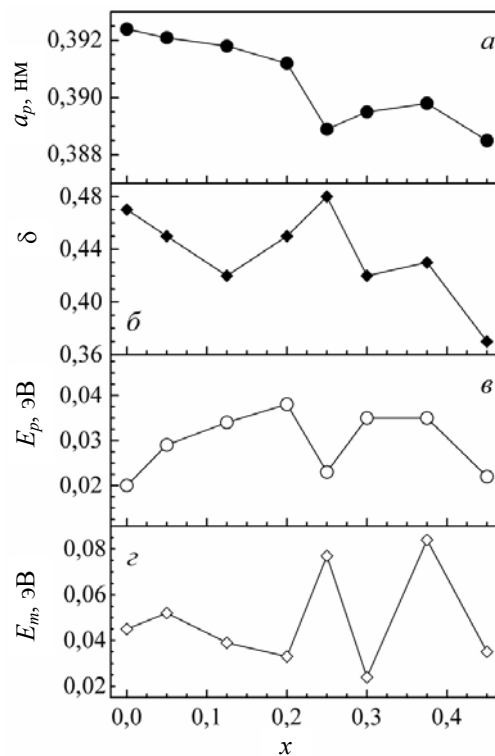


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра перовскитной ячейки a_p (а), индекса кислородной нестехиометрии δ (б), энергии возбуждения носителей заряда E_p (в) и энергии активации их переноса E_m (г) для фаз LaBa $_{1-x}$ Sr $_x$ CuFeO $_{5+\delta}$

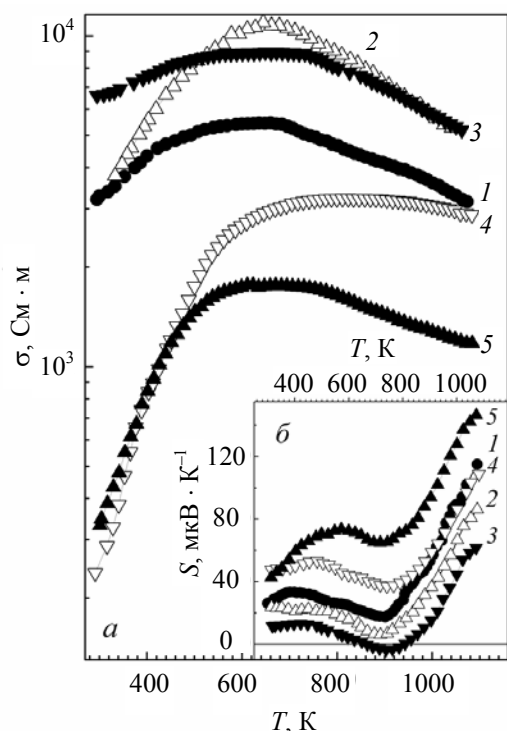


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности σ (а) и термо-ЭДС S (б) фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ (1) и твердых растворов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$: $\text{Me} = \text{Sr}$, $x = 0,25$ (2), 0,45 (3); $\text{Me} = \text{Ca}$, $x = 0,50$ (4); $\text{Me} = \text{Mg}$, $x = 0,50$ (5)

Электропроводность твердых растворов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ в целом уменьшалась при замещении бария кальцием или магнием и немонотонно изменялась при замещении бария стронцием. Вид зависимости $\sigma = f(x)$ для фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ при различных температурах был подобен зависимости $\delta = f(x)$ (рис. 1, б), что указывает на решающую роль состояния кислородной подрешетки в формировании транспортных свойств феррокупратов.

Наличие острого максимума на зависимости $\sigma = f(x)$ для $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ при $x = 0,25$ является еще одним основанием, чтобы рассматривать данный состав не как твердый раствор, а как новое индивидуальное соединение – $\text{LaBa}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ [25].

Величина S фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ при комнатной температуре составляла $10\text{--}50 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ (рис. 2, б) и, в целом, росла при уменьшении содержания в образцах кислорода ($5+\delta$).

Перенос заряда в слоистых феррокупратах при температурах выше комнатной хорошо описывается в рамках модели поляронов малого радиуса (ПМП) [22, 24]. В этом случае зависимости $\sigma = f(T)$ и $S = f(T)$ описываются выражениями (1)

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right);$$

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{E_S}{kT} + B \right), \quad (1)$$

где $E_A = E_p + E_m$ и E_S представляют собой энергии активации электропроводности и термо-ЭДС, а величины $E_p = E_S$ и E_m соответствуют энергии возбуждения носителей заряда (ПМП) и энергии активации их переноса [26].

Как видно из рис. 3, а, б, зависимости $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ для фаз $\text{La}(\text{Ba}, \text{M})\text{CuFeO}_{5+\delta}$ линейны в широком интервале температур (при $T < 700 \text{ К}$, $\delta = \text{const}$), что подтверждает применимость модели ПМП для их электротранспортных свойств. Значения E_p и E_m для феррокупратов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ представлены в таблице и на рис. 1, в, г. Как видно из рис. 1, для фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ зависимости $E_p = f(x)$ и $E_m = f(x)$ подобны зависимостям $a_p = f(x)$ и $\delta = f(x)$ соответственно. Таким образом, из полученных результатов можно заключить, что величина энергии возбуждения ПМП в $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ уменьшается при увеличении степени перекрытия $\text{Cu}(\text{Fe}) 3d$ - и $\text{O}2p$ -орбиталей, а энергия активации переноса ПМП в $(\text{Cu}, \text{Fe})\text{O}_2$ -слоях этих фаз возрастает при уменьшении содержания слабо-связанного кислорода в слоях LaO_δ .

Последнее заключение не вполне согласуется с результатами работы [24], в которой было показано, что энергия активации электропереноса в $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ возрастает при уменьшении содержания в нем лабильного кислорода (δ). Устранить это разногласие можно, предположив, что величина энергии активации переноса ПМП в $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ зависит не только от величины кислородной нестехиометрии этих фаз, но и от степени упорядочения лабильного кислорода в LaO_δ -слоях их кристаллической структуры. Иными словами, экстремумы на зависимостях $E_m = f(x)$, $E_p = f(x)$ (рис. 1, в, г) для фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ обусловлены теми же причинами, что и на зависимостях $a_p = f(x)$, $\delta = f(x)$ (рис. 1, а, б), а именно – упорядочением катионов лантана и ЩЗЭ (и, как следствие этого, кислородных вакансий) в структуре данных фаз.

Для некоторых полупроводников p -типа термо-ЭДС и электропроводность связаны выражением

$$S = \text{const} - A \ln \sigma, \quad (2)$$

где $A = k/e$ [26, 27]. Как видно из рис. 4, зависимости $S = f(\ln \sigma)$ для феррокупратов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ линейны, однако величина коэффициента A для изученных образцов составляет всего $30\text{--}33 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$, что ниже теоретического значения ($A = 86,17 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$).

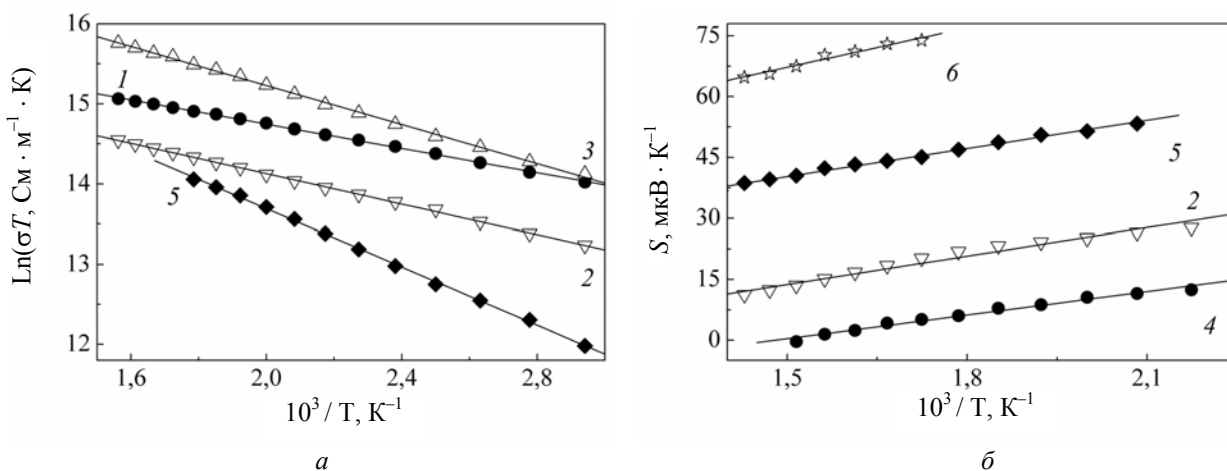


Рис. 3. Зависимости $\ln(\sigma T)$ (а) и термо-ЭДС S (б) от обратной температуры для фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$: $\text{Me} = \text{Ba}$ (1); $\text{Me} = \text{Sr}$, $x = 0,05$ (2); 0,25 (3); 0,45 (4); $\text{Me} = \text{Ca}$, $x = 0,50$ (5); $\text{Me} = \text{Mg}$, $x = 0,50$ (6)

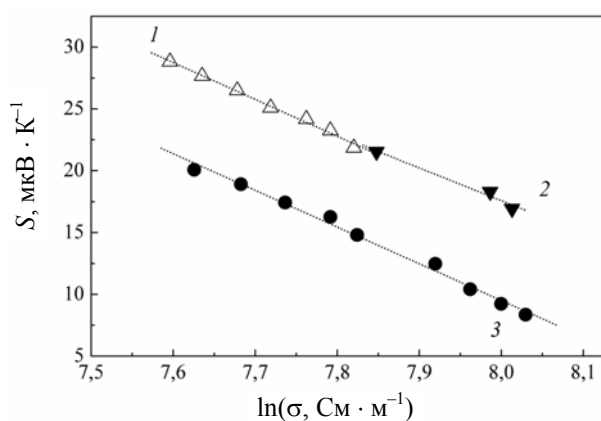


Рис. 4. Зависимости термо-ЭДС (S) от $\ln\sigma$ для феррокупратов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$: $x = 0,05$ (1), 0,125 (2), 0,375 (3)

Столь низкие значения коэффициента A в формуле (2) для слоистых феррокупратов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ не являются уникальными; так ранее для слоистых купратов $(\text{Nd}_{2/3}\text{Ce}_{1/3})_4(\text{Ba}_{2/3}\text{Nd}_{1/3})_4\text{Cu}_6\text{O}_{16+x}$ [27] и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [29–30] были получены значения $A = 43\text{--}44 \text{ мВ}\cdot\text{K}^{-1}$, что, с учетом погрешности эксперимента, близко к значениям A , найденным нами для фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$. Для объяснения полученных результатов авторы [27] предположили, что в купратах $(\text{Nd}_{2/3}\text{Ce}_{1/3})_4(\text{Ba}_{2/3}\text{Nd}_{1/3})_4\text{Cu}_6\text{O}_{16+x}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при высоких температурах носителями заряда являются биполяроны. Учитывая структурную близость слоистых купратов типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и феррокупратов, можно предположить, что и в последних электрический транспорт осуществляется путем термически активируемого переноса биполяронов.

Заключение. В работе керамическим методом синтезированы твердые растворы феррокупратов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$), изучены их кристаллическая структура и электрофизические

свойства. Найдено, что фазы $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ имеют кубическую структуру и являются полупроводниками p -типа; определены энергии активации процессов электропереноса в этих оксидах. На концентрационных зависимостях параметра перовскитной ячейки, индекса кислородной нестехиометрии и параметров электропереноса для фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ при $x = 0,25$ найдены аномалии, обусловленные упорядочением катионов La^{3+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} в их структуре с образованием нового химического соединения $\text{LaBa}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{CuFeO}_{5+\delta}$. На основании совместного анализа электропроводности и термо-ЭДС фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ сделано заключение о том, что носителями заряда в них являются биполяроны.

Литература

1. Фотиев, А. А. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников / А. А. Фотиев, Б. В. Слободин, В. А. Фотиев. — Екатеринбург: УрО РАН, 1994. — 469 с.
2. Нагаев, Э. Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением / Э. Л. Нагаев // Успехи физ. наук. — 1996. — Т. 166, № 8. — С. 833–858.
3. Венецев, Ю. Н. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю. Н. Венецев, Е. Д. Политова, С. А. Иванов. — М.: Химия, 1985. — 255 с.
4. Oxide Thermoelectrics / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. — Trivandrum: Research Signpost, 2002. — 255 p.
5. Моисеев, И. И. Катализ. Год 2000 / И. И. Моисеев // Кинетика и катализ. — 2001. — Т. 42, № 1. — С. 5–29.
6. Bogue, R. W. The role of materials in advanced sensor technology / R. W. Bogue // Sensor review. — 2002. — Vol. 22, № 4. — P. 289–299.
7. Кольцова, Т. Н. Влияние катионной нестехиометрии на свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /

Т. Н. Кольцова, Г. Д. Нипан // Журн. неорган. химии. – 1996. – Т. 41, № 12. – С. 1944–1947.

8. Effect of substitution of Mn^{3+} by Ni^{3+} and Co^{3+} on the charge ordered states of the rare earth manganates, $Ln_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ / P. V. Vanitha [et al.] // Solid State Commun. – 1999. – Vol. 109. – P. 135–140.

9. Diluted magnetic interactions in an oxygen-deficient perovskite cobaltite magnetoresistance in the series $SrCo_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0,5$) / A. Maignan [et al.] // J. Solid State Chem. – 2004. – Vol. 177. – P. 3693–3699.

10. Kim, H. J. Crystal structure, electrical and magnetic properties of perovskites $La_{0.5}Sr_{0.5-x}Ba_xCoO_3$ ($x = 0,0$ and $0,25$) / H. J. Kim, W. K. Choo, C. H. Lee // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – Vol. 21. – P. 1775–1778.

11. Tolerance factor rules for $Sr_{1-x-y}Ca_xBa_yMnO_3$ perovskites / B. Dabrowski [et al.] // J. Solid State Chem. – 2003. – Vol. 170. – P. 154–164.

12. Physical, microstructural and crystallographic properties of superconductive solid solutions $YBa_{2-y}Sr_yCu_3O_x$ / F. Hanic [et al.] // Electro- tech. Čas. – 1994. – Vol. 45, № 8/S. – P. 95–98.

13. Bhalla, G. L. Improved Corrosion Resistance of Sr Substituted $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ / G. L. Bhalla, S. Sharma, G. C. Trigunayat // Phys. Stat. sol. (a). – 1998. – Vol. 127, № 1. – P. 127–130.

14. Synthesis, thermogravimetric and ^{57}Fe Mössbauer studies of the oxygen deficient perovskite $REBaCuFeO_{5+x}$ series ($RE = Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm, Lu$) / M. Pissas [et al.] // Physica C. – 1992. – Vol. 192. – P. 35–40.

15. Interplay Between Cu and Fe Valences in $BaR(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_2O_{5+\delta}$ Double Perovskites with $R = Lu, Yb, Y, Eu, Sm, Nd$, and Pr / J. Linden [et al.] // J. Solid State Chem. – 2002. – Vol. 166. – P. 118–127.

16. The oxygen-deficient perovskite $Ba_{0.5}La_{0.5}Fe_{1-x}Cu_xO_{2,75-x/2+\delta}$ – A p -type semiconductor with high Cu (III) and Fe (IV) contents / L. Er-Rakho [et al.] // J. Solid State Chem. – 1987. – Vol. 48, № 4. – P. 377–382.

17. Structure and magnetic properties in the $La_{1-x}Eu_xBaCuFeO_{5+\delta}$ system / L. Er-Rakho [et al.] // Solid State Sci. – 2005. – Vol. 7. – P. 165–172.

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

19. Rentschler, T. Thermal reactivity of the Co-substituted perovskite-related phase $YBaFeCuO_{5+\delta}$ / T. Rentschler // Thermochim. Acta. – 1996. – Vol. 284. – P. 367–378.

20. Sensor Properties of Some Perovskite-Like Metal Oxides / A. Klyndziuk [et al.] // Chem. Sensors. – 2004. – Vol. 20, Suppl. B. – P. 854–855.

21. Клындюк, А. И. Свойства фаз $RBaCuFeO_{5+\delta}$ ($R = Y, La, Pr, Nd, Sm-Lu$) / А. И. Клындюк, Е. А. Чинова // Неорган. матер. – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 611–622.

22. Чинова, Е. А. Влияние катионного состава феррокупрата $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ на его свойства / Е. А. Чинова, А. И. Клындюк // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2007. – № 4. – С. 5–9.

23. Tripathi, A.K. Electrical transport in rare-earth orthochromites / A. K. Tripathi, H. B. Lal // Mater. Res. Bull. – 1980. – Vol. 15, № 2. – P. 233–242.

24. Клындюк, А. И. Влияние кислородной нестехиометрии на тепло- и электрофизические свойства слоистых феррокупратов $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ ($Ln = La, Pr; 0 \leq \delta \leq 0,48$) // Физ. тв. тела. – 2008. – Т. 50. – С. 589–593.

25. Сирота, Н. Н. Физико-химическая природа фаз переменного состава / Н. Н. Сирота. – Минск: Навука і тэхніка, 1970. – 244 с.

26. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – 368 с.

27. Электропроводность и термоэдс $(Nd_{2/3}Ce_{1/3})_4(Ba_{2/3}Nd_{1/3})_4Cu_6O_{16+z}$ при высоких температурах / М. В. Патракеев [и др.] // Физ. тв. тела. – 1996. – Т. 38, № 9. – С. 2650–2655.

28. Transport properties and defect structure of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / I. A. Leonidov [et al.] // Physica C. – 1989. – Vol. 158. – P. 287–292.

29. Su, M.-Y. Jonker “Pear” Analysis of Oxide Superconductors // M.-Y. Su, Ch. E. Elsbend, Th. O. Mason // J. Amer. Ceram. Soc. – 1990. – Vol. 73, № 2. – P. 415–419.

Поступила 31.03.2010

УДК 544.02+537.622.4+537.31+535.33

Д. Д. Польшко, аспирант (БГТУ); Л. А. Башкиров, профессор (БГТУ); Т. А. Бутько, доцент (БГТУ); Г. С. Петров, доцент (БГТУ); С. В. Труханов, ст. науч. сотрудник (Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению); Л. С. Лобановский, ст. науч. сотрудник (Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ИК-СПЕКТРЫ ФЕРРИТОВ СИСТЕМЫ $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

В статье представлены результаты исследования кристаллической структуры ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$). Твердые растворы были получены керамическим методом и идентифицированы рентгенографически и ИК-спектроскопически. Были изучены электрические и магнитные свойства этих образцов, рассчитаны энергии активации электропроводности. Полученные результаты могут быть использованы для приготовления новых магнитных материалов.

This paper gives the results of investigation of crystal structure ferrites $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$). The solid solutions were prepared by ceramic method and examined by X-ray analysis and IR-spectroscopy. Electrical conductivity and magnetic properties of these samples were studied. Energy of activation of electrical conduction was calculated. The obtained results can be used for the preparation of the new magnetic materials.

Введение. До настоящего времени улучшение магнитных свойств постоянных магнитов из ферритов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ достигалось за счет модификации технологии их изготовления, что позволило поднять энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ постоянных керамических магнитов до величины 35 кДж/м^3 , но эта величина значительно меньше теоретически возможной [1]. Очевидно, дальнейший прогресс в улучшении качества постоянных магнитов из феррита стронция можно ожидать не только за счет модификации технологии их получения (это направление почти исчерпано), но также и за счет целенаправленного, научно обоснованного изменения состава твердых растворов на основе ферритов бария и стронция со структурой магнетоплюмбита.

В работе [2] впервые приведены результаты исследования магнитных свойств твердых растворов на основе феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, в котором часть ионов Sr^{2+} замещена ионами La^{3+} и для сохранения условия электронейтральности эквивалентное количество Fe^{3+} замещено ионами Zn^{2+} . Было показано, что постоянный анизотропный магнит, изготовленный из твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{19}$, имеет величину энергетического произведения $(BH)_{\max} = 41 \text{ кДж/м}^3$. В работе [3] установлено, что в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ частичное замещение ионов стронция Sr^{2+} ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} до $x = 0,2$ приводит к увеличению поля анизотропии и, следовательно, росту коэрцитивной силы, в значительной степени определяющей энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ постоянных магнитов. В настоящее время во Франции уже освоено производство постоянных магнитов из феррита $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$ с энергетическим произведением $(BH)_{\max} = 38,4 \text{ кДж/м}^3$. Ввиду различия размеров ионов Sr^{2+} ($r_{\text{и}} = 1,20 \text{ \AA}$) и Ca^{2+}

($r_{\text{и}} = 1,04 \text{ \AA}$) [4] частичное замещение ионов Sr^{2+} в $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ионами Ca^{2+} приводит к локальным напряжениям и, как следствие, росту коэрцитивной силы. В связи с этим можно ожидать, что введение кальция в твердые растворы ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ приведет к повышению коэрцитивной силы и величины $(BH)_{\max}$. В работе [5] установлено, что образцы ферритов системы $(\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при x от 0 до 0,2 были неоднородными и, наряду с фазой магнетоплюмбита, содержали $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что приводило к уменьшению намагниченности.

В настоящей работе проведен синтез образцов ферритов системы $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, в которой по сравнению с работой [5] уменьшена степень замещения ионов Sr^{2+} ионами Ca^{2+} в $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с 25% до 15% и исследованы кристаллическая структура, магнитные свойства, электропроводность и ИК-спектры этих образцов.

Методика эксперимента. Синтез образцов ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$) проводили твердофазным методом из оксидов лантана (La_2O_3), железа (Fe_2O_3), кобальта (Co_3O_4), карбонатов стронция, кальция. Перемешивание и помол исходных соединений, взятых в необходимом молярном соотношении, проводили в планетарной мельнице «Pulverizette 6» фирмы Frisch с добавлением этанола. Полученную шихту (с добавлением этанола для улучшения прессуемости) прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 19 мм и высотой 5–7 мм, которые затем сушили на воздухе при 373 К и обжигали на подложках из оксида алюминия при температуре 1473 К на воздухе в течение 8 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, мололи, прессовали и подвергали повторному обжигу при 1473 К в течение 8 ч.

Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов получены на дифрактометре Bruker D8 (излучение $\text{CuK}\alpha$) при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки (a и c) гексагональной структуры магнито-плюмбита были рассчитаны с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда (программа FullProf).

Электропроводность образцов измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 293–1100 К четырехзондовым методом с помощью вольтметров В7-53 и В7-58/1. Для измерения электропроводности использовали бруски размером $8 \times 4 \times 2$ мм, на поверхности которых формировали серебряные электроды путем вжигания серебряной пасты (суспензия мелкодисперсного серебра в изоамилацетате) при температуре 1070 К в течение 15 мин. Нагрев осуществляли в печи сопротивления, измерения проводили в динамическом режиме со средней скоростью нагрева и охлаждения 3 К/мин.

Намагниченность насыщения образцов была измерена вибрационным методом в Институте физики твердого тела и полупроводников «Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению» на универсальной высокопольной измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 41S) в интервале температур 6–300 К в магнитных полях до 14 Т.

Инфракрасные спектры синтезированных образцов в интервале частот $300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ записывались в таблетированных смесях с KBr (х.ч.) на приборе Thermo Nicolet.

Результаты и их обсуждение. Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) показал, что все полученные образцы ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ были однофазными и имели кристаллическую структуру магнито-плюмбита, что хорошо согласуется с литературными данными для ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ [6].

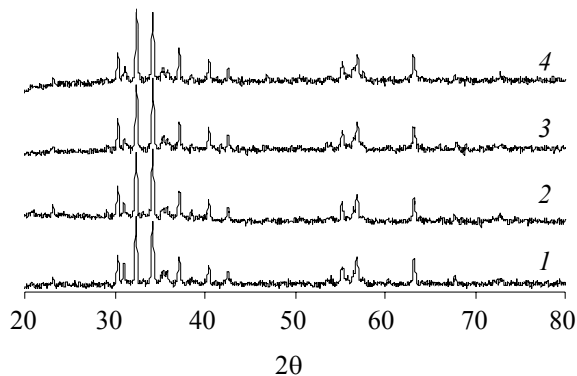


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$: $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3) 0,3 (4)

Установлено, что параметр a гексагональной кристаллической решетки ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при увеличении степени замещения x до 0,3 линейно увеличивается по уравнению $a(\text{Å}) = 5,8845 + 0,0084x$ (рис. 2, кривая 1). При этом параметр кристаллической структуры c и объем элементарной ячейки V линейно уменьшаются по уравнениям: $c(\text{Å}) = 23,083 - 0,340x$ (рис. 2, кривая 2) и $V(\text{Å}^3) = 692,21 - 8,23x$, а рентгеноструктурная плотность при увеличении степени замещения x линейно увеличивается в соответствии с уравнением $\rho_{\text{рент}} (\text{г/см}^3) = 5,060 + 0,357x$ (рис. 3, кривая 1).

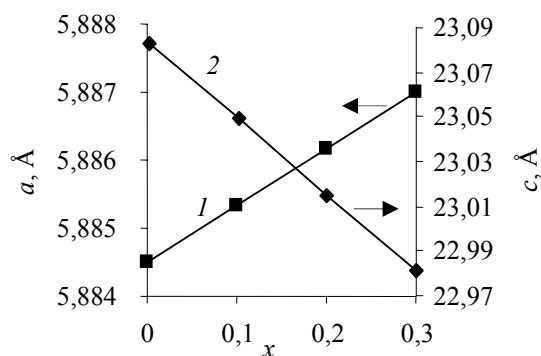


Рис. 2. Зависимость параметров гексагональной кристаллической решетки a (1), c (2) ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения x

По массе и объему образцов в форме параллелепипеда рассчитаны кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$ (рис. 3, кривая 2) и относительная плотность $\rho_{\text{отн}}$ (табл. 1). Установлено, что относительная плотность образцов при $x = 0$; 0,1 практически одинакова (97,6 и 97,7%). При дальнейшем увеличении степени замещения до $x = 0,3$ относительная плотность уменьшается до 92,4%.

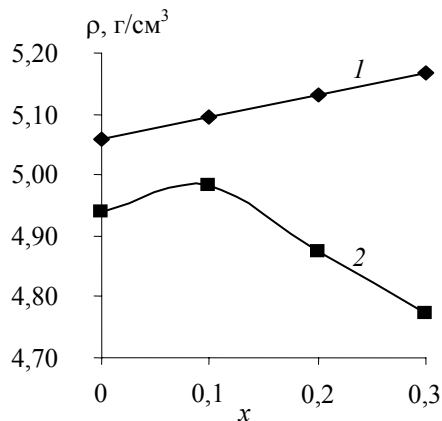


Рис. 3. Зависимость рентгеноструктурной (1) и кажущейся плотности (2) ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения x

Таблица 1

Кажущаяся $\rho_{\text{каж}}$, рентгеноструктурная $\rho_{\text{рент}}$ и относительная плотность $\rho_{\text{отн}}$ ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

x	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{рент}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{отн}} = \rho_{\text{каж}} / \rho_{\text{рент}} \cdot 100\%$
0	4,940	5,060	97,63
0,1	4,981	5,096	97,74
0,2	4,874	5,131	94,99
0,3	4,772	5,167	92,35

Измерения удельной намагниченности (σ), проведенные при температурах 6 и 300 К в магнитных полях до 14 Т, показывают, что намагниченность насыщения для ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ достигается в поле около 3 Т (30 кЭ). По полученным при температуре 6 и 300 К петлям гистерезиса определена удельная намагниченность насыщения σ_s и коэрцитивная сила σH_c (табл. 2) по формуле (1):

$$n_s = \frac{\sigma_s M}{5585}, \quad (1)$$

где n_s – намагниченность насыщения, выраженная в магнетонах Бора μ_B на одну формульную единицу соответствующего феррита;

M – молярная масса соответствующих ферритов системы $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$;
 $5585 = N_A \mu_B$.

Зависимости намагниченности насыщения n_s ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при температурах 6 и 300 К от степени замещения x (рис. 4) показывают, что увеличение степени замещения x до 0,2 приводит к постепенному увеличению намагниченности насыщения n_s .

В соответствии с двухподрешеточной моделью Гортера [6] намагниченность насыщения феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при 0 К теоретически равна $20 \mu_B$ и определяется разницей магнитных моментов двух антиферромагнитно ориентированных подрешеток B и A , в которых расположены 8 и 4 ионов Fe^{3+} соответственно.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что намагниченность насыщения n_s феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при температуре 6 К в поле 3 Т равна $19,89 \mu_B$ и незначительно отличается от теоретического значения, равного $20 \mu_B$.

Замещение 10% ($x = 0,1$) ионов щелочноземельных элементов в феррите $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ионами La^{3+} и эквивалентного количества ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} приводит к увеличению намагниченности насыщения n_s до $20,01 \mu_B$. Такое возрастание намагниченности указывает на то, что ионы Co^{2+} , магнитный момент которых в высокоспиновом состоянии равен $3 \mu_B$, преимущественно расположены в A -подрешетке, и поэтому уменьшается магнитный момент этой подрешетки, направленный антифер-

ромагнитно магнитному моменту B -подрешетки. Согласно этой модели, если ионы Co^{2+} полностью расположены в A -подрешетке, то намагниченность насыщения n_s при 0 К феррита $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{19}$ определяется выражением $n_s = (8 \cdot 5) - (3,9 \cdot 5 + 0,1 \cdot 3) = 20,20 \mu_B$, которое показывает, что теоретическая намагниченность n_s этого феррита на $0,20 \mu_B$ больше, чем базового феррита $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

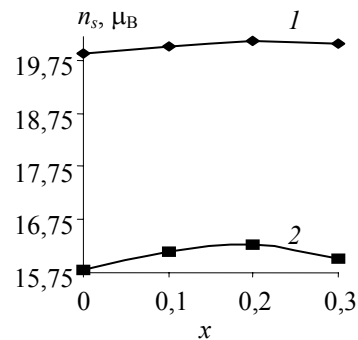


Рис. 4. Зависимость намагниченности насыщения n_s ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения x при температурах 6 (1) и 300 К (2)

Аналогичный расчет, проведенный для феррита при $x = 0,2$, дает увеличение n_s на $0,4 \mu_B$. Однако данные, приведенные в табл. 2, показывают, что экспериментально полученные в работе значения намагниченности насыщения n_s для ферритов при $x = 0,1; 0,2$ на $0,12$ и $0,23 \mu_B$ соответственно больше, чем для феррита при $x = 0$. Если предположить, что ионы Co^{2+} равномерно распределены в B - и A -подрешетках твердых растворов ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, то величина n_s не должна измениться, оставаясь равной $20 \mu_B$. Если предположить, что 20% ионов Co^{2+} располагаются в B -подрешетке, а остальные – в A -подрешетке, то намагниченность насыщения n_s при 0 К для ферритов системы $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ выражается формулой (2):

$$\begin{aligned} & B\text{-подрешетка} \\ n_s = & [(8 - 0,2x) \cdot 5 + 0,2x \cdot 3] - \\ & \text{Fe}^{3+} \quad \text{Co}^{2+} \\ & A\text{-подрешетка} \\ & - [(4 - 0,8x) \cdot 5 + 0,8x \cdot 3]. \end{aligned} \quad (2)$$

Таблица 2

Удельная намагниченность насыщения σ_s , намагниченность насыщения одной формульной единицы n_s , коэрцитивная сила σH_c образцов ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при температурах 6 и 300 К

x	$T = 6 \text{ К}$			$T = 300 \text{ К}$		
	$\sigma_s, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$	n_s, μ_B	$\sigma H_c, \text{Э}$	$\sigma_s, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$	n_s, μ_B	$\sigma H_c, \text{Э}$
0	105,33	19,89	2510	83,72	15,81	3810
0,1	105,35	20,01	3140	85,03	16,15	4040
0,2	105,32	20,12	3310	85,22	16,28	4210
0,3	104,46	20,07	2910	83,33	16,21	4010

Рассчитанные значения намагниченности n_s , полученные по формуле (2) для ферритов при $x = 0,1; 0,2$, показывают, что намагниченность n_s при 0 К теоретически на 0,12 и 0,24 μ_B соответственно больше, чем для феррита $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0$), и эти величины совпадают с экспериментально полученными значениями. При температуре 300 К величина намагниченности n_s при увеличении степени замещения x до 0,2 постепенно увеличивается от 15,81 μ_B для $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ до 16,28 μ_B , и дальнейшее увеличение x до 0,3 приводит к уменьшению n_s до значения 16,01 μ_B (рис. 4, кривая 2).

Среди исследованных образцов ферритов системы $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ наибольшую величину коэрцитивной силы σH_c имеет феррит при $x = 0,2$ (рис. 5), и при температуре 300 К она равна 4210 Э (табл. 2), что на 10,5% больше, чем для феррита $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

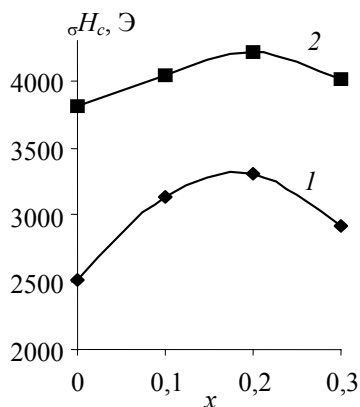


Рис. 5. Зависимость коэрцитивной силы σH_c ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения x при температурах 6 (1) и 300 К (2)

Зависимость удельной электропроводности σ от температуры для всех исследованных ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ является полупроводниковой, и при увеличении степени замещения x ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} величина удельной электропроводности постепенно возрастает (рис. 6, а). Температурная зависимость удельной электропроводности σ , построенная в координатах $\ln(\sigma) - 1/T$ (рис. 6, б), для исследованных ферритов имеет излом при температурах 510–550 К.

Энергия активации электропроводности, рассчитанная по линейным участкам зависимости $\ln(\sigma)$ от $1/T$, в области температур выше температуры излома T_A (E_2) на 0,13–0,09 эВ больше энергии активации при более низких температурах (E_1) (табл. 3). Установлено, что температура излома T_A , энергия активации электропроводности при температурах ниже (E_1) и выше (E_2) температуры T_A постепенно уменьшаются при увеличении степени замещения x : от 550 К ($x = 0$) до 510 К ($x = 0,3$) – для T_A , от 0,35 и 0,48 эВ ($x = 0$) до 0,28 и 0,37 эВ ($x = 0,3$). Увеличение степени замещения x до 0,2 не приводит к изменению разности $\Delta E = E_2 - E_1$, которая при $x = 0; 0,1; 0,2$ остается равной 0,13 эВ (табл. 3).

Сравнение ИК-спектров всех образцов системы $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$) (рис. 7) показывает, что в исследуемом интервале волновых чисел 300–750 см^{-1} они схожи между собой. Частичное гетеровалентное замещение ионов щелочноземельных элементов Sr^{2+} , Ca^{2+} ионами La^{3+} и эквивалентного количества ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} в ферритах $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ не приводит к существенному изменению частот и интенсивностей спектральных полос поглощения. В ИК-спектрах исследуемых образцов необходимо отметить полосы поглощения, частоты и интенсивность которых изменяются. Это относится только к полосам поглощения 398, 308, 290 см^{-1} . Частота 398 см^{-1} деформационных колебаний феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0$) незначительно смещается до 408 см^{-1} ($x = 0,3$). Интенсивность этой полосы существенно уменьшается, и при $x = 0,3$ полоса становится слабо выраженной. Частоты полос поглощения 308 и 290 см^{-1} при увеличении величины x практически не изменяются. Однако уменьшается их интенсивность, и полоса поглощения 308 см^{-1} при степени замещения $x = 0,3$ становится слабо выраженной, а полоса поглощения 290 см^{-1} при степени замещения $x = 0,3$ не наблюдается. Частоты полос поглощения при 554, 448, 362, 336 см^{-1} , которые соответствуют полосам поглощения валентных и деформационных колебаний феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, и их интенсивности не изменяются при увеличении степени замещения x от 0 до 0,3.

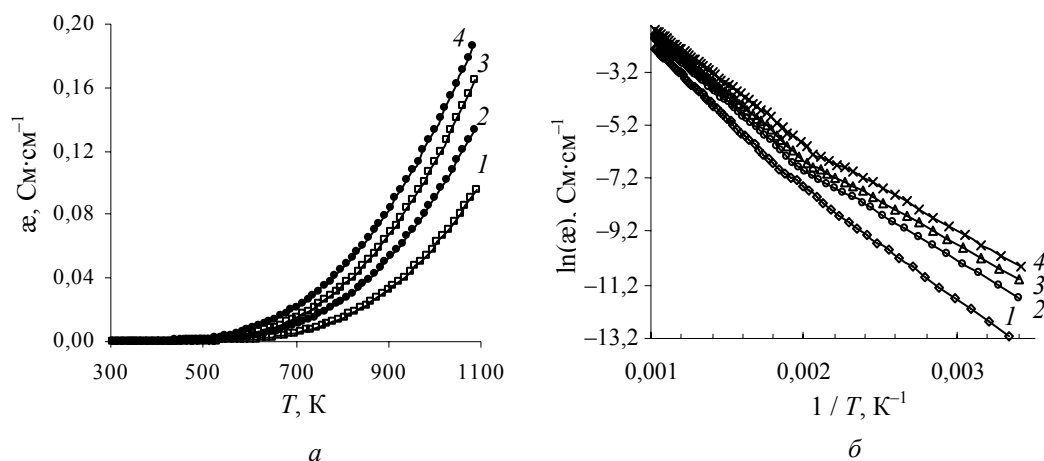


Рис. 6. Зависимость удельной электропроводности σ ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$) от температуры T (K) (a) и $\ln(\sigma)$ от T^{-1} (б) ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$: $x = 0$ (1); $x = 0,1$ (2); $x = 0,2$ (3); $x = 0,3$ (4)

Таблица 3

Температура излома T_A , энергия активации электропроводности ниже (E_1) и выше (E_2) температуры T_A , ΔE ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$)

x	T_A , K	E_1 , эВ	E_2 , эВ	$\Delta E = E_2 - E_1$, эВ
0	550	0,35	0,48	0,13
0,1	540	0,30	0,43	0,13
0,2	528	0,28	0,41	0,13
0,3	510	0,28	0,37	0,09

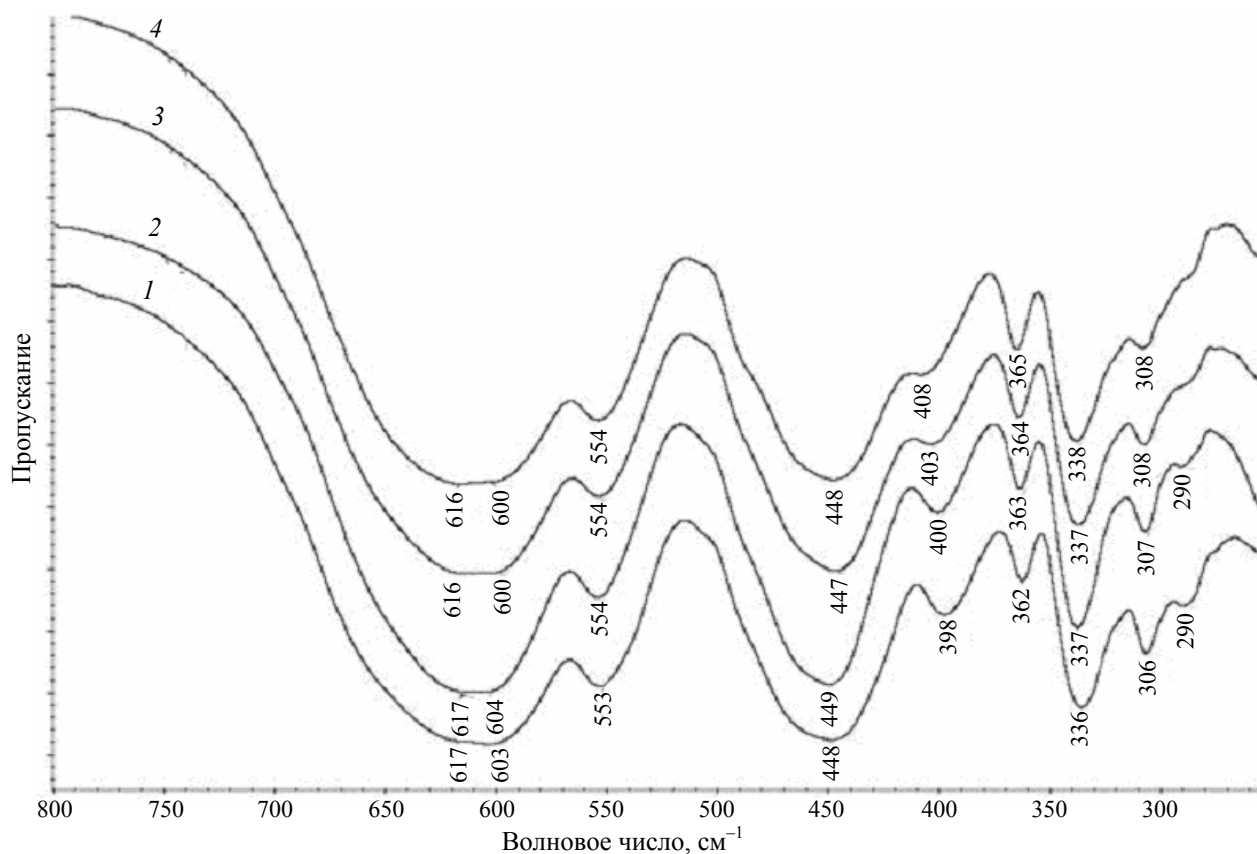


Рис. 7. ИК-спектры твердых растворов ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$: $x = 0$ (1); $x = 0,1$ (2); $x = 0,2$ (3); $x = 0,3$ (4)

Заключение. В работе керамическим методом впервые получены образцы твердых растворов стронций-кальциевых ферритов системы $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$). Все образцы были однофазными и имели кристаллическую структуру магнетоплюмбита. Параметры a , c , объем элементарной ячейки V , рентгеноструктурная плотность $\rho_{\text{рент}}$ твердых растворов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при увеличении степени замещения x изменяются по уравнениям: $a = 5,8845 + 0,0084x \text{ \AA}$; $c = 23,083 - 0,340x \text{ \AA}$; $V = 692,21 - 8,23x \text{ \AA}^3$.

Показано, что зависимость удельной электропроводности α от температуры для всех исследованных ферритов является полупроводниковой и при увеличении степени замещения x ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} величина удельной электропроводности постепенно повышается. Установлено, что энергия активации электропроводности, рассчитанная по линейным участкам зависимости $\ln(\alpha)$ от $1/T$, в области температур выше температуры излома на 0,13–0,09 эВ больше энергии активации при более низких температурах.

При температуре 300 К величины намагниченности насыщения n_s и коэрцитивной силы σH_c феррита $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при $x = 0,2$ на 3,0 и 10,5% соответственно больше, чем для феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, что указывает на перспективность этого материала для приготовления постоянных магнитов с высоким значением энергетического произведения $(BH)_{\text{max}}$.

Литература

1. Технология производства материалов магнито-электроники / Л. М. Летюк [и др.]; под общ. ред Л. М. Летюка. – М.: Металлургия, 1994. – 416 с.
2. High Energy Ferrite Magnets / Н. Taguchi [et al.] // 7th International Conference on Ferrites, Bordeaux, 3–6 september 1996 / Bordeaux Convention Center France. – Bordeaux, 1996. – P. 3–4.
3. Yamamoto, H. Magnetic properties of anisotropic sintered magnets using Sr – La – Co system powders by mechanical compounding method / H. Yamamoto, G. Obara // J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2000. – Vol. 47. – P. 796–800.
4. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М.: Высш. шк., 1976. – 391 с.
5. Башкиров, Л. А. Параметры кристаллической решетки, магнитные и электрические свойства ферритов со структурой магнетоплюмбита / Л. А. Башкиров [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 90–94.
6. Гортер, Е. В. Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферритмагнитных окислов / Е. В. Гортер // Успехи физ. наук. – 1955. – Т. 57, № 2. – С. 273–346.

Поступила 31.03.2010

УДК 54-31+536.413+537.32

А. И. Клындюк, доцент (БГТУ); Н. С. Красуцкая, аспирант (БГТУ); Е. М. Дятлова, доцент (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ Na_xCoO_2

Синтезированы керамические образцы слоистого кобальтата натрия (Na_xCoO_2) с различной термической предысторией. Найдено, что увеличение температуры спекания приводит к уменьшению содержания натрия в образцах и к увеличению их кажущейся плотности. Значения кажущейся плотности и микротвердости керамики уменьшаются, а величина коэффициента линейного термического расширения и термо-ЭДС кобальтитов Na_xCoO_2 увеличивается при возрастании содержания в них натрия. Полученные образцы частично текстурированы, что подтверждается данными электронной микроскопии и результатами измерения микротвердости образцов.

The ceramic samples of the layered sodium cobaltate (Na_xCoO_2) with different thermal prehistory had been prepared. It was found that increasing of the sintering temperature lead to the decreasing of the sodium content in the samples and increasing of their apparent density and micro-hardness values. The apparent density and micro-hardness of the ceramic samples studied decreased but the thermo-EMF and linear thermal expansion coefficients increased at increasing of the sodium content in the samples. The obtained samples had been partially oriented that had been proved by the results of electron microscopy and micro-hardness measurements.

Введение. Слоистый кобальтит натрия Na_xCoO_2 представляет интерес как материал для термоэлектрических устройств различного назначения, причем термоэлектрические (и иные) свойства этого оксида сильно зависят от содержания натрия в его структуре. Так, кобальтит $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($0,25 < x < 0,33$) является сверхпроводником при температурах ниже 4 К [1], тогда как при $x > 0,5$ оксиды Na_xCoO_2 демонстрируют высокие значения термо-ЭДС при температурах выше комнатной [2, 3] и являются перспективными термоэлектриками при этих температурах. Для получения качественной плотной керамики на основе Na_xCoO_2 ее спекают при высоких температурах. При этом необходимо учитывать, что ввиду высокой летучести Na_2O состав спеченной керамики может значительно отличаться от состава исходной шихты. В литературе имеются данные о влиянии температуры спекания на состав и свойства керамики номинального состава NaCo_2O_4 [4].

В данной работе изучено влияние температуры спекания на состав и свойства керамики номинального состава Na_xCoO_2 ($0,6 \leq x \leq 1,2$). Поскольку в процессе термообработки в окружающую среду сублимирует около 20% Na_2O , входящего в состав слоистого кобальтата [5], ожидалось, что содержание натрия в конечном продукте будет варьироваться в пределах $0,5 < x < 1,0$, т. е. эти составы будут представлять практический интерес как эффективные оксидные термоэлектрики [2, 3].

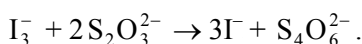
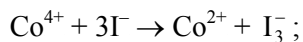
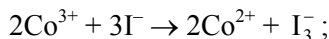
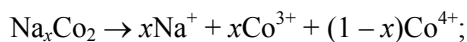
Методика эксперимента. Шихту номинального состава Na_xCoO_2 ($x = 0,60; 0,72; 0,84; 0,90$ и $1,20$) получали из Na_2CO_3 (ч.д.а.) и Co_3O_4 (ч.д.а.), которые смешивали в стехиометрических соотношениях при помощи мельни-

цы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (Германия) (материал тиглей и мелющих шаров – ZrO_2), после чего прессовали в таблетки под давлением 0,26 МПа и отжигали на воздухе в течение 12 ч при 1133 К. Отожженные на воздухе образцы измельчали в агатовой ступке, после чего повторно перемалывали на мельнице Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (Германия) и прессовали в бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм, которые затем спекали на воздухе в течение 12 ч при температурах 1143, 1173, 1203, 1233 и 1263 К. Спеченные образцы шлифовали и обтачивали до придания им формы прямоугольных параллелепипедов.

Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия), CuK_α -излучение). Микроструктуру спеченной керамики исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{экл}}$) рассчитывали по их массе и геометрическим размерам. Микротвердость керамики (H) находили в направлении параллельно ($H_{\parallel}$) и перпендикулярно ($H_{\perp}$) направлению прессования. Термо-ЭДС и относительное удлинение керамики Na_xCoO_2 определяли в направлении, перпендикулярном оси прессования, на воздухе в интервале температур 300–1100 К в динамическом режиме со скоростью нагрева – охлаждения 3–5 К/мин. Перед измерениями термо-ЭДС на торцах образцов формировали Ag-контакты путем вжигания серебряной пасты при 1073 К в течение 15 мин. При определении коэффициента термо-ЭДС (S) градиент температур между горячим и холодным концами образца поддерживали на уровне 20–25 К.

Среднюю степень окисления катионов кобальта в образцах определяли иодометрически, растворяя навеску Na_xCoO_2 в HCl в присутствии KI в инертной атмосфере и титруя выделившийся иод раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Согласно результатам [6], кислородная подрешетка кобальтитов Na_xCoO_2 бездефектна (кислородные вакансии, как и междоузельные ионы кислорода, в ней отсутствуют), вследствие чего формальная степень окисления кобальта в этих оксидах определяется только содержанием в них натрия x ($\text{Na}_x^{+1}\text{Co}_{1-x}^{+4}\text{Co}_x^{+3}\text{O}_2^{-2}$), которое находили на основании результатов иодометрического титрования по формуле

$$x = \frac{3m - 90,932CV}{22,98977CV + 2m},$$

где m – масса навески кобальтита натрия Na_xCoO_2 , г; C и V – концентрация, моль/л, и объем, л, раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование I_2 , образовавшегося при окислении ионов I^- катионами Co^{3+} и Co^{4+} .

Результаты и их обсуждение. После заключительной стадии синтеза все образцы были однофазными, в пределах точности РФА, а их структура соответствовала структуре слоистого кобальтита натрия Na_xCoO_2 . Кристаллиты имели форму чешуек размером 1–10 мкм, которые, как видно из рис. 1, широкой стороной были ориентированы преимущественно перпендикулярно оси прессования. Согласно результатам энергодисперсионного анализа, образец $\text{Na}_{0,90}\text{CoO}_2$, спеченный при 1203 К, не содержал никаких примесей, а его состав соответствовал ожидаемому $x = 0,73$.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, значения кажущейся плотности керамики возрастают при уменьшении содержания натрия в образцах; увеличение температуры спекания приводит к ожидаемому увеличению

плотности керамики вследствие как уменьшения ее пористости, так и частичной сублимации Na_2O из образцов.



Рис. 1. Электронная микрофотография поверхности образца $\text{Na}_{0,90}\text{CoO}_2$, спеченного при 1203 К

Как видно из табл. 2, микротвердость керамики увеличивается при уменьшении содержания натрия в образцах и с ростом $T_{\text{спек}}$; кроме того, микротвердость образцов, определенная в направлении оси прессования ($H_{\parallel}$), в целом, выше, чем в направлении, перпендикулярном оси прессования ($H_{\perp}$): $H_{\parallel} / H_{\perp} > 1$, что свидетельствует о преимущественном ориентировании кристаллитов в направлении, перпендикулярном оси прессования. Таким образом, результаты исследования микротвердости образцов согласуются с данными электронной микроскопии и указывают на частичное текстурирование образцов, полученных в настоящей работе. Значения кажущейся плотности синтезированной нами керамики номинального состава $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ хорошо согласуются с результатами работы [4], а микротвердость синтезированных нами образцов значительно выше, что может быть связано с различиями в методиках синтеза (разные условия помола образцов).

На температурных зависимостях относительного удлинения исследованных образцов не было обнаружено никаких аномалий, что свидетельствует об отсутствии структурных фазовых превращений в слоистых кобальтитах Na_xCoO_2 в исследованном интервале температур, а значения коэффициента линейного термического расширения керамики уменьшались при уменьшении содержания натрия в образцах (табл. 3).

Таблица 1

Значения кажущейся плотности ($\rho_{\text{ксп}}$, г/см³) керамических образцов номинального состава Na_xCoO_2 , спеченных при различных температурах ($T_{\text{спек}}$, К)

x	$T_{\text{спек}}$, К				
	1143	1173	1203	1233	1263
1,20	$2,87 \pm 0,03$	$3,04 \pm 0,35$	$3,38 \pm 0,04$	$3,66 \pm 0,06$	$3,65 \pm 0,07$
0,90	$2,56 \pm 0,02$	$3,44 \pm 0,08$	$3,59 \pm 0,13$	$3,63 \pm 0,08$	$3,92 \pm 0,27$
0,84	$2,94 \pm 0,06$	$3,45 \pm 0,04$	$3,51 \pm 0,06$	$3,66 \pm 0,22$	$4,20 \pm 0,10$
0,72	$2,98 \pm 0,17$	$3,35 \pm 0,25$	$3,56 \pm 0,05$	$3,75 \pm 0,02$	$4,12 \pm 0,04$
0,60	$3,15 \pm 0,07$	$3,45 \pm 0,03$	$3,65 \pm 0,07$	$3,90 \pm 0,03$	$4,18 \pm 0,03$

Таблица 2

Микротвердость (H , ГПа) керамики номинального состава Na_xCoO_2 , спеченной при различных температурах, в направлениях параллельном ($H_{\parallel}$) и перпендикулярном ($H_{\perp}$) оси прессования

x	$H_{\parallel}$	$H_{\perp}$
$T_{\text{спек}} = 1173 \text{ К}$		
1,20	$0,83 \pm 0,08$	$0,79 \pm 0,05$
0,90	$0,87 \pm 0,08$	$1,10 \pm 0,07$
0,84	$1,01 \pm 0,03$	$0,92 \pm 0,09$
0,72	$1,12 \pm 0,06$	$1,07 \pm 0,01$
0,60	$1,01 \pm 0,05$	$0,89 \pm 0,02$
$T_{\text{спек}} = 1203 \text{ К}$		
1,20	$0,85 \pm 0,07$	$0,84 \pm 0,01$
0,90	$0,98 \pm 0,04$	$1,08 \pm 0,01$
0,84	$1,06 \pm 0,10$	$1,11 \pm 0,02$
0,72	$1,15 \pm 0,06$	$0,96 \pm 0,02$
0,60	$1,21 \pm 0,01$	$1,08 \pm 0,03$

Таблица 3

Значения коэффициента линейного термического расширения (КЛТР, α , К^{-1}) керамики номинального состава Na_xCoO_2 ($T_{\text{спек}} = 1203 \text{ К}$)

x	$10^6 \cdot \alpha$
1,20	$13,4 \pm 0,7$
0,84	$13,7 \pm 0,7$
0,72	$12,3 \pm 0,6$
0,60	$12,1 \pm 0,6$

Значения коэффициента термо-ЭДС (S) всех исследованных образцов во всем интервале температур были положительными, из чего следует, что основными носителями заряда в этих оксидах являются «дырки», т. е. эти соединения являются проводниками p -типа. Величина S слоистых кобальтитов натрия возрастала при увеличении температуры и содержания натрия в образцах (рис. 2). Наиболее сильное увеличение термо-ЭДС наблюдалось в области ожидаемых составов $x = 0,50$ – $0,75$ и было сильнее выражено при повышенных температурах (рис. 2, б).

Термо-ЭДС кобальтитов Na_xCoO_2 уменьшалась ($\text{Na}_{1,2}\text{CoO}_2$ – возрастала) при увеличении температуры спекания от 1143 до 1203 К (рис. 3), что можно объяснить различиями в реальном составе образцов за счет частичной сублимации Na_2O из них в окружающую среду (потери возрастают с ростом $T_{\text{спек}}$). При дальнейшем увеличении $T_{\text{спек}}$ значения S исследованной керамики оставались практически неизменными, что можно объяснить, предположив, что сублимация Na_2O из слоистого кобальтита натрия при $T_{\text{спек}} > 1203 \text{ К}$

протекает приблизительно с одинаковой интенсивностью. Это предположение хорошо согласуется с результатами работы [4], в которой было установлено, что содержание натрия в керамике исходного состава NaCo_2O_4 , отожженной на воздухе при температурах 1193–1253 К, остается практически на одном и том же уровне.

Как видно из данных, приведенных на рис. 4, содержание натрия в спеченных образцах Na_xCoO_2 уменьшается при увеличении температуры спекания керамики, при этом зависимость $x = f(T_{\text{спек}})$ нелинейна – наиболее сильно содержание x уменьшается при $T_{\text{спек}} < 1233 \text{ К}$, при дальнейшем возрастании $T_{\text{спек}}$ содержание натрия в Na_xCoO_2 изменяется незначительно или остается практически постоянным, что хорошо согласуется с литературными данными [3–5]. Результаты иодометрического титрования согласуются с данными энергодисперсионного анализа и позволяют сделать заключение о том, что состав керамики на основе слоистого Na_xCoO_2 соответствует ожидаемому, иначе говоря, в ходе спекания при температурах 1173–1233 К потери Na_2O составляют около 20%, что согласуется с выводами работ [3, 4].

Сопоставление результатов химического анализа образцов с данными денситометрии и результатами измерения микротвердости и термо-ЭДС позволяет сделать вывод о том, что температура спекания на свойства керамики Na_xCoO_2 оказывает двойное влияние: с одной стороны, повышение $T_{\text{спек}}$ приводит к образованию более плотной керамики, пригодной к практическому использованию в термо-электрических устройствах различного назначения, а с другой стороны, сублимация Na_2O из образцов при высоких температурах ведет к изменению их состава, что необходимо учитывать при разработке технологии получения керамики Na_xCoO_2 заданного состава.

На основании полученных результатов можно сделать заключение о том, что оптимальная температура спекания керамики на основе слоистого кобальтита натрия лежит в диапазоне 1173–1233 К: если спекание проводить при меньших температурах, то образуются неплотные, рыхловатые образцы, характеризующиеся низкой механической прочностью и химической стойкостью; если температура спекания превышает 1233 К, то вследствие интенсификации взаимодействия спекаемого материала с материалом тигля (подложки) теряется большая часть исходной шихты, что будет приводить к значительному повышению себестоимости образующейся керамики.

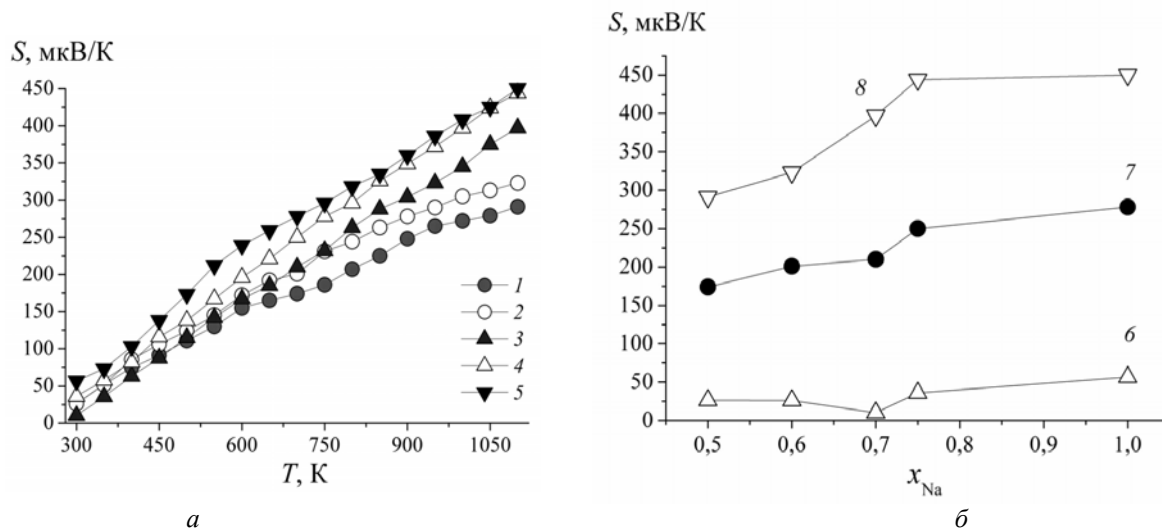


Рис. 2. Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости термо-ЭДС керамики Na_xCoO_2 , спеченной при 1203 К: $x = 0,60$ (1); $0,72$ (2); $0,84$ (3); $0,90$ (4); $1,20$ (5); $T = 300$ (6); 700 (7); 1100 (8) К

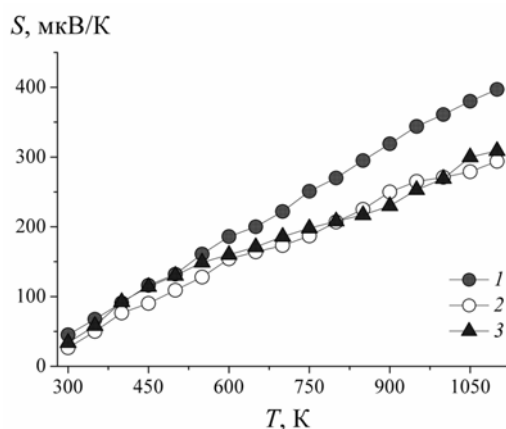


Рис. 3. Температурные зависимости термо-ЭДС образца номинального состава $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, спеченного при различных температурах: $T_{\text{спек}} = 1173$ (1); 1203 (2); 1233 К (3)

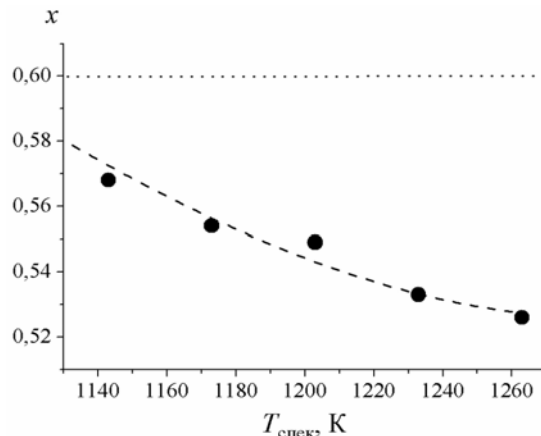


Рис. 4. Влияние температуры спекания ($T_{\text{спек}}$) на содержание натрия (x) в образцах номинального состава $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$

Заключение. В работе синтезированы керамические образцы слоистого кобальтита натрия Na_xCoO_2 с различной термической предисторией. Установлено, что возрастание температуры спекания приводит к уменьшению содержания натрия в образцах и увеличению их кажущейся плотности. Найдено, что значения кажущейся плотности и микротвердости керамики уменьшаются, а величина коэффициента линейного термического расширения и термо-ЭДС фаз Na_xCoO_2 увеличивается с ростом содержания в них натрия. Полученные образцы частично тектурированы, что подтверждается данными электронной микроскопии и результатами измерения микротвердости образцов.

Литература

1. Charge Ordering, Commensurability, and metallicity in the Phase Diagram of the Layered Na_xCoO_2 / M. L. Foo [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 92. – № 4. – P. 247001 (4 pages).

2. Terasaki, I. Novel physics and functions in the layered cobalt oxides: from thermoelectricity to ferromagnetism / I. Terasaki // Physica B. – 2006. – Vol. 383. – P. 107–110.

3. High-temperature electrical conductivity and thermoelectric power of Na_xCoO_2 / P. Liu [et al.] // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179. – P. 2308–2312.

4. Effect of sintering temperature on the thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ / T. Seetawan [et al.] // J. of Alloys and Comp. – 2006. – Vol. 416. – P. 291–295.

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

6. Viciu, L. Stoichiometric oxygen content in Na_xCoO_2 / L. Viciu, Q. Huang, R. J. Cava // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 212107 (4 pages).

Поступила 31.03.2010

УДК 536.42+537.31+546.73+54-165

Г. С. Петров, доцент (БГТУ); Л. А. Башкиров, профессор (БГТУ); Н. Н. Лубинский, мл. науч. сотрудник (БГТУ); И. Н. Кандидатова, студент (БГТУ); А. И. Галяс, ст. науч. сотрудник (Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДАТОВ НЕОДИМА, ЛАНТАНА

Керамическим методом получены индаты неодима, лантана $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$, исследованы их кристаллическая структура, ИК-спектры, термическое расширение и магнитные свойства. Показано, что все образцы имели структуру орторомбически искаженного перовскита. Обнаружено, что ИК-спектры образцов похожи друг на друга. На температурных зависимостях относительно удлинения отсутствовали аномалии, обусловленные фазовыми переходами. Показано, что закон Кюри – Вейсса выполняется для двух температурных интервалов, для которых рассчитаны эффективные магнитные моменты ионов неодима ($\mu_{\text{эфф. Nd}^{3+}}$). Установлено, что при замещении парамагнитных ионов Nd^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} до $x = 0,7$ $\mu_{\text{эфф. Nd}^{3+}}$ уменьшается, что, вероятно, может быть обусловлено уменьшением спин-орбитального взаимодействия.

Indates of neodymium, lanthanum $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ were prepared by ceramic method and their crystal structure, IR-spectra, thermal expansion and magnetic properties were investigated. It was found that all the samples had the structure of orthorhombically distorted perovskite. It was observed that IR-spectra of the samples were similar. Temperature dependences of relative elongation had no anomalies due to the phase transitions. It was shown that Curie – Weiss law was observed for two temperature intervals. For these intervals effective magnetic moments of Nd^{3+} ions ($\mu_{\text{ef, Nd}^{3+}}$) were evaluated. It was found that at substitution of paramagnetic Nd^{3+} ions by diamagnetic La^{3+} ions up to $x = 0,7$ $\mu_{\text{ef, Nd}^{3+}}$ was decreased that probably might be due to spin-orbital interaction decrease.

Введение. В последние годы возобновился интерес к исследованию физико-химических свойств кобальтитов лантана и других редкоземельных элементов LnCoO_3 , что обусловлено наличием у этих объектов особых магнитных, электрических свойств, заметной электрохимической и каталитической активности, вследствие чего они широко используются в качестве электродных материалов для гальванических элементов с твердым электролитом, для изготовления керамических мембран с целью получения чистого кислорода из воздуха, а также в устройствах новой области науки и техники – спинтроники [1–6]. При этом подавляющее число работ посвящено изучению индивидуальных кобальтитов редкоземельных элементов LnCoO_3 , для которых показано, что их электрофизические свойства во многом обусловлены спиновым состоянием $3d^6$ -электронов ионов Co^{3+} и наблюдаемым спиновым переходом ионов Co^{3+} из низкоспинового в промежуточно-спиновое и/или высокоспиновое состояние. Кроме того, для данных кобальтитов имеет место фазовый переход типа полупроводник – металл, протекающий в довольно широком интервале температур [7–8]. Заметим, что результаты физико-химических исследований различных авторов не всегда хорошо согласуются между собой. Для твердых растворов соответствующих кобальтитов литературные данные по физико-химическим свойствам практически отсутствуют.

Недавно нами проведены комплексные исследования физико-химических свойств твердых растворов кобальтитов-галлатов лантана и не-

одима $\text{LnCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$), а также скандата, галлата и индата неодима NdMeO_3 ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}$) и оценен эффективный магнитный момент магнитных ионов в исследованных фазах [9–13].

Цель настоящей работы – исследовать влияние изовалентного замещения парамагнитных ионов неодима Nd^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} на кристаллическую структуру, ИК-спектры, термическое расширение и магнитные свойства индатов неодима, лантана $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$.

Методика эксперимента. Индаты неодима, лантана $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,0\text{--}1,0$) получали керамическим методом из оксидов индия, неодима, лантана. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.». Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола. Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем отжигали при 1523 К на воздухе в течение 4 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$, которые отжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 4 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_α -излучения пошаговым методом съемки (шаг по углу $2\theta = 0,03^\circ$, выдержка в каждой точке 3 с) в диапазоне углов 2θ 20–80°.

Для идентификации твердых растворов были использованы сведения картотеки ме-

ждународного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS). Параметры кристаллической структуры исследованных кобальтитов и их твердых растворов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP.

Инфракрасные спектры синтезированных соединений в интервале волновых чисел 350–900 см^{-1} записывали на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET.

Удельная намагниченность (σ) и удельная магнитная восприимчивость ($\chi_{\text{уд}}$) полученных образцов твердых растворов индатов неодима, лантана $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ измерялась методом Фарадея в магнитном поле $H = 8,6 \text{ кЭ}$ в интервале температур 80–950 К на установке «Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению», а также в интервале температур 6–300 К на универсальной высокопольной измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 41S).

Термическое расширение керамических образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К при помощи вертикального кварцевого dilatометра с индикатором микронным ИГМ (цена деления 0,001 мм) в динамическом режиме (скорость нагрева и охлаждения 3–5 $\text{К} \cdot \text{мин}^{-1}$). Значения среднего линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) образцов в широком интервале температур рассчитывали при помощи метода наименьших квадратов. Погрешность в определении α составляла 1–5% для различных образцов и температурных интервалов.

Результаты и их обсуждение. Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) показал, что полученные образцы индатов неодима, лантана были однофазными и в системе $\text{NdInO}_3 - \text{LaInO}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ с кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита. При увеличении степени замещения x ионов Nd^{3+} ионами La^{3+} наблюдается постепенный рост параметров a , b , c и объема элементарной решетки (табл. 1) твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$. При этом степень орторомбического искажения (ϵ) при увеличении степени замещения ионов неодима Nd^{3+} ионами лантана La^{3+} постепенно уменьшается с $4,72 \cdot 10^{-2}$ для NdInO_3 до $3,87 \cdot 10^{-2}$ для LaInO_3 (табл. 1).

ИК-спектры поглощения твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ приведены на рис. 2. Ввиду того, что ИК-спектры NdInO_3 и LaInO_3 отличаются незначительно, то и увеличение степени замещения ионов Nd^{3+} ионами La^{3+} приводит лишь к небольшому изменению частот (волновых чисел) полос поглощения. Например, частота по-

глощения, обусловленная колебаниями связей $\text{In}-\text{O}$, изменяется от 550 см^{-1} для NdInO_3 до 548 см^{-1} для LaInO_3 .

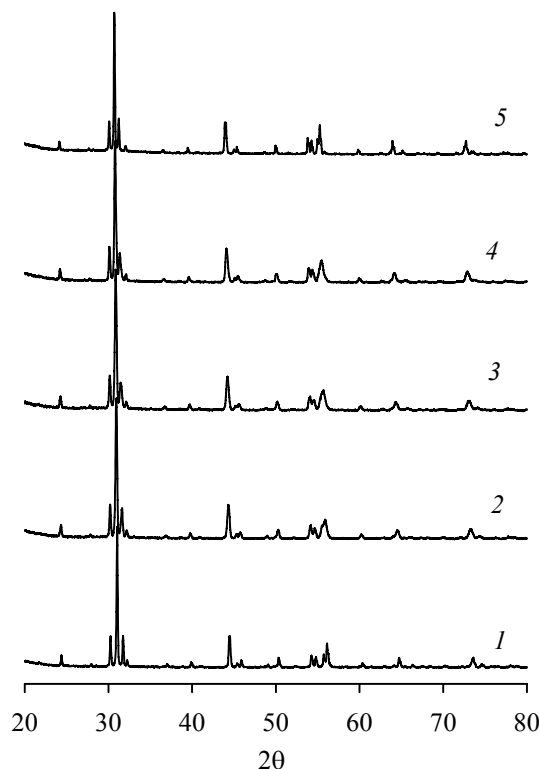


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов индатов неодима, лантана $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ при различных значениях x : 1 – 0,00; 2 – 0,30; 3 – 0,50; 4 – 0,70; 5 – 1,00

Таблица 1

Параметры кристаллической решетки a , b , c , объем элементарной ячейки (V) и степень орторомбического искажения (ϵ) для индатов неодима, лантана $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$

Состав, x	Параметры кристаллической решетки, нм				
	a	b	c	$V \cdot 10^3, \text{нм}^3$	$\epsilon \cdot 10^2$
0,00	0,5631	0,5897	0,8133	270,06	4,72
0,30	0,5647	0,5908	0,8148	271,89	4,62
0,50	0,5674	0,5916	0,8171	274,28	4,27
0,70	0,5689	0,5927	0,8182	275,89	4,18
1,00	0,5712	0,5933	0,8220	278,54	3,87

Изучение кривых ДТА, ТГ, ДТГ, полученных для твердых растворов $\text{Nd}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{InO}_3$, $\text{Nd}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{InO}_3$ показало, что резкая потеря массы наблюдается при температурах 588°C (810 К) для $\text{Nd}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{InO}_3$ и 634°C (907 К) для $\text{Nd}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{InO}_3$. При этих температурах потеря массы для $\text{Nd}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{InO}_3$ составляет $0,0916 \cdot 10^{-3}\%$, а для $\text{Nd}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{InO}_3$ – $0,0375 \cdot 10^{-2}\%$. На кривых ДТА, полученных для индатов $\text{Nd}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{InO}_3$, $\text{Nd}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{InO}_3$, тепловые эффекты практически отсутствуют.

Результаты измерения термического расширения керамических образцов индатов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,0; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$) представлены на рис. 3.

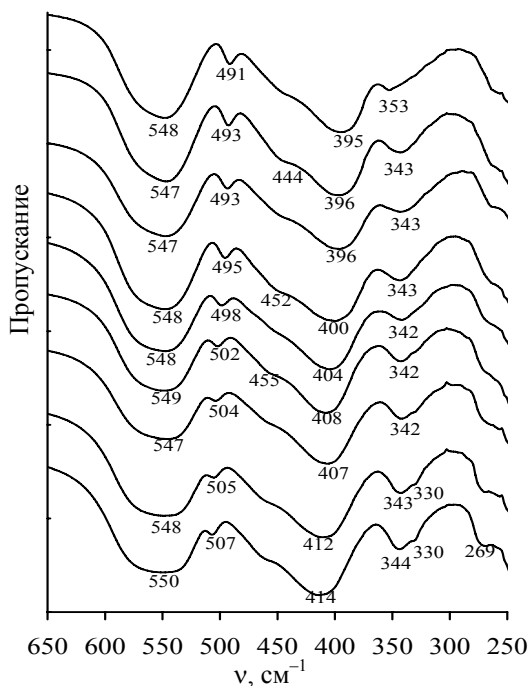


Рис. 2. ИК-спектры индатов неода, лантана $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ при различных значениях x : 1 – 0,0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,5; 6 – 0,7; 7 – 0,8; 8 – 0,9; 9 – 0,1

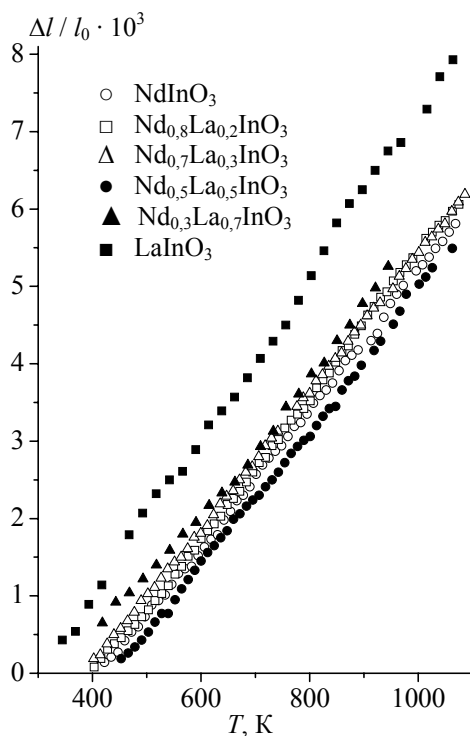


Рис. 3. Температурная зависимость относительного удлинения $\Delta l / l_0$ образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ при различных значениях x

В интервале температур 400–1120 К на температурных зависимостях относительного удлинения образцов ($\Delta l / l_0$) отсутствуют явно выраженные аномалии. Это указывает на отсутствие в этом интервале температур протекания каких-либо фазовых переходов. Рассчитанные методом наименьших квадратов средние линейные коэффициенты термического линейного расширения (α) образцов индатов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ приведены в табл. 2. Полученные результаты показывают, что увеличение степени замещения x ионов неода Nd^{3+} ионами La^{3+} мало влияет на коэффициент термического линейного расширения. При этом следует отметить, что коэффициенты термического линейного расширения для твердых растворов индатов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ на порядок меньше коэффициентов термического линейного расширения для кобальтита NdCoO_3 ($\alpha_{\text{ср}} = (3,75\text{--}2,14) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$).

Таблица 2

Средние линейные коэффициенты термического расширения (α) образцов индатов неода, лантана $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$

Образец	$\alpha \cdot 10^6, \text{ K}^{-1}$
NdInO_3	8,89
$\text{Nd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{InO}_3$	9,18
$\text{Nd}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{InO}_3$	8,86
$\text{Nd}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{InO}_3$	8,81
$\text{Nd}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{InO}_3$	8,65
LaInO_3	8,40

Температурные зависимости обратных величин удельной магнитной восприимчивости ($1 / \chi_{\text{уд}}$) для индатов неода, лантана показаны на рис. 4, из которого видно, что закон Кюри – Вейсса (линейная зависимость $1 / \chi_{\text{уд}}$ от T) выполняется не во всем исследованном интервале температур. Для интервалов (90–300, 480–900 К), в которых удельная магнитная восприимчивость исследованных образцов изменяется по закону Кюри – Вейсса, методом наименьших квадратов определены уравнения линейной зависимости $1 / \chi_{\text{уд}}$ от T ($1 / \chi_{\text{уд}} = a + bT$). По коэффициентам a и b этих уравнений рассчитаны удельные постоянные Кюри ($C_{\text{уд}} = 1 / b$); постоянные Вейсса ($\Theta = -a / b$) (табл. 3). Величины молярной постоянной Кюри ($C_{\text{м}}$) определяли путем умножения $C_{\text{уд}}$ на молярную массу соответствующего индата $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$. Эффективный магнитный момент ионов неода Nd^{3+} ($\mu_{\text{эф, Nd}^{3+}}$) в индатах $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ вычисляли по формуле

$$\mu_{\text{эф, Nd}^{3+}} = f \sqrt{C_{\text{м}}}, \quad (1)$$

$$\text{где } f = \sqrt{\frac{3k}{(1-x)N_A\mu_B^2}} = \sqrt{\frac{7,997}{1-x}};$$

k – постоянная Больцмана;
 N_A – постоянная Авогадро;
 μ_B – магнетон Бора.

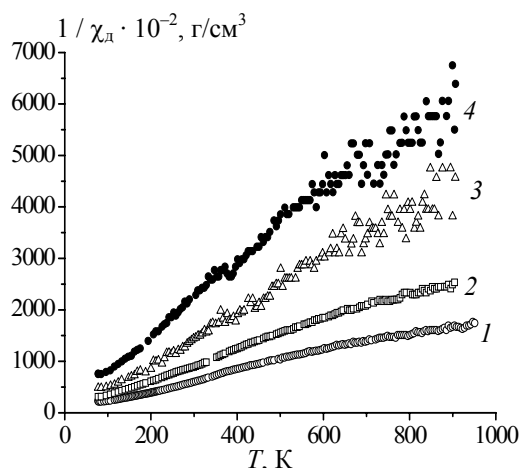


Рис. 4. Зависимость $1/\chi_{уд}$ от температуры для $Nd_{1-x}La_xInO_3$ при различных значениях x :
 $1 - 0,0$; $2 - 0,3$; $3 - 0,5$; $4 - 0,7$

Для индатов $Nd_{1-x}La_xInO_3$ ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$) коэффициенты f равны 2,828; 3,380; 3,999; 5,163 соответственно. Найденные по формуле (1) значения эффективного магнитного момента ионов Nd^{3+} ($\mu_{эф, Nd^{3+}}$) в $Nd_{1-x}La_xInO_3$ для интервалов температур 90–300, 480–900 К приведены в табл. 3.

Таблица 3

Удельная ($C_{уд}$), молярная (C_m) постоянные Кюри, постоянная Вейсса (Θ), эффективный магнитный момент ионов Nd^{3+} ($\mu_{эф, Nd^{3+}}$) для $Nd_{1-x}La_xInO_3$ в интервалах температур выполнения закона Кюри – Вейсса

x	$C_{уд} \cdot 10^2$, см ³ ·К/Г	C_m , см ³ ·К/моль	$\mu_{эф}$, μВ	Θ , К
Интервал температур 90–300 К				
0	0,5078	1,5591	3,53	–34,9
0,30	0,3430	1,0476	3,46	–29,7
0,50	0,2238	0,6814	3,30	–31,0
0,70	0,0934	0,2834	2,75	–19,2
Интервал температур 480–900 К				
0	0,7767	2,385	4,37	–388
0,30	0,4828	1,475	4,11	–304,6
0,50	0,1863	0,5671	3,01	–215
0,70	0,1859	0,5639	3,88	–205,5

Полученные результаты показывают, что увеличение степени замещения парамагнитных ионов неодима Nd^{3+} диамагнитными ионами лантана La^{3+} в $Nd_{1-x}La_xInO_3$ до $x = 0,7$ приводит в

интервале температур 90–300 К к постепенному уменьшению эффективного магнитного момента ионов Nd^{3+} ($\mu_{эф, Nd^{3+}}$) с 3,53 μВ для $NdInO_3$ до 2,75 μВ для $Nd_{0,3}La_{0,7}InO_3$. Такое уменьшение эффективного магнитного момента ионов неодима Nd^{3+} , возможно, связано с «частичным замораживанием» орбитального момента кристаллическим полем искаженного перовскита и уменьшением его вклада в результирующий магнитный момент ионов Nd^{3+} , теоретическая величина которого для Nd^{3+} равна 3,62 μВ.

В интервале температур 480–900 К увеличение степени замещения x в $Nd_{1-x}La_xInO_3$ до 0,5 также приводит к уменьшению эффективного магнитного момента ионов Nd^{3+} с 4,37 μВ для $NdInO_3$ до 3,01 μВ для $Nd_{0,5}La_{0,5}InO_3$.

Заключение. Для индатов неодима, лантана установлены закономерности влияния степени замещения парамагнитных ионов Nd^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} в $Nd_{1-x}La_xInO_3$ на кристаллическую структуру, ИК-спектры и коэффициент термического линейного расширения. В интервале температур 80–950 К измерена магнитная восприимчивость для $Nd_{1-x}La_xInO_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$). Установлено, что закон Кюри – Вейсса выполняется не во всем интервале температур. Для интервалов температур (90–300, 480–900 К), в которых удельная магнитная восприимчивость образцов изменяется по закону Кюри – Вейсса, определены эффективные магнитные моменты ионов неодима Nd^{3+} . Показано, что эффективные магнитные моменты ионов неодима Nd^{3+} для твердых растворов $Nd_{1-x}La_xInO_3$ при увеличении степени замещения парамагнитных ионов Nd^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} до $x = 0,7$ постепенно уменьшаются, что, возможно, связано со снижением спин-орбитального взаимодействия и вклада орбитального магнитного момента в результирующий магнитный момент ионов Nd^{3+} .

Литература

1. Пальгеев, С. Ф. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств / С. Ф. Пальгеев, В. К. Гильдерман, В. И. Земцов. – М.: Наука, 1990. – 198 с.
2. Вашук, В. В. Синтез и физико-химические свойства соединений с перовскитной и перовскитоподобной структурой на основе оксидов кобальта и никеля: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / В. В. Вашук. – Минск, 2000. – 310 л.
3. Viswanathan, B. Solid state and catalytic of properties of rare earth cobaltite – new generation catalysts / B. Viswanathan // J. Sci. Ind. Res. – 1984. – Vol. 4, № 3. – P. 156–163.
4. Хартон, В. В. Физико-химические и электрохимические свойства электродных материа-

лов $\text{Ln}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ / В. В. Хартон, Е. Е. Наумович, П. П. Жук // Электрохимия. – 1992. – Т. 28, № 12. – С. 1693–1702.

5. Jakobs, S. Sauerstoffelectroden aus Mischoxiden mit Zirkondioxid und Cobaltaten der seltenen Erden / S. Jakobs, R. Hartung, H.-H. Mobius // Rev. Chim. Miner. – 1980. – Vol. 17, № 4. – P. 283–298.

6. Kharton, V. V. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. II. Perovskite-related oxides / V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, E. N. Nau-movich // J. Solid State Electrochem. – 1999. – Vol. 3. – P. 303–326.

7. Rao, C. N. R. Spin-State Transition in LaCoO_3 and Related Materials / C. N. R. Rao, Md. Motin Seikh, Chandrabhas Narayana // Top. Curr. Chem. – Berlin: Springer-Verlag, 2004. – Vol. 234. – P. 1–21.

8. Knížek, K. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in LaCoO_3 / K. Knížek // The European Phys. J. B. – 2005. – Vol. 47, № 2. – P. 213–220.

9. Магнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент ионов неодима в

Nd_2O_3 , NdScO_3 , NdGaO_3 , NdInO_3 / Л. А. Башкиров [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 1. – С. 15–19.

10. Магнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент ионов Nd^{3+} , Co^{3+} в $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ / Н. Н. Лубинский [и др.] // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 9. – С. 1137–1143.

11. Кристаллическая структура и ИК-спектры кобальтитов-галлатов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ / Н. Н. Лубинский [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 3. – С. 5–9.

12. Кристаллическая структура и ИК-спектры кобальтитов-галлатов лантана $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ / Н. Н. Лубинский [и др.] // Стекло и керамика. – 2009. – № 2. – С. 17–20.

13. Кристаллическая структура и электрофизические свойства кобальтитов-галлатов лантана / Н. Н. Лубинский [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 114–118.

Поступила 31.03.2010

УДК 538.9:546.26:519.6

Л. И. Красовская, профессор (БГТУ);

М. А. Брич, ст. науч. сотрудник (Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси)

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СВОЙСТВ ЗАМКНУТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР КАК ГИПОТЕТИЧЕСКИХ КОНТЕЙНЕРОВ ДЛЯ ВОДОРОДА (НА ПРИМЕРЕ ФУЛЛЕРЕНОВ)

Методом моделирования молекулярной динамики исследовано взаимодействие молекул водорода с углеродными наноструктурами. Показано, что совершенные структуры фуллерена и графена, взаимодействующие со сжатым газом, остаются непроницаемыми для этого газа вплоть до очень высоких значений давления (десятки гигапаскалей).

Interaction of the hydrogen molecules with carbon nanostructures was investigated by means of the molecular dynamics modeling. It has been shown that perfect structures of fullerene and graphene, when subjected with the action of a compressed gas, remain to be impermeable for the gas up to the extremely high value of the gas pressure (several tens of gigapascal).

Введение. Водород является универсальным высокоэффективным и экологически чистым энергоносителем, однако перспективы развития водородной энергетики связаны с решением проблем его хранения и транспортировки. Поиски новых методов аккумуляции водорода привели к изучению возможностей использования для этих целей фуллеренов и их производных, углеродных нановолокон и нанотрубок.

Экспериментально показано, что углеродные наноматериалы обладают высокой сорбционной емкостью по водороду, превышающей для отдельных образцов 10 мас. % [1]. Углеродные наноматериалы, получаемые опытным путем, как правило, представляют собой не какой-то определенный тип нанотрубок или нановолокон, а их комбинации, что затрудняет сопоставление результатов различных авторов и вывод дифференцированной характеристики водородной емкости наноструктур [2]. Расчетные оценки эффективности сорбции водорода однослойными и многослойными нанотрубками дали следующие максимальные значения: 7,7 мас. % для двухслойной нанотрубки с индексами хиральности (5,5) и (10,10) и 14,3 мас. % для однослойной нанотрубки с индексом хиральности (10,10) [1].

Изучение фуллеренов с целью аккумуляции водорода базируется на исследованиях процессов их гидрирования и дегидрирования. Теоретически без разрушения фуллеренового остова фуллерен может гидрироваться до $C_{60}H_{60}$, однако практически восстановлением фуллеренов получены соединения $C_{60}H_x$, содержащие 4,5–6,0 мас. % водорода, причем температуры их дегидрирования выше современных требований, предъявляемых к системам хранения водорода. В связи с этим предлагается их использование в качестве источника водорода только для некоторых специфических процессов [1].

Известно, что гексагональная структура монокристаллического углеродного слоя обладает высокими прочностными характеристиками [3], являясь в то же время непроницаемой для газов. Данные свойства создают принципиальные предпосылки для применения таких слоев в качестве стенок контейнеров, содержащих водород (или другой газ) при повышенном давлении. Способы практической реализации подобных устройств пока не разработаны, однако методы молекулярной динамики позволяют оценить потенциальные характеристики (емкость, герметичность, прочность) такого рода контейнеров. Наиболее просто и наглядно предлагаемый подход может быть опробован на примере фуллеренов.

Методика работы. Исследование проведено методом молекулярной динамики, основанном на интегрировании классических уравнений движения атомов, образующих рассматриваемую систему:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial x}, \quad (1)$$

где m – масса атома углерода; $x(t)$ – многомерный вектор координат всех атомов; t – время; $U(x)$ – потенциальная энергия системы атомов как функция их координат.

При описании взаимодействий в системе атомов углерода и водорода использовали потенциальную функцию REBO (reactive empirical bond order potential) [4], достаточно успешно применяемую при изучении поведения ряда углеродных структур и молекул углеводородов. Полная потенциальная энергия системы U представляется как сумма энергий связи всех пар атомов, составляющих систему

$$U = \sum_i \sum_{j>i} (V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})), \quad (2)$$

где $V_R(r_{ij})$ и $V_A(r_{ij})$ – экспоненциальные функции типа потенциала Морзе, описывающие отталкивание и притяжение между атомами; r_{ij} – расстояние между i -м и j -м атомами; B_{ij}^* – функция, выражающая зависимость энергии связи между атомами i и j от числа их соседей, углов Θ_{ijk} между связью $i-j$ и всеми соседними связями $i-k, j-k$.

Функции $V_R(r_{ij})$ и $V_A(r_{ij})$ представляются в следующих формах:

$$V_R(r_{ij}) = f(r_{ij}) \left(1 + \frac{Q}{r_{ij}} \right) A e^{-\alpha r_{ij}}, \quad (3)$$

$$V_A(r_{ij}) = f(r_{ij}) \sum_{n=1,3} B_n e^{-\beta_n r_{ij}}. \quad (4)$$

Числовые значения полуэмпирических параметров $Q, A, B_n, \alpha, \beta_n$, а также способы параметризации функции B_{ij}^* , входящей в выражение (2), аналогичны описанным в [4].

Результаты расчетов. Начальное состояние системы при моделировании соответствовало одному из следующих фуллеренов: C_{60} , C_{240} или C_{540} . Температура системы поддерживалась постоянной и равной 300 К. Для каждого из рассматриваемых типов фуллеренов проведено моделирование динамики атомов при условии постепенного увеличения числа содержащихся внутри фуллерена атомов водорода, что формально было эквивалентно наличию источника атомов водорода в центре фуллерена. Динамика системы прослеживалась вплоть до критического значения числа атомов водорода, соответствующего разрушению фуллерена.

Пример результатов расчетов для фуллерена C_{240} представлен на рис. 1. По мере увеличения количества водорода, заключенного в фуллерене, его форма постепенно переходит от начальной икосаэдрической (рис. 1, а) к сфероидальной (рис. 1, б). Когда число атомов водорода достигает критического значения, силовое воздействие газа превышает предел прочности межатомных углерод-углеродных связей фуллерена. Это приводит к нарушению целостности оболочки и выходу молекул газа в окружающее пространство (рис. 1, в).

Аналогичный характер динамики систем наблюдался и для фуллеренов C_{60} , C_{540} . Для каждого из трех названных типов фуллеренов определено критическое значение числа атомов водорода и соответствующее ему критическое значение давления, при котором происходит нарушение герметичности (рис. 2).

На рис. 2 показаны также соответствующие критическим параметрам максимальные значения содержания водорода (в массовых процентах) в исследованных системах.

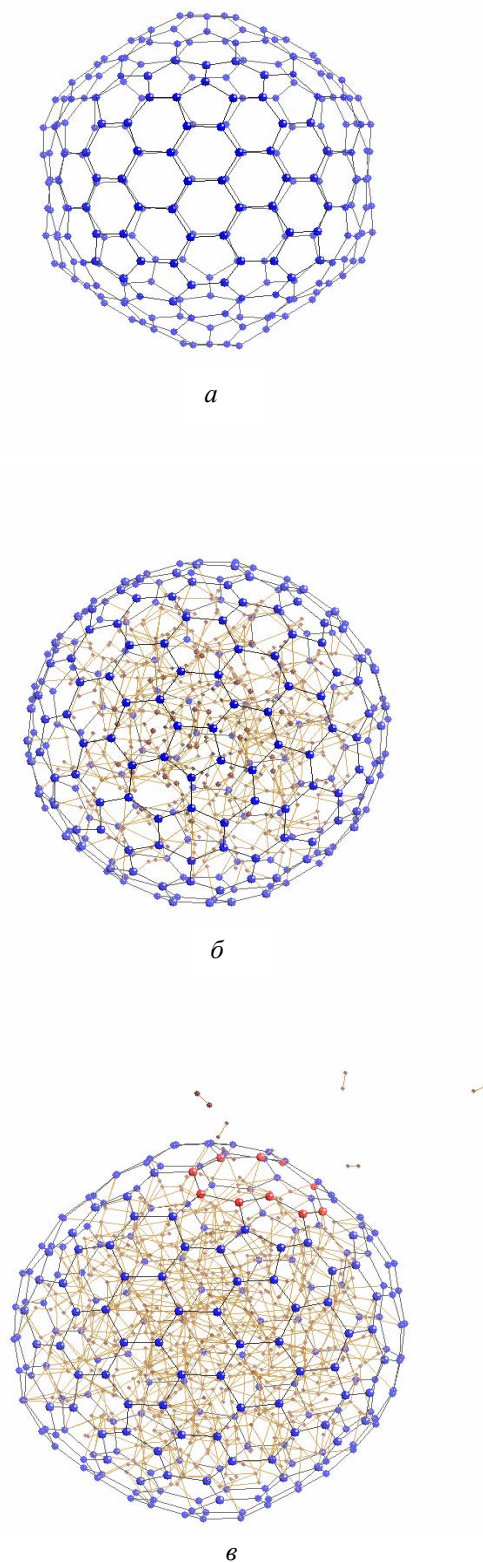


Рис. 1. Фуллерен C_{240} , содержащий различное количество атомов водорода:
а – исходное состояние фуллерена;
б – число атомов водорода 440, давление 40 ГПа;
в – разрушение фуллерена;
число атомов водорода 590, давление 60 ГПа

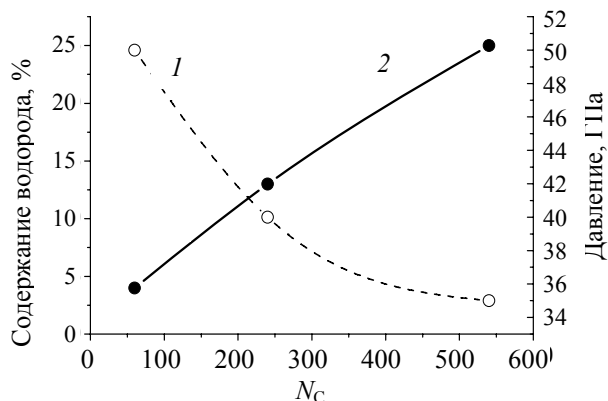


Рис. 2. Зависимость критического давления (1) и предельного массового содержания водорода (2) от размера фуллерена (N_C – число атомов углерода в фуллерене)

Результаты выполненных расчетов показывают, что моноатомный углеродный слой оболочки фуллерена обладает сверхвысокой прочностью и мог бы выдержать высокие давления газа. К сожалению, непосредственная экспериментальная верификация этих результатов невозможна. Учитывая тот факт, что техника экспериментального манипулирования с листами графена уже освоена [5], можно рассчитывать на исследования воздействия газа под высоким давлением на моноатомный углеродный слой с использованием плоской графеновой мембраны, разделяющей два объема, содержащих газ с различным давлением.

Нами проведено моделирование молекулярной динамики для системы, включающей круглый кусок графена радиусом 1,2 нм с зафиксированными периферическими атомами углерода, и водород, находящийся сверху такой мембраны. Результаты расчетов показали, что графен сохраняет свою целостность и остается непроницаемым для водорода вплоть до давлений порядка 15 ГПа при температуре 300 К. Один из вариантов расчетов представлен на рис. 3.

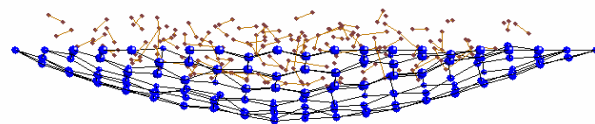


Рис. 3. Состояние системы графеновая мембрана – водород при давлении водорода 7 ГПа

Закключение. Моделирование фуллеренов, содержащих внутри углеродной оболочки водород, показало их высокую прочность и непроницаемость для водорода при давлениях в десятки гигапаскалей. Это свидетельствует о принципиальной возможности рассматривать замкнутые углеродные структуры как достаточно емкие капсулы для размещения в них газов (в частности, водорода).

Литература

1. Тарасов, Б. П. Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства / Б. П. Тарасов, Н. Ф. Гольдшлегер, А. П. Моравский // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 2. – С. 149–166.
2. Sarkar, A. A quantitative method for characterization of carbon nanotubes for hydrogen storage / A. Sarkar, R. Banerjee // Int. J. Hydrogen Energy. – 2004. – P. 1–5.
3. Lee, Ch. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene / Ch. Lee, X. Wei, J. W. Kasar, J. Hone // Science. – 2008. – Vol. 321. – P. 385–388.
4. A second generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons / D. W. Brenner [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – Vol. 14. – P. 783–802.
5. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov [et al.] // Science. – 2004. – Vol. 306. – P. 666–669.

Поступила 31.03.2010

УДК 544.02+537.622.4+537.31

Д. Д. Польшко, аспирант (БГТУ); Л. А. Башкиров, профессор (БГТУ); С. В. Труханов, ст. науч. сотрудник (Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению); Л. С. Лобановский, ст. науч. сотрудник (Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ СИСТЕМ $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

Исследована кристаллическая структура ферритов систем $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x \leq 0,5$). Установлена зависимость параметров кристаллической решетки от x . Петли гистерезиса получены при 6 и 300 К в магнитных полях до 14 Т. Исследована зависимость намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от x при 6 и 300 К. Показано, что ферриты $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$) могут быть использованы для изготовления постоянных магнитов с характеристиками лучше, чем из $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

Crystal structure of $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, ($x \leq 0,5$) ferrites is investigated. Find dependence lattice parameters a and c from x . Hysteresis curve is obtained at the temperatures 6 and 300 K in the magnetic fields up to 14 T. Defined dependence saturation magnetization and coercive force, from x at 6 and 300 K. Find, that ferrites $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$) can be used for making permanent magnets with better characteristics than $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

Введение. Феррит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита является магнитотвердым материалом, который применяется для изготовления керамических постоянных магнитов, широко используемых в различных областях науки и техники [1]. В работе [2] установлено, что в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ частичное замещение ионов стронция Sr^{2+} ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} до $x = 0,2$ приводит к увеличению поля анизотропии и, следовательно, к росту коэрцитивной силы, в значительной степени определяющей энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ постоянных магнитов, что позволило во Франции освоить производство постоянных магнитов из твердого раствора $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$ со значением энергетического произведения $(BH)_{\max} = 38,4 \text{ кДж/м}^3$.

В последние годы опубликован ряд работ, посвященных в основном изучению кристаллической структуры, спектров Мессбауэра и в меньшей степени исследованию магнитных свойств ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Fe}^{2+}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($\text{Ln} - \text{Pr, Nd}$) [3–5].

Поскольку радиус ионов Ca^{2+} ($r_{\text{и}} = 1,04 \text{ \AA}$) меньше радиуса ионов Sr^{2+} ($r_{\text{и}} = 1,20 \text{ \AA}$) [6], то частичное замещение ионов Sr^{2+} в $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ионами Ca^{2+} приводит к локальным напряжениям, вследствие чего возрастает коэрцитивная сила. Поэтому можно предположить, что введение ионов кальция в твердые растворы ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ приведет к повышению коэрцитивной силы и величины энергетического произведения $(BH)_{\max}$.

Целью настоящей работы является изучение кристаллической структуры, намагниченности

насыщения, коэрцитивной силы ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$.

Методика эксперимента. Керамические образцы ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$) синтезированы твердофазным методом из оксидов празеодима (Pr_6O_{11}), железа (Fe_2O_3), кобальта (Co_3O_4) и карбонатов стронция, кальция. Все реактивы имели квалификацию ч.д.а. Перемешивание и помол исходных соединений, взятых в необходимом соотношении, проводили в планетарной мельнице «Pulverizette 6» фирмы Fritsch с добавлением этанола. Полученную шихту (с добавлением этанола для улучшения прессуемости) прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 19 мм и высотой 5–7 мм, которые затем сушили на воздухе при 373 К и обжигали на подложках из оксида алюминия при температуре 1473 К на воздухе в течение 8 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, мололи, прессовали и обжигали при 1473 К в течение 8 ч.

Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов получены на дифрактометре Bruker D8 (излучение $\text{CuK}\alpha$) при комнатной температуре. Намагниченность насыщения и параметры петли гистерезиса намагниченности образцов ферритов цилиндрической формы длиной 5,0–5,4 мм и диаметром 1–1,2 мм были измерены вибрационным методом при температурах 6 и 300 К в магнитном поле до 14 Т на универсальной высокополевым измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 41S) Института физики твердого тела и полупроводников «Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению».

Результаты и их обсуждение. Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1, 2) показал, что в системах $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ однофазными являются образцы при $x \leq 0,3$. На рентгеновских дифрактограммах образцов ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при значениях $x \geq 0,4$, кроме рентгеновских линий, принадлежащих гексагональной структуре магнетоплюмбита, присутствуют также самые интенсивные линии $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CoFe_2O_4 .

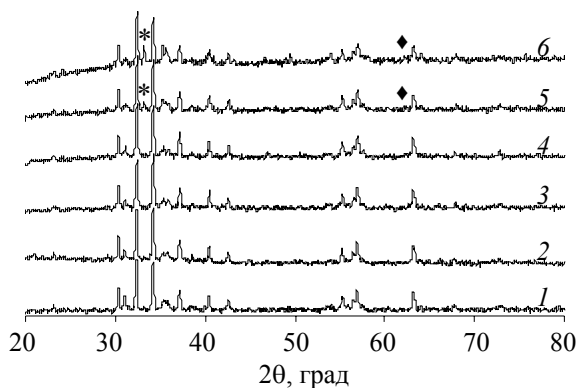


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$:

$x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6);

* – рефлекс (104) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; ◆ – рефлекс (440) CoFe_2O_4

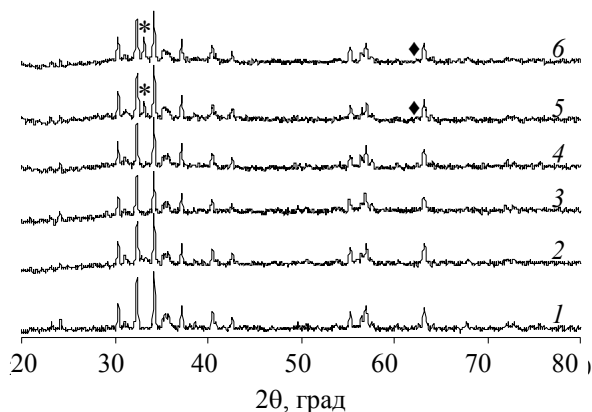


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов системы $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$:

$x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6);

* – рефлекс (104) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; ◆ – рефлекс (440) CoFe_2O_4

В области однофазности ($x \leq 0,3$) параметр кристаллической решетки a ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при увеличении степени замещения x до 0,3 уменьшается линейно (рис. 3, кривые 1, 2) по уравнениям $a = 5,8869 - 0,0195x$ (Å), $a = 5,8840 - 0,0115x$ (Å) соответственно. При увеличении степени замещения x от 0,3 до 0,4 параметр кристаллической решетки a увеличивается, причем для кальцийсодержащих ферритов

$(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ он увеличивается меньше, чем для системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, а при дальнейшем увеличении до 0,5 он практически не изменяется.

Параметр кристаллической решетки с исследуемых ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при увеличении значения степени замещения x до 0,3 возрастает линейно (рис. 3, кривые 3, 4) по уравнениям $c = 23,027 + 0,4891x$ (Å), $c = 23,028 + 0,2773x$ (Å) соответственно. В гетерофазной области ($x = 0,4; 0,5$) параметр c кристаллической решетки ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ изменяется незначительно (рис. 3, кривая 3), для кальцийсодержащих ферритов системы $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при увеличении x от 0,3 до 0,4 параметр c увеличивается, а для образцов при $x = 0,4; 0,5$ он практически одинаков (рис. 3, кривая 4).

Пересечение линейных зависимостей параметра c гексагональной кристаллической решетки ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения x в областях $0 \leq x \leq 0,3$, $0,3 < x \leq 0,5$ наблюдается при значениях $x \approx 0,30$, $x \approx 0,35$ соответственно. Это указывает, что в исследуемых системах значения степени замещения $x \approx 0,30$, $0,35$ являются предельными для образования твердых растворов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$.

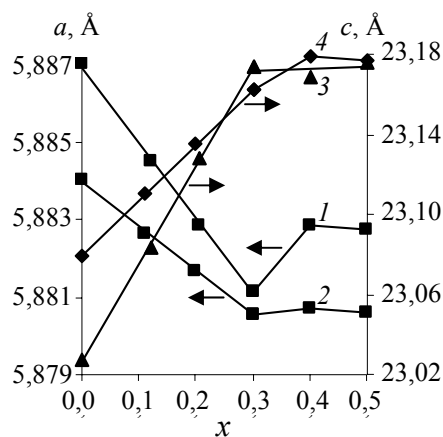


Рис. 3. Зависимость параметров a (1, 2), c (3, 4) гексагональной кристаллической решетки ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ (1, 3), $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ (2, 4) от степени замещения x

Объем элементарной ячейки исследуемых систем V рассчитан по формуле $V = 0,866025a^2c$. Рентгеноструктурная плотность однофазных образцов ферритов исследуемых твердых растворов $\rho_{\text{рент}}$ рассчитана по формуле $\rho_{\text{рент}} = 2M / (N_A V)$, где M – молярная масса феррита, N_A – число Авогадро. При $x \leq 0,3$ объем элементарной

ячейки V твердых растворов ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ увеличивается линейно по уравнениям $V = 691,13 + 10,07x$ ($\text{\AA}^3$), $V = 691,99 + 5,61x$ ($\text{\AA}^3$) соответственно, а рентгеноструктурная плотность $\rho_{\text{рент}}$ линейно возрастает от 5,102, 5,062 г/см³ для ферритов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ до 5,161, 5,141 г/см³ для ферритов $\text{Sr}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19}$.

Для феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ полученные значения параметров a и c , объема элементарной решетки V и рассчитанной рентгеноструктурной плотности $\rho_{\text{рент}}$ равны 5,8869 и 23,027 $\text{\AA}$, 691,13 $\text{\AA}^3$, 5,102 г/см³ соответственно. Эти значения хорошо согласуются с литературными данными ($a = 5,8844$ $\text{\AA}$, $c = 23,05(3)$ $\text{\AA}$, $V = 691,20$ $\text{\AA}^3$, $\rho_{\text{рент}} = 5,102$ г/см³).

Установлено, что замещение 15% ионов Sr^{2+} , ионный радиус r которых равен 1,20 $\text{\AA}$, меньшими по размеру ионами Ca^{2+} ($r = 1,04$ $\text{\AA}$) приводит к уменьшению параметра a на 0,049% и увеличению параметра c , объема элементарной решетки V на 0,23 и 0,12% соответственно. Для твердых растворов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ увеличение степени замещения x ионов щелочноземельных элементов Sr^{2+} , Ca^{2+} меньшими по размеру ионами Pr^{3+} ($r = 1,00$ $\text{\AA}$) и ионов Fe^{3+} ($r = 0,67$ $\text{\AA}$) большими по размеру ионами Co^{2+} ($r = 0,78$ $\text{\AA}$) приводит к уменьшению параметра a и увеличению параметра c и объема элементарной решетки V . Следовательно, в исследованных системах $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ увеличение степени замещения x приводит к уменьшению межионных расстояний катион – ион кислорода по направлению оси a и к увеличению таких же межионных расстояний по направлению гексагональной оси c . При этом степень гексагональности c/a однофазных образцов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ постепенно увеличивается по уравнениям: $c/a = 3,918 + 0,0961x$, $c/a = 3,9224 + 0,0548x$.

Измерения удельной намагниченности σ , проведенные при температурах 6 и 300 К в

магнитных полях до 14 Т, показывают, что намагниченность насыщения исследуемых ферритов достигается в поле около 3 Т, выше которого наблюдается небольшое безгистерезисное возрастание намагниченности. По полученным при температурах 6 и 300 К петлям гистерезиса определяли удельную намагниченность насыщения σ_s и коэрцитивную силу σH_C , для однофазных образцов намагниченность насыщения n_s , выраженная в магнетонах Бора (μ_B) на одну формульную единицу феррита, рассчитана по формуле (1):

$$n_s = \frac{\sigma_s M}{5585}, \quad (1)$$

где M – молярная масса соответствующего феррита; 5585 – величина, равная произведению магнетона Бора (μ_B) на число Авогадро. Полученные результаты для ферритов исследуемых систем представлены в табл. 1, 2.

Из данных табл. 1 следует, что для ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ возрастание степени замещения x до 0,2 приводит к увеличению намагниченности насыщения n_s при 6 К от величины 19,79 μ_B для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ до 20,31 μ_B . При дальнейшем увеличении x намагниченность n_s уменьшается ($x = 0,3$, $n_s = 20,10$ μ_B). Увеличение намагниченности n_s для ферритов при $x = 0,2$ на 0,52 μ_B по сравнению с намагниченностью $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ показывает, что ионы Co^{2+} , магнитный момент которых равен 3 μ_B , располагаются в А-подрешетке. В соответствии с двухподрешеточной моделью Гортера [7] намагниченность феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ равняется разности магнитных моментов В-подрешетки, в которой расположены 8 ионов Fe^{3+} , и А-подрешетки с четырьмя ионами Fe^{3+} , магнитный момент которых равен 5 μ_B . Если ионы Co^{2+} при образовании твердого раствора феррита $\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$ располагаются в А-подрешетке, то для этого феррита теоретическое значение n_s можно выразить следующей формулой: $n_s = (8 \cdot 5) - (3,8 \cdot 5 + 0,2 \cdot 3) = 20,40$ μ_B .

Таблица 1

Намагниченность насыщения формульной единицы (n_s), удельная намагниченность насыщения (σ_s), коэрцитивная сила (σH_C) ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при температурах 6 и 300 К

x	$T = 6$ К			$T = 300$ К		
	n_s , μ_B	σH_C , Э	σ_s , Гс·см ³ /г	n_s , μ_B	σH_C , Э	σ_s , Гс·см ³ /г
0	19,79	2700	104,10	15,79	3700	83,06
0,1	20,16	3090	105,48	16,23	4240	84,92
0,2	20,31	3200	105,71	16,31	4320	84,89
0,3	20,10	2990	104,07	15,20	4120	78,70
0,4	–	2020	97,91	–	3190	75,72
0,5	–	1870	95,26	–	2950	73,27

Таблица 2

Намагниченность насыщения формульной единицы (n_s), удельная намагниченность насыщения (σ_s), коэрцитивная сила (σH_C) ферритов системы $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при температурах 6 и 300 К

x	$T = 6 \text{ К}$			$T = 300 \text{ К}$		
	n_s, μ_B	$\sigma H_C, \text{Э}$	$\sigma_s, \text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$	n_s, μ_B	$\sigma H_C, \text{Э}$	$\sigma_s, \text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$
0	19,81	2800	104,91	15,84	3870	83,88
0,1	20,19	3070	106,28	16,19	4300	85,22
0,2	20,28	3250	106,12	16,27	4370	85,13
0,3	20,15	3090	104,81	15,12	4210	78,65
0,4	–	2040	98,10	–	3100	76,79
0,5	–	2010	94,95	–	3010	74,49

Эта величина намагниченности n_s для феррита $\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$ на 0,4 μ_B больше, чем для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Экспериментально полученное увеличение n_s для этого твердого раствора равняется 0,52 μ_B , что подтверждает сделанное нами предположение о размещении ионов Co^{2+} в A -подрешетке феррита $\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$. Данные по намагниченности насыщения n_s при 6 К ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, приведенные в табл. 2, показывают, что замещение 15% Sr^{2+} ионами Ca^{2+} не приводит к изменению распределения Co^{2+} между A - и B -подрешеткой.

При температуре 300 К величина намагниченности насыщения n_s ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ (табл. 1) при увеличении степени замещения x до 0,2 постепенно увеличивается от 15,79 μ_B для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ до 16,31 μ_B и при дальнейшем увеличении x намагниченность насыщения n_s уменьшается. Для кальцийсодержащих ферритов при температуре 300 К (табл. 2) наблюдается аналогичная зависимость n_s от x .

В исследуемых системах коэрцитивная сила (σH_C) (табл. 1, 2) достигает максимального значения при $x = 0,2$ при температурах 6 и 300 К. Так, для ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ увеличение степени замещения x до 0,2 приводит при температурах 6 и 300 К к увеличению коэрцитивной силы σH_C от 2700 Э ($T = 6 \text{ К}$), 3700 Э ($T = 300 \text{ К}$) для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ до 3200 Э ($T = 6 \text{ К}$) и 4320 Э ($T = 300 \text{ К}$) для $\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$. Для кальцийсодержащих ферритов σH_C возрастает от 2800 Э ($T = 6 \text{ К}$), 3870 Э ($T = 300 \text{ К}$) для $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ до 3250 Э ($T = 6 \text{ К}$) и 4370 Э ($T = 300 \text{ К}$) для $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$.

Следует отметить (табл. 1, 2), что замещение части ионов Sr^{2+} ионами Ca^{2+} приводит к возрастанию коэрцитивной силы. Так, при 300 К коэрцитивная сила σH_C феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ увеличивается на 4,6% при замещении 15% Sr^{2+} ионами Ca^{2+} , а для

$\text{Sr}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$ такое замещение увеличивает коэрцитивную силу на 1,1%.

Заключение. Ввиду того, что намагниченность насыщения n_s при комнатной температуре для ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при увеличении степени замещения x до 0,2 увеличивается на 3,3 и 2,7%, а коэрцитивная сила σH_C на 16,7 и 12,9% соответственно, то можно полагать, что постоянные магниты из ферритов исследованных систем при $x = 0,1-0,2$ будут иметь энергетическое произведение $(BH)_{\text{max}}$ выше, чем у магнитов из ферритов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

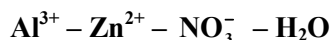
Литература

1. Технология производства материалов магнито-электроники / Л. М. Летюк [и др.]; под общ. ред Л. М. Летюка. – М.: Металлургия, 1994. – 416 с.
2. Yamamoto, H. Magnetic properties of anisotropic sintered magnets using Sr – La – Co system powders by mechanical compounding method / H. Yamamoto, G. Obara // J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2000. – Vol. 47. – P. 796–800.
3. Structural and magnetic properties of hydrothermally synthesised $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrites / H. Mocuta [et al.] // J. of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 364, Iss. 2. – P. 48–52.
4. Influence of the presence of Co on the rare earth solubility in M-type hexaferrite powders / L. Lechevallier [et al.] // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 316, Iss. 2. – P. e109–e111.
5. On the solubility of rare earths in M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite compounds / L. Lechevallier [et al.] // J. of Phys.: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 175203–175212.
6. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М.: Высш. шк., 1976. – 391 с.
7. Гортер, Е. В. Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферритмагнитных окислов / Е. В. Гортер // Успехи физ. наук. – 1955. – Т. 57, № 2. – С. 273–346.

Поступила 31.03.2010

УДК 541.49:546.492:546.47

А. Е. Соколовский, доцент (БГТУ); Е. В. Радион, доцент (БГТУ)

ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ

Методами потенциометрического титрования и диализа изучен процесс гидролиза в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. Рассчитано распределение различных форм Al (III) и Zn (II). Установлено, что Al (III) и Zn (II) образуют гетероядерный гидроксокомплекс.

The hydrolysis processes in the system $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ have been investigated by potentiometric titration and dialysis methods. The distribution of different Al (III) and Zn (II) forms has been calculated upon experimental data. It has been established that Al (III) and Zn (II) form heteronuclear hydroxocomplexes.

Введение. Известно, что при гидролизе ионов Al^{3+} происходит образование полиядерных гидроксокомплексов [1, 2], а в системах $\text{Fe}^{3+} - \text{Al}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ – гетерополиядерного гидроксокомплекса [3]. Ион алюминия (III) образует гетерополиядерный гидроксокомплекс с ионом ртути (II) и не вступает во взаимодействие с ионом кадмия (II) [4]. Изучение гидролитического взаимодействия ионов Al^{3+} с ионами Zn^{2+} проводилось только методом потенциометрического титрования [5] и был сделан вывод о возможности существования в данной системе гетерополиядерных гидроксокомплексов, однако одних результатов потенциометрического титрования недостаточно для полного заключения. Поэтому целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. Для проведения исследований выбраны методы потенциометрического титрования и диализа. Последний позволяет определить долю моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов металлов в растворе. Содержание аквакомплексов и моноядерных форм может быть рассчитано с использованием литературных данных по константам гидролиза.

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

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

Определение содержания ионов алюминия (III) и цинка (II) в секциях диализатора выполнялось следующим образом: вначале титровалась сумма ионов методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии индикатора ПАН. Затем к раствору добавляли кристаллический фторид

натрия для маскировки иона Al^{3+} и определяли концентрацию Al^{3+} методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии того же индикатора [6]. Концентрацию иона Zn^{2+} рассчитывали по разности результатов титрования.

Растворы для исследований с различным молярным отношением $\text{OH}^- / \Sigma \text{Me}$ готовили из исходных растворов нитратов алюминия (III) и цинка (II), в которых определяли концентрации ионов металлов. На основании полученных результатов рассчитывали количество KOH, необходимое для нейтрализации свободной кислоты и установления определенного отношения $\text{OH}^- / \Sigma \text{Me}$, и количество NaNO_3 , требуемое для поддержания постоянной ионной силы. Затем проводили смешение расчетных количеств исходных растворов нитратов металлов, 0,2 М раствора KOH и 1 М раствора NaNO_3 . При частичной нейтрализации свободной кислоты молярное отношение $\text{OH}^- / \Sigma \text{Me}$ обозначали знаком «минус». После термостатирования при температуре 25°C к растворам добавляли дистиллированную воду до необходимого объема. Приготовленные растворы выдерживали в термостате при температуре 25°C в течение 7 сут для установления равновесия.

Поддерживались следующие условия проведения эксперимента: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; молярное отношение $\text{Al}^{3+} : \text{Zn}^{2+} = 1 : 1$; ионная сила – 0,3 моль/л (NaNO_3); температура $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ с помощью воздушного термостата. Определение pH растворов проводили через 7 сут после приготовления. При отношении $\text{OH}^- / \Sigma \text{Me} > 1,0$ в растворах наблюдалась опалесценция, а при еще больших значениях происходило образование осадка. Поэтому перед заполнением диализатора растворы фильтровали и определяли в них остаточные концентрации ионов, а также долю ионов, перешедших в гидроксидный осадок.

Кривая титрования раствора $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+}$ (рис. 1) содержит две области. Первая область в

интервале pH 1,0–3,5 отвечает титрованию азотной кислоты. В связи с тем, что она не представляет интереса с точки зрения анализа состояния ионов алюминия (III) – цинка (II), эта часть кривой была отброшена. Вторая область кривой титрования отвечает титрованию кислотных форм алюминия (III) – цинка (II) и характеризуются наличием двух скачков. Первый скачок при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} = 1,5$ соответствует нейтрализации алюминия (III). При отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} = 2,5$ происходит второй скачок. Судя по величине pH, его можно отнести к нейтрализации ионов цинка (II). В отличие от данных работы [5] скачков, отвечающих нейтрализации каких-либо других гидроксоформ, не обнаружено.

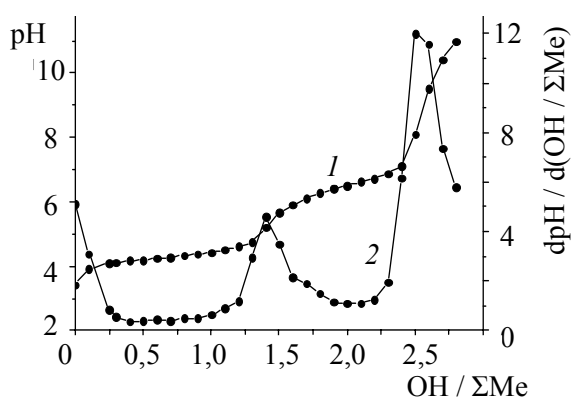


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования системы $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$:
1 – интегральная; 2 – дифференциальная

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

Результаты исследований методом диализа представлены в таблице. Здесь приведены равновесные pH растворов и коэффициенты диализа, которые были рассчитаны по формуле

$$d = \frac{c_{\text{ф}}}{c_{\text{р}}},$$

где $c_{\text{ф}}$ и $c_{\text{р}}$ – концентрации иона металла в фоновой и рабочей ячейках соответственно.

В таблице указаны коэффициенты диализа алюминия (III) и цинка (II) и равновесные pH растворов.

Как следует из приведенных данных, коэффициенты диализа алюминия (III) при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} > 0$ начинают уменьшаться, что указывает на присутствие в растворе полиядерных комплексов алюминия (III). Коэффициенты диализа цинка (II) в этих условиях равны нулю. Однако при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} > 0,5$ они начинают уменьшаться, что указывает на образо-

вание полиядерных комплексов. По литературным данным, образование полиядерных комплексов алюминия (III) начинается при $\text{pH} > 4,2$ [7, 9]. По полученным результатам, в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ полиядерные комплексы алюминия (III) образуются уже при $\text{pH} > 3$. С другой стороны, цинк (II) в индивидуальных растворах при данной концентрации не образует полиядерных гидроксокомплексов. Таким образом, можно сделать вывод об образовании в растворе системы $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ гетерополиядерных гидроксокомплексов. Одновременно необходимо отметить усиление гидролиза иона алюминия (III). Образование осадка в приготовленных растворах не происходило.

Коэффициенты диализа алюминия (III) и цинка (II) в системах $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

$\text{OH} / \Sigma\text{Me}$	pH	$d(\text{Al}^{3+})$	$d(\text{Zn}^{2+})$
–1,0	1,67	1,0	1,0
–0,5	1,76	1,0	1,0
0	3,01	0,96	1,0
0,25	3,51	0,85	1,0
0,5	3,61	0,755	0,98
0,75	3,67	0,52	0,88
1,0	4,08	0,20	0,54

Концентрацию моноядерных ($c_{\text{м}}$) и полиядерных ($c_{\text{п}}$) форм рассчитывали по уравнению

$$d = \frac{0,5c_{\text{м}}}{c_{\text{п}} + 0,5c_{\text{м}}},$$

где d – коэффициент диализа;

Разделив числитель и знаменатель в этом уравнении на общую концентрацию металла в системе, можно найти долю данной формы в растворе ω . Поскольку $\omega_{\text{м}} + \omega_{\text{п}} = 1$, то доля полиядерных форм в растворе равна:

$$\omega_{\text{п}} = \frac{1 - d}{1 + d}.$$

Посредством данного уравнения на основании полученных данных была рассчитана молярная доля ($\omega_{\text{п}}$) полиядерных гидроксокомплексов алюминия (III) и цинка (II).

На основании уравнений материального баланса был проведен расчет содержания моноядерных комплексов алюминия (III) и цинка (II), для которого использовались константы гидролиза [7, 8]: $\text{p}K_1 = 4,0$; $\text{p}K_2 = 5,7$ для алюминия (III) и $\text{p}K_1 = 7,96$; $\text{p}K_2 = 8,94$ для цинка (II). Результаты расчетов приведены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что при образовании гетерополиядерных комплексов алюминия (III) и

цинка (II) доля ионов алюминия (III) в составе полиядерных образований существенно выше, чем цинка (II). При этом доля мооядерных комплексов алюминия (III) значительно меньше, чем аквакомплексов и полиядерных форм. Доля мооядерных комплексов цинка (II) пренебрежительно мала в сравнении с аквакомплексами и полиядерными формами. Это подтверждает предположение о взаимном усилении гидролиза при образовании полиядерных форм амфотерных металлов, сделанное в [5].

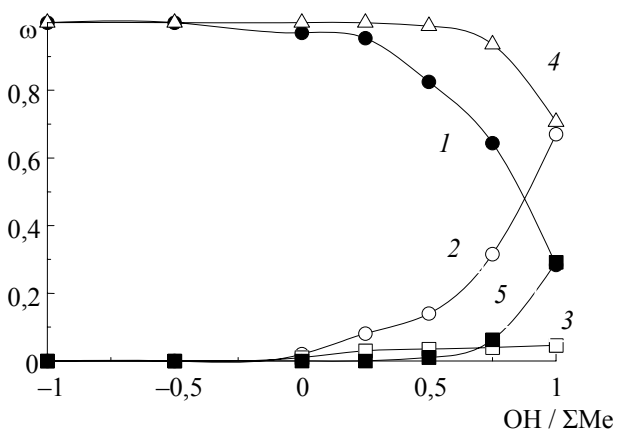


Рис. 2. Распределение комплексных форм в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

1 – $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; 2 – полиядерные комплексы Al^{3+} ; 3 – $\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$; 4 – $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; 5 – полиядерные комплексы Zn^{2+}

С другой стороны, образование значительных количеств гетерополиядерных гидроксокомплексов должно было сказаться на кривой титрования, если бы процесс их образования протекал с участием протонов. Взаимодействие между полиядерными комплексами алюминия и аквакомплексами цинка, возможно, протекает с образованием гетерополиядерного комплекса со структурой, в которой продукты гидролиза ионов цинка (II) просто хаотично включаются в состав полиядерных гидроксокомплексов алюминия (III). Однако более вероятно, что при взаимодействии протекает образование связей $\text{Al} - \text{O} - \text{Zn}$ в составе гетероядерных гидроксокомплексов, которые являются прекурсорами образования осадка алюмината цинка (II).

В последние годы нами было изучено четыре системы, включающие ион алюминия (III) с двухзарядными катионами. Это системы $\text{Al}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [9], $\text{Al}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [4] и система $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, описанная в данной работе. В двух из них: $\text{Al}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ – установлено

образование гетерополиядерных гидроксокомплексов. В двух других, напротив, в процессе гидролиза образовывались только полиядерные формы алюминия (III). Полученных результатов недостаточно для создания теоретических представлений. Поэтому целесообразны дальнейшие исследования систем, включающих алюминий (III) и 2d-металлы.

Заключение. Методами диализа и потенциометрического титрования установлено, что в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ образуются гетерополиядерные гидроксокомплексы.

В системе наблюдается взаимное усиление гидролиза, что, вероятно, связано с амфотерностью обоих металлов.

Литература

1. Радион, Е. В. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование алюминия (III) с железом (III) / Е. В. Радион, Т. Л. Залевская, А. К. Баев // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1994. – № 3. – С. 9–14.
2. Радион, Е. В. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе $\text{Al}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ / Е. В. Радион, Т. Л. Залевская, А. К. Баев // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1994. – № 4. – С. 5–8.
3. Копылович, М. Н. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах $\text{Al}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{III}) - \text{Fe}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ / М. Н. Копылович, Е. В. Радион, А. К. Баев // ЖНХ. – 1995. – Т. 40, вып. 6. – С. 1037–1041.
4. Соколовский, А. Е. Исследование процесса гидроксокомплексообразования в системах $\text{Al}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // ЖПХ. – 2009. – Т. 82, вып. 1. – С. 165–167.
5. Радион, Е. В. Гетероядерные гидроксокомплексы алюминия (III) и 3d-металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Е. В. Радион; ИХНР АН СССР. – Иваново. 1990. – 20 с.
6. Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 264 с.
7. Давыдов, Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах / Ю. П. Давыдов. – Минск: Наука и техника, 1978. – 223 с.
8. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 370 с.
9. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системах $\text{Al}^{2+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 14–16.

Поступила 31.03.2010

УДК 669.55'71'3.69+620.197

О. В. Рева, канд. хим. наук, доцент (БГТУ); В. В. Богданова, д-р хим. наук, профессор (БГТУ)

СОЛЕВАЯ ПАССИВАЦИЯ СПЛАВОВ Zn-Al-Cu КАК СПОСОБ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ В РАСТВОРАХ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Изучены закономерности процессов, протекающих на поверхности сплавов Zn-Al-Cu в растворах различных электролитов, установлены оптимальные условия пассивации поверхности с выравниванием ее микрорельефа за счет формирования плотной пленки аморфных оксидов цинка и алюминия с примесью азотсодержащих соединений. Разработан метод осаждения металлических покрытий из растворов на поверхность сплавов Zn-Al-Cu путем их солевой пассивации, предотвращающей коррозию материала в растворах электролитов.

The regularity of processes, proceeding on the surface of Zn-Al-Cu allow in the different electrolytes, were desired; the optimal conditions of allow surface passivation with it's micro relief equalizing, determine with the formation of dense amorphous Zn and Al oxides with dash of nitrogen compounds, were established. The method of plating the metal coverings from solutions on to Zn-Al-Cu allow surface by way of sole passivation, prevents allow corrosion in base electrolytes, was reworked.

Введение. Сплавы цинка и алюминия, в частности Zn-Al-Cu (ЦАМ), легко поддаются механической обработке и давно применяются в приборостроении, полиграфии, авиационной и автомобильной промышленности, судостроении, производстве предметов домашнего обихода и деталей бытовой техники, работающих в условиях абразивного износа [1, 2]. Кроме того, данные сплавы перспективны для изготовления широкого спектра как декоративных изделий (например фурнитуры для мебели, одежды, обуви и т. д.), так и функциональных в прибор- и машиностроении (коробки передач, детали печатных машин), но их применение сдерживается малой коррозионной устойчивостью сплавов как в кислых, так и в щелочных средах [3–5] и недекоративным внешним видом.

Химическое и гальваническое осаждение защитно-декоративных покрытий на ЦАМ сопряжено с рядом трудностей: детали неконтролируемо растворяются в ваннах обезжиривания, промывки и осаждения металлопокрытий, отравляют электролиты; получаемые покрытия неравномерны, пористы и имеют плохое сцепление с основой. Все известные способы модификации поверхности цинка и алюминия не позволяют получать химико-гальваническим способом качественные защитно-декоративные покрытия на ЦАМ с хорошей адгезией. Обычно подобные проблемы решают путем создания на активных металлах пассивных нанослоев [6–8], но для ЦАМ, который активно растворяется как в кислых, так и в щелочных средах и часто с образованием на поверхности корки продуктов коррозии, способы формирования пассивных пленок не описаны, несмотря на его широкое практическое применение. Химические свойства сплава Zn-Al-Cu изучены слабо.

Целью работы являлось изучение особенностей процессов, протекающих на границе раз-

дела фаз ЦАМ/жидкость в различных электролитах, и поиск путей синтеза пассивного барьерного слоя, блокирующего растворение компонентов сплава, но не препятствующего автокаталитическому или контактному осаждению металлов из растворов.

Методы исследования. Определение толщины пленок металлов, осажденных на поверхность ЦАМ, проводили гравиметрическим методом с помощью аналитических весов ВРЛ-100. Точность измерения $\pm 0,05$ мг.

Вольтамперометрические исследования проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 со стандартной трехэлектродной электрохимической ячейкой, включающей платиновый вспомогательный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Скорость развертки составляла 10 мВ/с. Регистрацию потенциодинамических кривых осуществляли с помощью лабораторного двухкоординатного самописца ЛКД 4-003, pH растворов измеряли на иономере И-110.

Рентгенофазовый анализ исследуемых пленок проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0 на кобальтовом излучении со скоростью записи 1 град/мин. Расшифровку рентгенограмм проводили при помощи программы ЭВМ «Powder Diffraction File» на основе справочных данных и международной картотеки ICPDS 1989.

Рентгенофотоэлектронные спектры подложек регистрировали на электронном спектрометре ЭС-2401 с рентгеновским излучением $Mg_{K\alpha}$ ($h\nu = 1253$ эВ) в вакууме 10^{-7} Па. Диаметр зонда составлял 6 мм, энергетическое разрешение по спектру – 0,1 эВ. Калибровку проводили по линии C 1s с энергией 284,6 эВ. Перед записью спектра образцы подвергались ионной очистке в спектрометре ионами аргона с энергией 1 кэВ в течение 3 мин. Скорость травления составляла 1 нм/мин, зондируемая толщина – 3 нм.

Идентификацию соединений по энергиям химической связи проводили путем разложения пиков сложной формы на гауссовские составляющие с помощью пакета программ PROF для ЭВМ по справочным характеристикам [9].

Исследование микроструктуры поверхности синтезированных пленок выполняли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью растрового электронного микроскопа LEO-912AB. На этом же приборе проводили рентгеноспектральный анализ исследуемых пленок с использованием приставки – рентгеновского микроанализатора (EDX) типа RONTec.

Результаты и обсуждение. Нами были исследованы особенности коррозии сплава ЦАМ в различных средах: 10%-ных растворах кислот, щелочей и ряда солей. Методом гравиметрии было установлено, что наиболее активно (со скоростью до $0,6\text{--}0,8\text{ г/ч}\cdot\text{см}^2$) растворение ЦАМ происходит в кислых средах, причем зависимость уноса массы с единицы площади поверхности от времени практически прямолинейна. Эти данные свидетельствуют об отсутствии накопления на поверхности деталей продуктов коррозии, препятствующих быстрому растворению сплава, что подтверждается результатами рентгенографического анализа обработанной поверхности и вольтамперометрических исследований процесса коррозии (рис. 1, а). Так, потенциал погружения в серноокислый электролит составляет -950 мВ . При самопроизвольном смещении потенциала в более положительную область наблюдается пик интенсивного анодного растворения.

Этим объясняется активное растравливание сплава в кислых электролитах гальванического и химического никелирования и меднения.

По данным гравиметрии, в щелочных средах скорость коррозии ЦАМ на три порядка ниже, чем в кислых ($\sim 0,15 \cdot 10^{-2}\text{ г/ч}\cdot\text{см}^2$), причем через некоторое время происходит замедление растворения сплава, очевидно, за счет накопления на поверхности слабо растворимых гидроксосоединений цинка и алюминия. Данные вольтамперометрии (рис. 1, б) свидетельствуют, что потенциал погружения электрода из ЦАМ в щелочную среду, равный -400 мВ , соответствует началу пика анодного растворения, ток которого, однако, на порядок ниже, чем в кислой среде. И в том, и в другом случае в результате коррозии формируется очень развитая рыхлая пористая поверхность, непригодная к дальнейшему осаждению покрытий (рис. 2).

Таким образом, для модификации поверхности ЦАМ кислые растворы непригодны по причине активной коррозии сплава с формированием очень развитой рыхлой микроструктуры поверхности, а щелочные – из-за накопления на поверхности рыхлой пленки продуктов

коррозии. В связи с этим нами были изучены процессы, протекающие на границе раздела фаз ЦАМ/электролит в растворах NaCl , Na_2CO_3 , NH_4Cl и других солей с pH от 5,5 до 8,5.

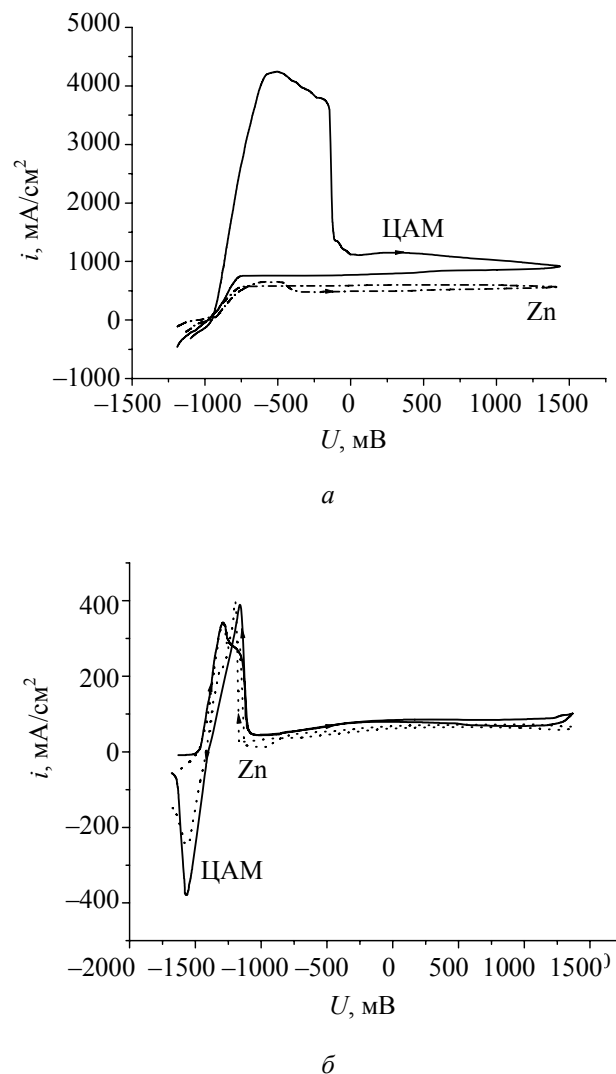
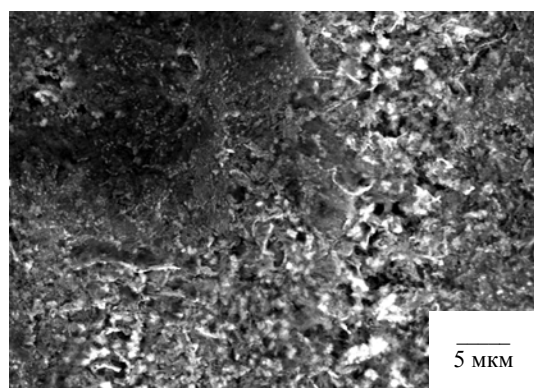
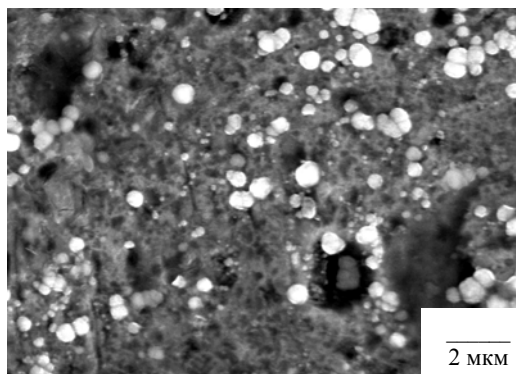


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы для электродов из цинка и ЦАМ: а – в среде 10%-ной H_2SO_4 ; б – 10%-ного NaOH

Методом гравиметрии было установлено, что в этих условиях растворения сплава практически не происходит, что подтверждается отсутствием соответствующих пиков на вольтамперограммах (рис. 3). В растворах солей коррозия ЦАМ с образованием на поверхности образца шлама из плохо растворимых соединений цинка и алюминия происходит в анодной области при U не менее $+1000\text{ мВ}$ и только при условии наложения внешнего потенциала. Потенциал, самопроизвольно устанавливающийся на поверхности электрода, в растворах изученных солей составляет от -1100 до -1200 мВ и без наложения внешнего тока сохраняется неизменным.



а

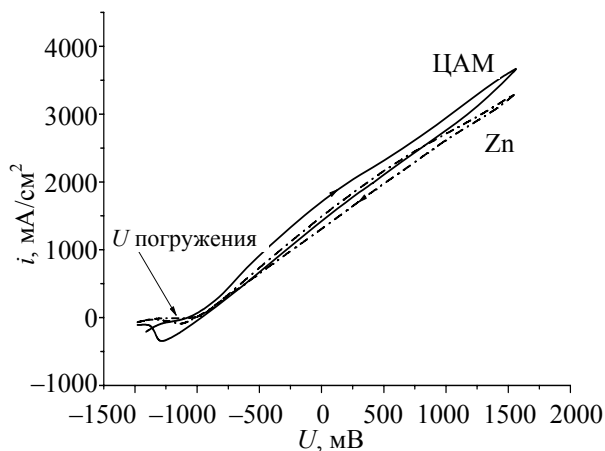


б

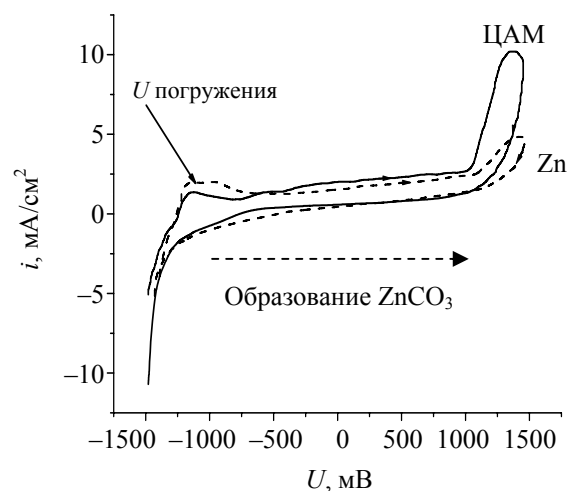
Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии поверхности ЦАМ после коррозии:
а – в среде 10%-ной H_2SO_4 ; б – 10%-ного NaOH

В растворе Na_2CO_3 потенциал погружения соответствует очень малому анодному току $\sim 2 \text{ mA/cm}^2$ (рис. 3, б). При длительном нахождении сплава в растворе Na_2CO_3 на его поверхности медленно образуется порошкообразный белый налет карбоната цинка. Для растворов NaCl и NH_4Cl потенциал погружения соответствует либо нулевому, либо незначительным катодным (на втором скане) токам $\sim 250 \text{ mA/cm}^2$ (рис. 3, а, в): вероятно, на поверхности электрода происходит адсорбция ионов из раствора, не сопровождающаяся изменениями внешнего вида электрода и образованием заметных количеств соединений Al и Zn. Несмотря на отсутствие растворения сплава в слабокислых и нейтральных средах, природа катионов и анионов растворов оказывает принципиальное влияние на характер процессов, протекающих на границе раздела фаз ЦАМ/электролит. Нами найдено, что после обработки сплава ЦАМ в растворах ряда аммонийных солей в отсутствие тока наблюдается пассивация его поверхности. Эта солевая пассивация хотя и не фиксируется гравиметрически, но доказывается пассивностью обработанной поверхности в элек-

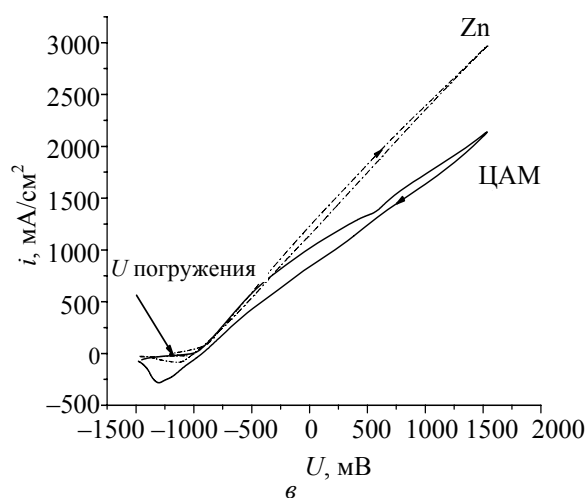
тролитах химического осаждения меди и никеля, pH которых составляет 12,5–13,0.



а



б



в

Рис. 3. Циклические вольтамперограммы коррозии цинка и сплава ЦАМ в 10%-ных растворах солей:
а – NH_4Cl ; б – Na_2CO_3 ; в – NaCl

Возможно, что окончательное формирование пассивной пленки происходит уже при погружении сплава с адсорбционным слоем на поверхности в щелочную среду. Обработка ЦАМ в растворах других солей с такими же pH и концентрациями (NaCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , KCl , NaNO_3 , KNO_3 и др.) не предотвращает растворение сплава в растворах металлизации, что косвенно подтверждает предположение о специфическом влиянии катиона $(\text{NH}_4)^+$.

В свете полученных результатов большой интерес представляют химический состав и структура пассивной пленки. По данным рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа, на поверхности пассивированного сплава обнаружены только металлические Zn , Al , Cu . Результаты рентгенофотоэлектронно спектроскопического исследования показывают наличие на обработанной поверхности аморфных оксидов цинка и алюминия, соединений $(\text{NH}_4)^+$ и азотсодержащих соединений невыясненного состава. По имеющимся справочным данным [9] невозможно идентифицировать ряд экспериментально полученных пиков.

Формирование на поверхности сплава Zn-Al-Cu пассивного аморфного слоя сложного химического состава подтверждается также данными СЭМ, свидетельствующими, что микроструктура поверхности, обработанной растворами солей аммония, несколько изменяется по сравнению с исходной (рис. 4). Общий рельеф поверхности выравнивается, глубокие трещины и резкие выступы сглаживаются без образования грубых перепадов рельефа и пор (рис. 4, б), тогда как в растворах других солей поверхность ЦАМ становится более рыхлой и неоднородной, с глубокими кавернами (рис. 4, в).

Особый интерес представляет устойчивость пассивной пленки в растворах химического меднения и никелирования. Если исходный сплав Zn-Al-Cu в щелочных растворах металлизации быстро и бесконтрольно растворяется,

так что процесс коррозии доминирует над химическим осаждением металла, то пассивная азотсодержащая пленка достаточно устойчива для предотвращения коррозии сплава в растворах осаждения металлов, но при этом не препятствует автокаталитическому осаждению меди и никеля.

При изучении кинетики химического осаждения металлов на поверхности пассивированного ЦАМ было установлено, что никель осаждается на эту поверхность только в присутствии в растворе восстановителя, т. к. контактное восстановление никеля неизвестно. Как видно из циклических вольтамперограмм (рис. 5, а) в растворе никелирования, не содержащем восстановителя, потенциал погружения, равный -1050 мВ, соответствует нулевому току, а в присутствии восстановителя – катодной области (рис. 5, б). Отсутствие на вольтамперометрической кривой пиков и плато свидетельствует об отсутствии побочных процессов.

Осаждение меди на пассивированной поверхности ЦАМ возможно как в присутствии восстановителя, так и в его отсутствие, когда вначале наблюдается частичное растворение образца, а затем ускорение автокатализа слоем меди, образовавшимся по механизму контактного обмена.

Данные вольтамперометрического исследования подтверждают более сложный механизм формирования пленки меди по сравнению с никелем (рис. 6). Для раствора меднения в отсутствие восстановителя потенциал погружения -1100 мВ соответствует катодной области, причем в обширной области потенциалов от -250 до $+250$ мВ, соответствующей области нулевых токов, наблюдается несколько слабых пиков, явно относящихся к процессам контактного обмена (рис. 6, а). В присутствии восстановителя (рис. 6, б) эти пики практически не выражены.

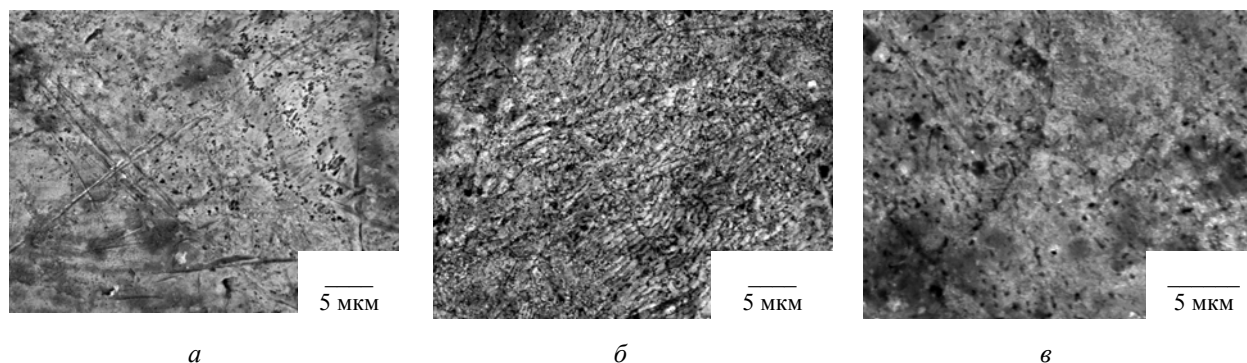
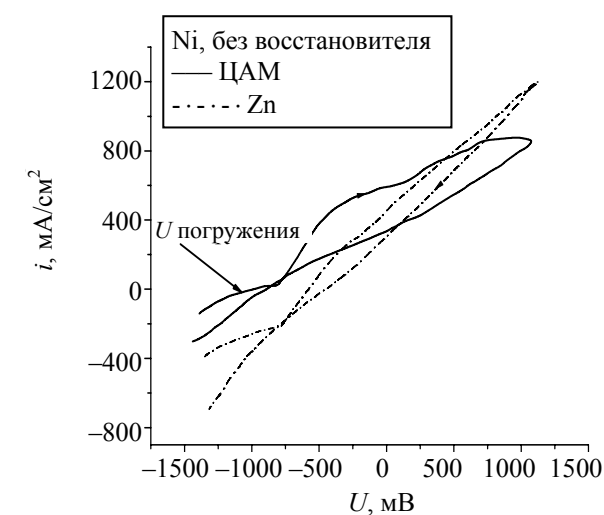
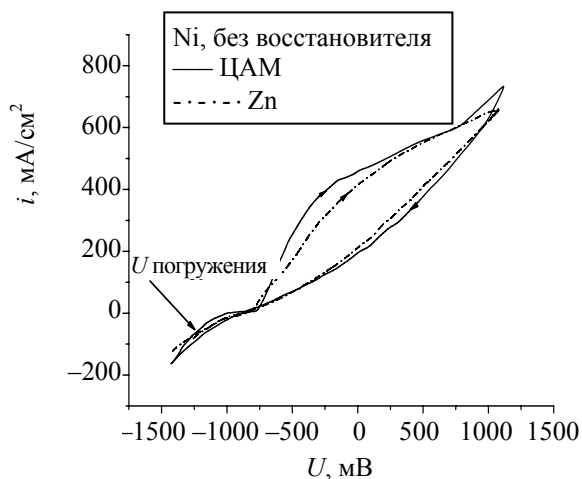


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии поверхности ЦАМ: а – исходного; б – после обработки в 10%-ом растворе NH_4Cl ; в – 10%-ном растворе Na_2CO_3

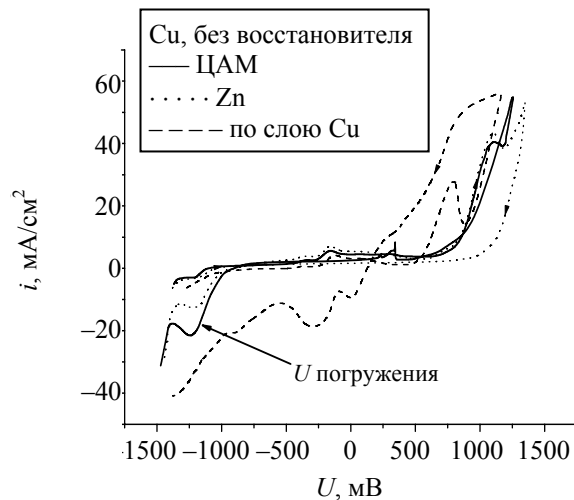


а

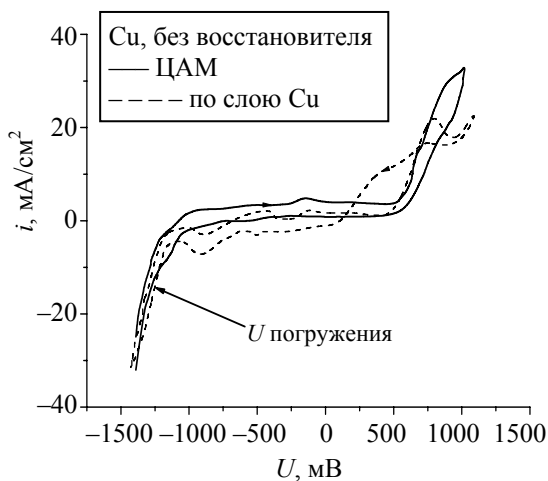


б

Рис. 5. Циклические вольтамперограммы для электрода из сплава ЦАМ в электролите химического никелирования: а – без восстановителя; б – в присутствии восстановителя

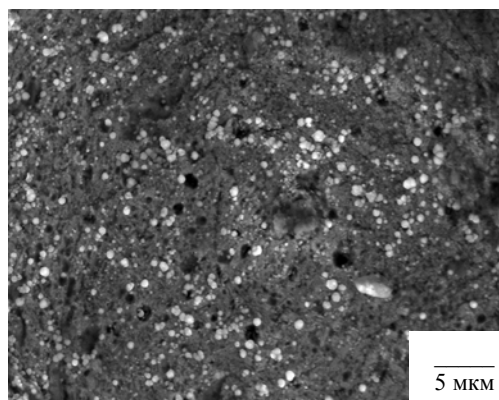


а

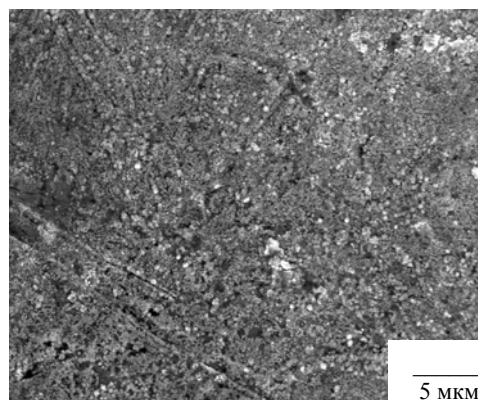


б

Рис. 6. Циклические вольтамперограммы сплава ЦАМ в электролите химического меднения: а – без восстановителя; б – в присутствии восстановителя



а



б

Рис. 7. Электронно-микроскопические фотографии поверхности ЦАМ после химического осаждения 0,3 мкм: а – никеля; б – меди

Данные СЭМ свидетельствуют, что в процессе химического осаждения никеля и меди микроструктура поверхности сплава Zn-Al-Cu выравнивается, становится плотной и равномерной (рис. 7). Очевидно, тонкие слои меди и никеля (~0,5 мкм) полностью экранируют поверхность ЦАМ и закрывают поры, по которым обычно протекает коррозия. Следует подчеркнуть, что в результате химического осаждения меди формируется барьерный слой значительно более плотный и равномерный, чем слой никеля такой же толщины, по всей видимости, в результате более глубокого и плотного заполнения пор при контактном обмене (рис. 7).

Полученные пленки меди и никеля толщиной 0,5–0,8 мкм впервые позволили обеспечить последующее гальваническое осаждение блестящих никелевых покрытий из горячих кислых электролитов типа электролита Уотса на сплав ЦАМ. Гальванические покрытия, осажденные по барьерным слоям никеля и меди, обладают высокой адгезией к основе, коррозионной устойчивостью и декоративным внешним видом.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что в растворах солей аммония наблюдается пассивация поверхности сплава Zn-Al-Cu с выравниванием ее микрорельефа, что обусловлено формированием плотного слоя аморфных оксидов цинка и алюминия с примесью азотсодержащих соединений не выясненного состава. В растворах других солей с теми же рН и концентрациями данного эффекта не наблюдается, что подтверждает предположение о специфической адсорбции ионов NH_4^+ на поверхности сплава. Найдено, что в щелочных растворах химического осаждения меди и никеля пассивная пленка предотвращает коррозию ЦАМ, но не препятствует автокаталитическому восстановлению меди и никеля. Полученные барьерные пленки меди и никеля толщиной 0,5–0,8 мкм плотные, равномерные и практически беспористые; они позволяют обеспечить последующее гальваническое осаждение блестящих никелевых и медных покрытий из горячих кислых электролитов на сплав ЦАМ, что невозможно при стандартной подготовке материала. Доказано, что химическое осаждение меди на пассивированной поверхности ЦАМ возможно как в присутствии восстановителя, так и в его отсутствие по механизму контактного вытеснения (в отличие от осаждения никеля) с формированием значительно более равномерных и плотных пленок металла с полным заполнением пор подложки.

Литература

1. Гуляев, А. П. Металловедение / А. П. Гуляев. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1986. – 541 с.
2. Кечин, В. А. Цинковые сплавы / В. А. Кечин, Е. Я. Люблинский. – М.: Металлургия, 1986. – 245 с.
3. Томашов, Н. Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – М.: Металлургия, 1993. – 413 с.
4. Штанько, В. М. Электрохимическая обработка металлопродукции: справочник / В. М. Штанько, Э. А. Животовский. – М.: Металлургия, 1986. – 355 с.
5. Ульянов, Е. А. Коррозионностойкие стали и сплавы: справочник / Е. А. Ульянов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1991. – 255 с.
6. Химическая энциклопедия: в 5 т. / редкол.: И. Л. Кнунянц (гл. ред.) [и др.]. – М.: Большая Рос. Энциклопед. – 1992. – Т. 3. – 640 с.
7. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.
8. Грилихес, С. Я. Электрохимические и химические покрытия. Теория и практика / С. Я. Грилихес, К. И. Тихонов. – Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1990. – 288 с.
9. Нефедов, В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: справочник / В. И. Нефедов. – М.: Химия, 1985. – 256 с.

Поступила 31.03.2010

УДК 628.31

В. И. Романовский, ассистент (БГТУ); В. Н. Марцуль, доцент (БГТУ)

РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ И КАНАЛИЗАЦИИ

Данная статья посвящена исследованию осадков сточных вод очистных сооружений канализации. Авторами статьи был проанализирован большой объем литературных данных, который поспособствовал разработке методики определения состава и свойств осадков сточных вод, позволяющей оперативно получать информацию об их составе, на основании которой может быть выбран метод переработки или использования. Предложенная методика рассмотрена на примере анализа осадков очистных сооружений канализации, образующихся при очистке смеси хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий и предприятий по производству химических волокон.

Given article is devoted to research of waste deposits treatment facilities of the water drain. Authors of article had been analyzed great volume of literature data which has allowed to develop a technique of structure definition and properties of sewage deposits which allows to receive operatively the information on their structure on which basis the processing or use method can be chosen. The offered technique is considered on an example of the analysis of deposits of treatment facilities the water drains formed at clearing of a mix economic-household and industrial sewage of the oil refining enterprises, and the enterprises for manufacture of chemical fibres.

Введение. Осадки сточных вод очистных сооружений канализации – сложная многокомпонентная и многофазная система. В осадках сточных вод содержится большое количество микроорганизмов, в том числе патогенных, токсичные соединения, особенно ионы тяжелых металлов (Co, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn и др.). Вместе с тем осадки сточных вод являются ценным сырьем, которое может быть вовлечено в хозяйственный оборот.

В Республике Беларусь количество осадков, накопленных на иловых площадках и других объектах, составляет более 2 млн. т.

Традиционными (не считая предварительной обработки) методами использования осадков очистных сооружений канализации являются:

- применение в качестве сельскохозяйственного удобрения;
- компостирование;
- анаэробное сбраживание с получением биогаза;
- сжигание;
- захоронение.

Для выбора направления использования осадков сточных вод необходимо обладать информацией об их составе. Учитывая то, что осадки содержат широкий спектр органических веществ различной молекулярной массы, неорганические вещества в различном фазовом состоянии, исследование их состава представляет довольно сложную задачу. В настоящее время отсутствуют методики определения показателей, характеризующих состав и свойства осадков, которые учитывают особенности этого объекта исследования. Поэтому целью работы была разработка методики исследования осадков сточных вод, позволяющей оперативно получать информацию об их

составе, на основании которой может быть выбран метод переработки или использования.

Общая методика исследований осадков сточных вод. На основании оценки и практической апробации различных схем исследования вещественного и элементного состава осадков сточных вод выбрана методика, включающая первоначальное определение содержания макро- и микроэлементов, на основании которой можно сделать вывод о возможности их использования в качестве удобрения или анаэробного сбраживания с получением биогаза, при этом определяются:

- pH осадков по ГОСТ 26483-85;
- влажность и содержание сухого вещества (плотный остаток) осадков по ГОСТ 26713-85;
- прокаленный остаток (зольность) и потери при прокаливании (содержание органических веществ) по ГОСТ 27980-88.

Для предварительной оценки диапазона концентраций элементов в сухом остатке, а также выбора условий проведения детального исследования элементного состава методом атомно-абсорбционной спектроскопии использовали рентгенофлуоресцентную энергодисперсионную спектроскопию и метод сжигания проб в токе кислорода с последующим газохроматографическим определением оксидов элементов (серы, азота, водорода, углерода).

Определение элементного состава сухого и прокаленного остатка проводили для оценки содержания элементов в органической и минеральной части проб, что необходимо, например, при определении возможности использования осадков для получения биогаза.

Элементный анализ осадков сточных вод на данном этапе исследований осуществляли на

микроскопе JSM 5610 LV с системой химического анализа EDX JED 2201 JEOL (Япония) методом рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектроскопии. Погрешность данного метода составляет 0,1%.

Результаты исследований позволяют выбрать методики определения содержания отдельных элементов с заданной точностью.

Так, например, для использования осадков сточных вод в качестве удобрения или для рекультивации земель необходимо определить концентрацию тяжелых металлов с точностью до 1 мг/кг. Также следует провести дополнительные исследования по расчету массовой доли общего азота, фосфора и калия по ГОСТу:

– массовая доля общего азота, %, в пересчете на сухое вещество по ГОСТ 26715-85;

– массовая доля общего фосфора, %, в пересчете на сухое вещество по ГОСТ 26717-85;

– массовая доля общего калия, %, в пересчете на сухое вещество по ГОСТ 26718-85.

Содержание тяжелых металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии [1] на спектрометре с электротермической атомизацией проб (метод графитовой кюветы) «Сатурн-3-П1» с использованием ламп ВСБ и ЛТ-2, а также на атомно-абсорбционном спектрометре Avanta, оснащенном графитовой печью GF3000 и автосемплером PAL3000, обеспечивающим автоматическое разбавление проб при построении градуировочных графиков и анализе образцов.

Определение содержания тяжелых металлов проводили после минерализации предварительно высушенных проб. Минерализацию осуществляли на СВЧ-минерализаторе Минотавр-2. Валовое содержание металлов: к пробе осадка 0,2–1,0 г (в пересчете на сухое вещество) добавляли 10 см³

азотной кислоты и 1 см³ пероксида водорода. Смесь нагревалась и после выпаривания обрабатывалась еще два раза так, как описано выше.

Экспериментальная апробация методики. Объектом исследований в работе были осадки очистных сооружений канализации, образующиеся при очистке смеси хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий и предприятий по производству химических волокон.

Результаты исследования осадков иловых площадок нефтеперерабатывающего предприятия представлены ниже.

Вещественный состав осадков приводится в табл. 1.

Таблица 1

Влажность и содержание органических веществ в исследуемых пробах иловых площадок

№ иловой площадки	Массовая доля влаги, %	Массовая доля органического вещества, %
1	70,5	51,4
2	71,5	51,6
3	72,8	50,4
4	73,7	50,0

Отношение содержания минеральных и органических веществ во всех исследуемых пробах изменяется незначительно и составляет примерно 1 : 1.

Результаты исследования осадков сточных вод методом рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектроскопии представлены в табл. 2.

Содержание тяжелых металлов определяли в сухом остатке после их мокрой минерализации методом атомно-абсорбционной спектроскопии (табл. 3).

Таблица 2

Содержание элементов в сухом остатке

№ иловой площадки	г/кг							мас. %				
	Cd	Ni	Cr	Zn	Cu	Hg	As	Ca	P*	K*	S	N*
1	0,26	0,20	0,18	0,44	0,55	0,00	0,00	3,48	4,08	1,79	0,71	1,41
2	0,21	0,00	0,01	0,32	0,00	0,00	0,00	3,37	3,84	1,64	0,68	1,26
3	0,00	0,00	0,03	0,24	0,19	0,00	0,34	3,82	1,77	0,70	1,15	1,51
4	0,19	0,12	0,23	0,27	0,00	0,00	0,00	4,02	3,82	1,98	0,66	1,12

* Приведено среднее значение из результатов, полученных методом рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектроскопии и по ГОСТ 26715-85, 26717-85, 26718-85.

Таблица 3

Содержание элементов в сухом остатке (для усредненных проб) С, мг/кг

№ иловой площадки	C _{Zn}	C _{Cd}	C _{Pb}	C _{Fe}	C _{Co}	C _{Ni}	C _{Cu}	C _{Cr}	C _{Hg}	C _{As}
1	854,3	1,5	42,9	23253,0	3,7	47,7	187,3	302,0	1,9	2,7
2	1026,1	1,8	56,4	15043,0	4,9	116,4	228,0	339,8	2,5	2,7
3	1168,3	2,1	56,3	9547,7	5,5	61,8	267,8	419,7	3,6	3,2
4	976,3	1,7	46,3	14737,7	4,5	53,1	216,8	300,6	3,1	2,5

Таблица 5

Содержание элементов в сухом остатке С

№ пробы	C _{Zn} , мг/г	C _{Cd} , мг/г	C _{Pb} , мг/г	C _{Co} , мг/г	C _{Ni} , мг/г	C _{Cu} , мг/г	C _{Cr} , мг/г	S, мас. %	N, мас. %	C, мас. %	H, мас. %
1	8,13	0,00	0,03	0,00	0,11	0,90	0,26	0,75	2,9	22,4	6,8
2	3,83	0,00	0,02	0,00	0,30	1,10	0,30	0,20	2,2	37,7	7,2
3	2,10	0,00	0,00	0,00	0,24	1,10	0,19	0,10	2,0	46,2	7,3
4	18,58	0,00	0,00	0,19	0,08	0,50	0,50	0,15	3,4	40,4	7,2

Результаты определения рН осадков сточных вод для усредненных проб:

- иловая площадка № 1 – 7,87;
- иловая площадка № 2 – 7,75;
- иловая площадка № 3 – 7,83;
- иловая площадка № 4 – 8,10.

Полученные результаты дают возможность рекомендовать данные осадки сточных вод к использованию в качестве удобрения. Критерием пригодности осадка к использованию в качестве удобрения выступают принятые технические условия ТУ ВУ 300003249.001-2009 «Удобрения из осадков сточных вод».

Результаты исследования осадков сточных вод предприятия по производству искусственных волокон представлены ниже.

В работе исследовались следующие пробы:

- 1 – осадок первичных отстойников (I очередь);
- 2 – осадок первичных отстойников (II очередь);
- 3 – осадок первичных отстойников (III очередь);
- 4 – активный ил.

Содержание минеральных и органических веществ в исследуемых пробах представлено в табл. 4.

Таблица 4

Влажность и содержание органических веществ в исследуемых пробах

№ пробы	Массовая доля влаги, %	Массовая доля органического вещества, %
1	97,9	65,6
2	98,5	73,4
3	96,1	76,7
4	99,3	72,5

Содержание тяжелых металлов в сухом остатке определяли методом рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектроскопии, а содержание углерода, азота, серы и водорода

по результатам газохроматографического анализа (табл. 5).

Белки, жиры и углеводы определяли в органическом веществе в пробах № 4 и 5 (табл. 6).

Таблица 6

Содержание белков, жиров и углеводов в органическом веществе, %

№ пробы	Белки	Жиры	Углеводы
4	48	14	9
5	46	18	11

Анализ полученных данных позволяет обосновать направление использования исследуемых осадков сточных вод для анаэробного сбраживания с целью получения биогаза.

Закключение. Разработана методика исследования осадков сточных вод, позволяющая оперативно (в течение нескольких рабочих дней) определить состав и свойства осадков и выбрать направление их использования. Экспериментальная апробация методики была проведена на осадках очистных сооружений канализации, образующихся при очистке смеси хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод нефтеперерабатывающего завода и предприятия по производству химических волокон. По результатам исследований рекомендовано осадки сточных вод нефтеперерабатывающего завода использовать в качестве удобрения, а осадки сточных вод предприятия по производству искусственных волокон – для анаэробного сбраживания с целью получения биогаза.

Литература

1. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства / под ред. А. М. Артюшина. – М.: ЦИНАО, 1992. – 61 с.

Поступила 31.03.2010

УДК 661.183.129

И. Ю. Козловская, аспирант (БГТУ); В. Н. Марцуль, доцент (БГТУ)

СВОЙСТВА ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

В процессах очистки сточных вод сорбционные материалы используются в значительных количествах. Перспективным сырьем для производства сорбентов является отработанный цеолитсодержащий катализатор крекинга углеводородов нефти. В работе проведен сравнительный анализ сорбционных свойств отработанного катализатора и синтетических цеолитов типа NaA и CaX, который показал, что сорбционная емкость отработанного катализатора сравнима с сорбционной емкостью синтетических цеолитов.

In the process of wastewater treatment sorbents are used in significant quantities. Promising raw material for production of sorbents is spent zeolite catalyst cracking of petroleum hydrocarbons. The comparative analysis of the sorption properties of spent catalyst and synthetic zeolites such as NaA and CaX, which showed that the sorption capacity of the spent catalyst is comparable with the sorption capacity of synthetic zeolites.

Введение. Сорбционные материалы используются в процессах очистки сточных вод для удаления различных загрязняющих веществ, находящихся в ионизированном или растворенном состоянии. Использование эффективных сорбентов сдерживается их высокой стоимостью. В Республике Беларусь сорбенты производятся в незначительных количествах. Большинство материалов этого вида импортируется.

Среди эффективных сорбентов особое место занимают цеолиты, которые применяются для очистки сточных вод, разделения компонентов воздуха, извлечения радиоактивных изотопов из жидких отходов атомной промышленности, сушки хладагентов [1]. В качестве перспективного сырья для получения сорбционных материалов для очистки сточных вод может рассматриваться отработанный цеолитсодержащий катализатор процесса каталитического крекинга. Повторное использование и переработка отработанного цеолитсодержащего катализатора каталитического крекинга углеводородов нефти является актуальной проблемой, т. к. вовлечение этих отходов в хозяйственный оборот позволит значительно снизить уровень их воздействия на окружающую среду и сократить расходы, связанные с их хранением и транспортировкой.

В качестве катализаторов крекинга используются синтетические алюмосиликаты в форме цеолитов, которые содержат редкоземельные элементы. Содержание цеолита типа Y в редкоземельной форме в катализаторе составляет от 3 до 25%. Расход катализатора достигает 2,5 кг/т сырья (в среднем 1,1 кг/т сырья).

Регенерация отработанного катализатора представляет собой двухступенчатый процесс – на первой ступени при относительно низкой температуре из катализатора удаляется весь водород и 80–90% углерода и серы, на второй ступени в

избытке кислорода при температуре 650–750°C выжигается кокс до содержания менее 0,1% [2].

Регенерация позволяет использовать катализатор для участия в процессе крекинга, но значительное его количество переходит в отходы. Только на Мозырском НПЗ количество отработанного катализатора достигает 2-х тыс. т/год. Он относится к отходам 3-го класса опасности и складывается в отвале производственных отходов, вызывая загрязнение атмосферного воздуха и подземных вод.

Необходимо отметить, что входящий в состав отхода цеолит имеет уникальное свойство: его каркас, образованный тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{-4}$ и $[\text{AlO}_4]^{-4}$, пронизан полостями и каналами, в которых находятся молекулы воды и катионы металлов, благодаря чему катализатор на основе цеолита обладает высокой обменной и сорбционной способностью [2].

Целью работы является сравнительный анализ сорбционных свойств отработанного цеолитсодержащего катализатора и синтетических цеолитов типа NaA и CaX.

Цеолиты типа X и Y – октаэдрические кристаллы типа фозажита, цеолит типа A является новой формой с кубическими кристаллами размером 1–2 мкм [3].

Основная часть. Размеры, форму и состав поверхности гранул отработанного катализатора оценивали при увеличении до 1000 крат методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе JSM 5610 LV с системой химического анализа EDX JED 2201 JEOL (Япония).

Отработанный катализатор представляет собой порошок серого цвета с пористостью 27%. Дисперсный состав его неоднороден, размеры частиц находятся в диапазоне от 0,4 до 1,0 мкм, медианный диаметр составляет 0,7 мкм. Частицы катализатора имеют сферическую форму.

Средний размер частиц отработанного катализатора отличен от размера кристаллов типичных синтетических цеолитов NaA и CaX. Значение радиуса частиц порошка этих цеолитов находится в диапазоне 1–5 мкм [3]. Величина истинной плотности отработанного катализатора составляет 1,78 г/см³, насыпная плотность – 1,30 г/см³. Эти значения для синтетических цеолитов составляют 1,9–2,3 г/см³ [2].

Внешний вид частиц катализатора представлен на рис. 1.

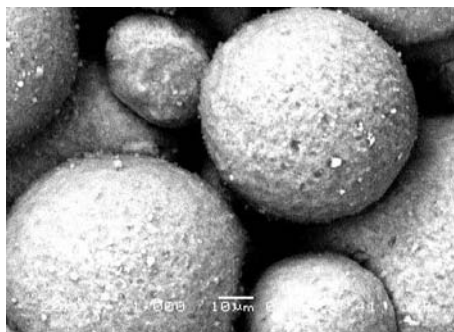


Рис. 1. Частицы отработанного цеолитсодержащего катализатора

Методом электронной микроскопии были получены данные по элементному составу отработанного катализатора каталитического крекинга, приведенные в таблице.

Элементный состав отработанного цеолитсодержащего катализатора каталитического крекинга

Элемент	Содержание, %
O	50,28
Al	25,85
Si	21,58
La	1,22
Na	1,07

В пересчете на оксиды на долю Al₂O₃ приходится 50,40%, SiO₂ – 47,98%. Цеолит в катализаторе находится в форме NaY.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что оксид алюминия в образцах катализатора находится в различных модификациях, основной из которых является δ-форма. Кремний присутствует в виде оксида, а также в незначительном количестве в нестехиометрическом соединении с кислородом.

Таким образом, основываясь на литературных данных о структуре цеолитов, а также на результатах анализа элементного и фазового состава отработанного катализатора, можно говорить о возможности его использования в качестве сорбента.

Содержание органических веществ оценивали по значению химического потребления

кислорода (ХПК) [4]. ХПК определяли в экстракте после кипячения суспензии катализатора в воде. Установлено, что в отработанном катализаторе не содержатся вещества, экстрагируемые водой при температуре 100°C. Об этом свидетельствует сравнение значений ХПК экстракта и дистиллированной воды, используемой для экстракции.

Определение сорбционной емкости отработанного катализатора проводилось по ионам меди и железа в диапазоне концентраций металлов от 1 до 100 мг/л, при pH = 3,5 и 5,0 соответственно. Контроль значения величины pH обязателен, т. к. при его увеличении больше 5,3 для меди и 7,5 для железа возможно осаждение ионов металлов за счет образования гидроксо-комплексов. Время сорбции составляло 24 ч, температура – 20°C.

Содержание железа в пробах определяли фотометрически [5], меди – титриметрически и фотометрически в зависимости от концентрации [5, 6].

Изотермы сорбции ионов меди и железа отработанным катализатором представлены на рис. 2 (диапазон концентраций от 1 до 100 мг/л) и на рис. 3 (диапазон 1–10 мг/л).

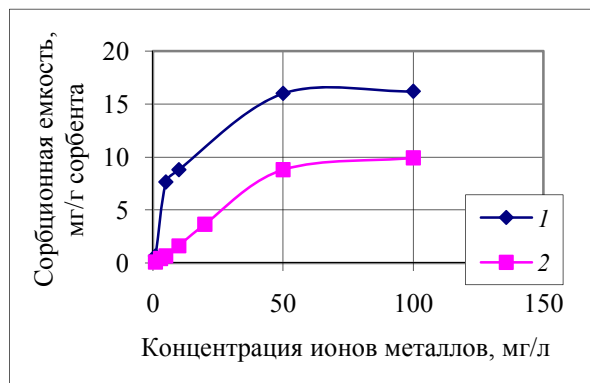


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов меди и железа отработанным катализатором:
1 – железо; 2 – медь

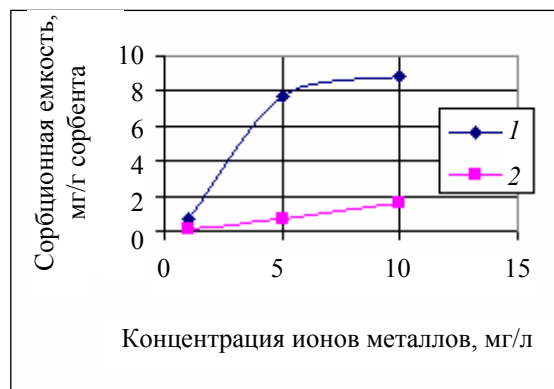


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов железа и меди отработанным катализатором:
1 – железо; 2 – медь

Представленные выше изотермы иллюстрируют, что полная сорбционная емкость отработанного цеолитсодержащего катализатора по ионам железа и меди в диапазоне концентраций до 100 мг/л не превышает 15 мг/г сорбента.

Изотермы сорбции по ионам железа и меди для синтетических цеолитов NaA и CaX приведены соответственно на рис. 4 и 5.

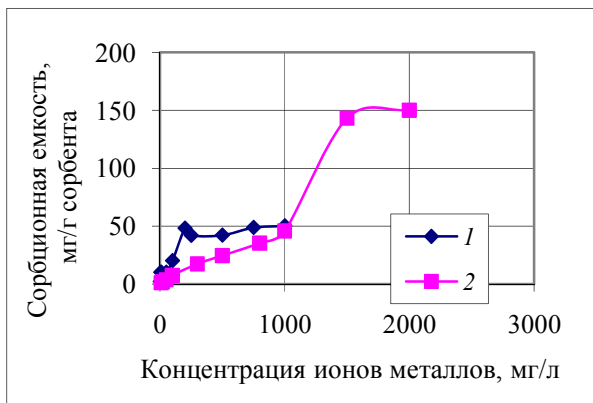


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов меди и железа синтетическим цеолитом NaA:
1 – железо; 2 – медь

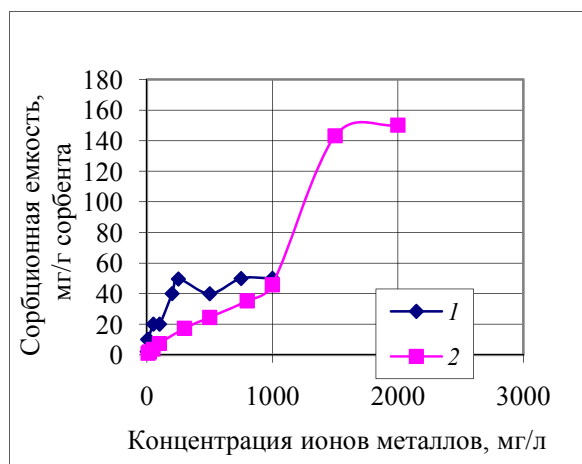


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов меди и железа синтетическим цеолитом CaX:
1 – железо; 2 – медь

Сорбционная емкость синтетических цеолитов по ионам железа достигает 50 мг/г сорбента, по ионам меди – 150 мг/г сорбента при высоких концентрациях адсорбтива (500–2000 мг/л). В диапазоне концентраций 0,01–0,20 г/л сорбционная емкость синтетических цеолитов и отработанного катализатора практически не отличается.

Для изучаемых сорбентов был определен коэффициент концентрации – отношение исходной концентрации ионов в растворе к концентрации ионов в сорбенте. Зависимость коэффициента концентрации от исходной концентрации

ионов металла в растворе при сорбции отработанным катализатором представлена на рис. 6.

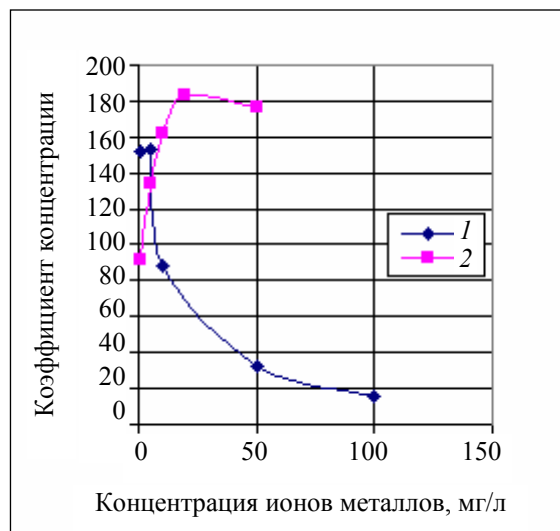


Рис. 6. Зависимость коэффициента концентрации от концентрации ионов металла в растворе при сорбции на отработанном катализаторе:
1 – железо; 2 – медь

На рис. 7 изображена зависимость коэффициента концентрации от исходной концентрации ионов в растворе при сорбции на синтетическом цеолите NaA.

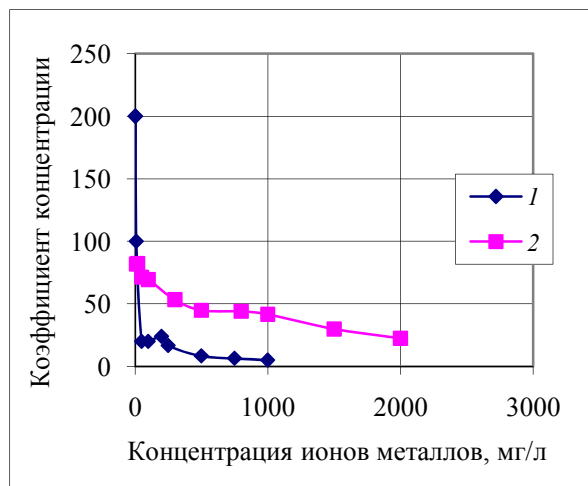


Рис. 7. Зависимость коэффициента концентрации от концентрации ионов металла в растворе при сорбции на цеолите NaA:
1 – железо; 2 – медь

Максимальный коэффициент концентрации для исследуемых сорбентов находится в диапазоне концентраций адсорбтива от 1 до 20 мг/л. Максимальное значение коэффициента при сорбции отработанным катализатором достигается при концентрации 20 мг/л для меди и 10 мг/л для железа. При этой же концентрации наблю-

дается и максимальная эффективность извлечения ионов металлов из раствора, равная 91,5 и 70,2% соответственно.

При исследовании кинетики сорбции на отработанном катализаторе для ионов меди было отмечено, что полная статическая обменная емкость достигается через 15 мин после введения сорбента в раствор. Сорбция железа, напротив, требует достаточно длительного времени, о чем свидетельствует кривая кинетики сорбции, представленная на рис. 8.

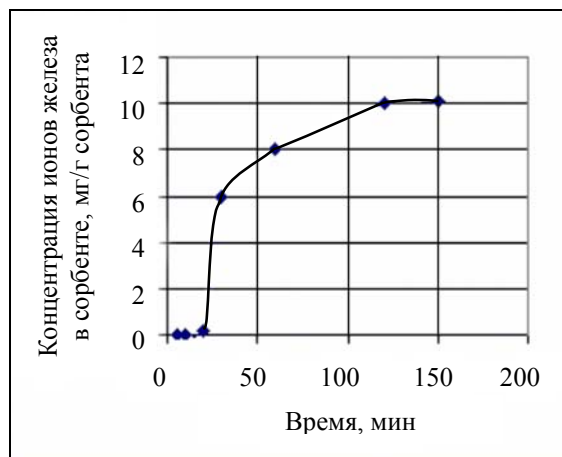


Рис. 8. Кривая кинетики сорбции ионов железа отработанным катализатором (концентрация ионов железа 5 мг/л)

Исследования кинетики сорбции ионов железа и меди синтетическим цеолитом NaA показали, что скорость сорбции ионов железа значительно выше в сравнении с сорбцией с отработанным катализатором. За 20 мин сорбировалось более 77% от исходного количества ионов металла.

Кривая кинетики сорбции ионов железа (при концентрации ионов в растворе 25 мг/л) синтетическим цеолитом NaA показана на рис. 9.

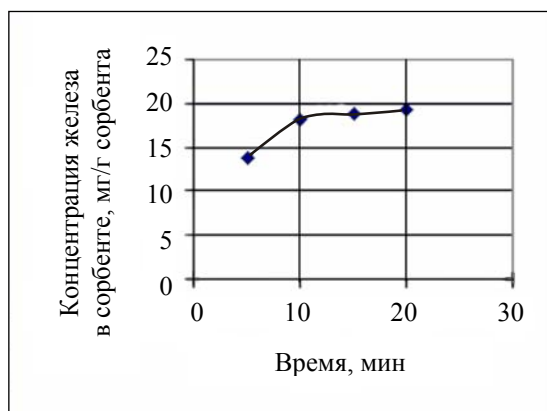


Рис. 9. Кривая кинетики сорбции ионов железа синтетическим цеолитом NaA

Кинетика сорбции ионов меди для синтетического цеолита и отработанного катализатора отличается незначительно.

Вывод. В работе были проведены исследования состава и сорбционных свойств отработанного катализатора каталитического крекинга. Сравнительный анализ сорбционных свойств синтетических цеолитов типа NaA и CaX и отработанного цеолитсодержащего катализатора по ионам меди и железа показал, что сорбционная емкость отработанного катализатора сравнима с сорбционной емкостью синтетических цеолитов. Это свидетельствует о целесообразности его использования в процессах очистки сточных вод от ионов меди и железа.

Максимальная степень очистки достигает 91,5% для меди и 70,2% для железа при концентрации этих металлов 20 мг/л и 10 мг/л соответственно.

Отработанный катализатор каталитического крекинга может использоваться взамен синтетических цеолитов для связывания, ограничения подвижности тяжелых металлов в почве, в осадках сточных вод и др.

Использование отработанных цеолитсодержащих катализаторов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов будет способствовать решению задач импортозамещения, уменьшит количество отходов, которые размещаются для захоронения на полигонах.

Литература

1. Пигузова, Л. И. Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии / Л. И. Пигузова. — М.: Химия, 1974. — 176 с.
2. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей / А. К. Мановян. — М.: Колос, 2004. — 456 с.
3. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. — М.: Мир, 1976. — 782 с.
4. Мониторинг окружающей среды: лабораторный практикум по дисциплине «Мониторинг окружающей среды» для студентов специальности 1-57 01 01 / сост. Т. А. Жарская, А. В. Лихачева. — Минск: БГТУ, 2006. — 214 с.
5. Лурье, Ю. Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова. — М.: Химия, 1974. — 336 с.
6. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. — М.: Химия, 1965. — 976 с.

Поступила 31.03.2010

УДК 622.7+622.364

Ф. Ф. Можейко, чл.-кор. НАН Беларуси; Т. Н. Поткина, канд. хим. наук (ИОНХ НАН Беларуси);
И. И. Гончарик, канд. техн. наук (ИОНХ НАН Беларуси)

ХАРАКТЕРИСТИКА БЕЛОРУССКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ФОСФОРИТНЫХ РУД

Показано, что фосфоритные руды Республики Беларусь состоят в основном из фосфата, кварца, полевого шпата, глауконита. Фосфатные слои залегают в отложениях песчаного, песчано-глинистого и кварцево-глауконитового типа. Фосфат находится в виде нескольких разновидностей: фосфатный цемент, свободные мелкие зерна фосфата, сростки фосфата с глауконитом и глинистым минералом. Белорусские фосфоритные руды по своим минералогическим, структурно-текстурным и технологическим признакам схожи с отложениями месторождений фосфоритов Русской платформы и для их переработки применимы те же методы обогащения.

It was shown that phosphorite ores Republic of Belarus consists mainly of phosphate, quartz, feldspar, glauconite. Phosphate layers are deposited in the sediments of sand, sand-clay and quartz-glauconite type. Phosphate is located in several varieties phosphate cement, free small grains of phosphate, phosphate bunches with glauconite and clay minerals. Belarusian phosphate ore in their mineralogical, structural-textural and technological characteristics similar to sediment phosphorite deposits of Russian platform and for their processing applied the same methods of enrichment.

Введение. Ранее единственным источником сырья, используемого для производства фосфорных удобрений на Гомельском химическом заводе, являлся апатитовый концентрат, поставляемый из Хибинского месторождения Мурманской области. Поставка фосфатного сырья по мировым ценам из столь удаленного от Гомеля района резко увеличила стоимость готовой продукции. При этом необходимо иметь в виду, что запасы концентрированных апатитов на Кольском полуострове уже практически исчерпаны, что также вызывает острую необходимость изыскания новых источников фосфатного сырья, создания собственной сырьевой базы за счет использования открытых в Республике Беларусь фосфоритных месторождений (Мстиславльское, Лобковичское – в Могилевской обл., Ореховское, Приграничное – в Брестской обл.).

Из обнаруженных в Республике Беларусь месторождений фосфоритных руд наиболее разведанными и изученными являются Мстиславльское и Лобковичское месторождения, на которых выделены перспективные участки фосфоритных отложений с рентабельной мощностью продуктивного пласта и подсчитаны запасы фосфоритной руды – желваков фосфоритов. В результате предварительной

разведки подсчитано, что запасы фосфоритных руд по категориям C_1 и C_2 составляют на Мстиславльском месторождении 175 млн. т, на Лобковичском – 246 млн. т, всего 421 млн. т, что свидетельствует о наличии значительных запасов фосфоритных руд в республике. Среднее содержание P_2O_5 по этим месторождениям составляет 7,4%, средняя мощность продуктивной толщи – 1,1–1,8 м. Анализ научно-технической литературы по фосфоритным рудам показывает, что по качеству фосфоритные руды белорусских месторождений не уступают многим эксплуатируемым или намеченным к эксплуатации месторождениям в других республиках СНГ (Брянское, Егорьевское, Вятско-Камское), в Прибалтике (Маарду, Тоелсе, Азери и др.), в странах дальнего зарубежья.

Основная часть. На Мстиславльском и Лобковичском месторождениях фосфоритовая фация представлена желваками фосфоритов, фосфоритовой плитой и песчано-желвачным слоем. Желваки фосфоритов – темно-серые до черных, разной окатанности, сгружены в прослои размером от 0,5 до 10–12 см (преобладают 2–4 см). Фосфоритовая плита представляет желваки, сцементированные фосфатным цементом, с включением кремней и зерен кварца. В табл. 1 приводится состав фации, вскрытой скв. 201 на месторождении Мстиславль.

Таблица 1

Состав фосфоритовой фации Мстиславльского месторождения

Слои	Глубина, м	Мощность, м	Содержание P_2O_5 , %
Песчано-желвачный с желваками фосфоритов 30%	12,90–13,00	0,10	6,33
Фосфоритовая плита	13,00–13,05	0,05	13,77
Желвачно-песчаный материал с желваками фосфоритов 90%	13,05–13,40	0,35	15,40
Желвачно-песчаный материал с желваками фосфоритов 50%	13,40–13,55	0,15	7,52
Песчано-желвачный материал с желваками фосфоритов 20%	13,55–14,20	0,65	3,68
<i>Среднее</i>			7,87

Обычно фосфоритовая фация представлена одним или двумя слоями. На месторождениях Лобковичи и Мстиславль она залегает почти горизонтально и характеризуется мощностью 0,1–2,1 м. Распространение фосфоритовой плиты локальное. Мощность ее обычно 0,5–10,0 см. Мощность вскрышных пород зависит от рельефа. Она больше на водоразделах и меньше в долинах рек и оврагах.

Лобковичское месторождение расположено в 10 км к северу от г. Кричева. Продуктивная толща залегает на глубине 20,5–79,0 м. Средняя мощность вскрышных пород – 35 м. Мощность рудного горизонта – 0,10–2,95 м. Содержание P_2O_5 – 0,9–18,2%, Fe_2O_3 – 0,2–6,5%. По результатам предварительной разведки запасы руды по категории C_1 составляют 18,6 млн. т (P_2O_5 1 млн. т), по категории C_2 – 227 млн. т.

Строение сеноманской продуктивной толщи на месторождении, состав и качество руд аналогичны таковым на Мстиславльском. Подстилаются сеноманские отложения песчано-глинистыми отложениями верхней юры, а перекрываются четвертичными флювиогляциальными (табл. 2). Руды обоих месторождений пригодны для получения фосфоритной муки I и II сортов с содержанием P_2O_5 29 и 23% соответственно. В качестве попутных компонентов могут быть получены пески строительные и формовочные, мел, мергель, глауконит, фтор.

Ореховское месторождение состоит из нескольких залежей, располагающихся в базальном горизонте киевских отложений. Геолого-промышленный тип оруденения – желваковый. Фосфоритовая руда представляет собой гравийно-песчаные отложения с желваками фосфоритовых песчаников. Примечательная особенность руд – отсутствие фосфоритной плиты, что делает их более благоприятными для отработки по сравнению с рудами мелового Сожского фосфоритового бассейна.

Содержание фосфорного ангидрида в рудах 4,44–9,90 %, среднее – 5,92 %. Формовочные

пески составляют 34,5% исходной руды, а содержание фтора – 0,99%. Средняя мощность вскрыши – 31,7 м, рудных тел – 1,58 м. Запасы категорий C_2+P_1 для всех залежей на площади 115,4 км² составляют 229,3 млн. т руды (13,6 млн. т P_2O_5), в том числе по категории C_2 – 84,6 млн. т руды. Ресурсы формовочных песков 38,2 млн. т, фтора – 2,27 млн. т. Руды пригодны для получения фосфоритной муки и концентрированных удобрений.

Приграничное месторождение представлено двумя пластами желваковых фосфоритов в аналогичных Ореховскому месторождению породах. Запасы по категории C_2+P_1 составляют 19,2 млн. т (1,24 млн. т фосфорного ангидрида). Среднее содержание P_2O_5 – 6,43%.

Изучение вещественного состава, текстурно-структурных особенностей белорусских фосфоритовых руд имеет важное значение для разработки научных основ их обогащения, а также технологии дальнейшей переработки на фосфорные удобрения. Для исследований нами были использованы технологические пробы фосфоритной руды Мстиславльского и Лобковичского месторождений, отобранные опытно-методической партией БелГЕО. Вещественный состав проб изучался методами химического, спектрального, минералогического и гранулометрического анализов.

Пробы состоят из неправильной или округлой формы желваков фосфоритов плотной текстуры с кварцево-глауконитовыми песками разной крупности и степени окатанности – от угловатых до окатанных песчаных зерен, кварцевой гальки и кремнистых стяжений с желваками и агрегатами разных размеров. Самый крупный класс пробы, выделенный отсевом из глауконито-кварцевого песка, представляет собой фосфатные желваки, куски фосфоритовой плиты темно-серого иногда буровато-черного цвета с белесыми включениями различных обломков. Размер желваков составляет от 40 до 80 мм в поперечнике. Масса желвачного материала при отсеве класса –10 мм составляет 40% от исходной руды.

Таблица 2

Содержание основных компонентов в желваковых фосфоритах Могилевской обл., %

Химический компонент	Месторождение		
	Лобковичское	Мстиславльское	Ореховское
P_2O_5	0,9–18,2	1,2–18,0	5,2–8,1
Fe_2O_3	0,2–6,5	1,8–4,5	0,6–1,4
CaO	0,8–26,1	2,8–42,7	8,2–12,3
MgO	0,2–1,0	0,1–6,4	0,1–0,3
Al_2O_3	1,2–3,9	1,4–4,2	1,4–2,3
TiO_2	0,1–2,2	0,1–0,6	–
SiO_2	38,4–90,6	13,8–87,6	72,4
Нерастворимый остаток	37,0–97,3	20,4–91,1	–
Гигроскопическая влажность	0,3–1,0	0,5–1,6	–

В среднем содержание желваков на участках Мстиславльского и Лобковичского месторождений находится в пределах 20–40% от общей массы руды, иногда достигает 50–80%. Содержание P_2O_5 в единичных желваках колеблется в пределах 11,0–18,3%; Fe_2O_3 – 1,41–3,73%. Желваковые фосфоритные руды Республики Беларусь, согласно данным [1, 2], состоят в основном из фосфата, кварца, полевого шпата, глауконита. Фосфатные слои залегают в отложениях песчаного, песчано-глинистого и кварцево-глауконитового типа. Фосфат находится в виде нескольких разновидностей: фосфатный цемент желваков, свободные мелкие зерна фосфата, сростки фосфата с глауконитом и глинистым минералом.

Определенная нами одна из проб Мстиславльского месторождения при измельчении по классу –0,16 мм имеет следующий химический состав, %: P_2O_5 – 18,32; SiO_2 – 39,59; Al_2O_3 – 0,98; Fe_2O_3 – 2,73; FeO – 0,35; TiO_2 – следы; CaO – 27,90; MgO – 0,80; SO_3 – 0,76; п.п.п. – 6,70; Na_2O – 0,64; K_2O – 0,65. Сумма равна 99,98.

Фосфоритовая плита несет все характерные признаки желваков. Химический состав изученных конкреций фосфоритов, %: P_2O_5 – 10,22; SiO_2 _{общ} – 40–57; Al_2O_3 – 1,3–2,6; Fe_2O_3 – 1,7–4,8; TiO_2 – 0,1; CaO – 18,4–28,3; F – 2,0; MgO – 0,2–0,9; Na_2O – 0,4; K_2O – 0,6–0,7; MnO – до 0,1; CO_2 – 3,0–4,5; SO_3 – 1,0–2,3; гигроскопическая влага – 0,5–0,8; прочие примеси – 5,10–10,95. В среднем минералогический состав фосфоритовой плиты и желваков фосфоритов следующий, %: кварц – 40–77; глауконит – 5–50; полевые шпаты – 5–50; фосфориты – 5–30.

Диапазон изменения химического состава руд фосфоритовой плиты и вмещающих пород Мстиславльского и Лобковичского месторождений по разновидностям (фосфоритовая плита; желваки с содержанием 5–70% песка; вмещающие пески, содержащие 10–30% желваков; пески с единичными желваками) представлен в табл. 2.

В среднем фосфоритовые руды белорусских месторождений относятся к подтипу бедных маложелезистых руд желвакового типа, для которых характерно невысокое содержание P_2O_5 – 5–13%. Количество Fe_2O_3 также небольшое – около 4%. Фосфат, глауконит и кварц являются основными минералами фосфоритных руд белорусских месторождений. В небольших количествах встречаются гидроксиды железа, гидрослюда, кальцит, полевой шпат, органическое вещество. Фосфат состоит из беспорядочно расположенных пучков различных игольчатых кристаллов длиной 0,03–0,05 мм и более крупных

зерен до 0,3 мм, промежутки между которыми заполнены глауконитом, кварцем, органическим веществом. Содержание кварца в желваковых фосфоритах колеблется от 41 до 77%, в предоставленной пробе – 63,3%. Главным носителем железа и алюминия в фосфатной руде является глауконит, оказывающий наиболее отрицательное влияние при дальнейшей химической переработке фосфоритов на концентрированные удобрения. Глауконит встречается в руде в виде округленных зерен размером от 0,05 до 0,75 мм, окрашенных в зеленый цвет различных оттенков, от светло-зеленого (зерна меньше 0,2 мм) до темно-зеленого, почти черного (размером больше 0,3 мм). Как и другие минералы, он пронизан фосфатом, ангидритом, органическим веществом, пиритом. Прослеживаются бесцветные полевые шпаты, а также красно-розовый калиевый полевой шпат. Суммарное содержание полевого шпата – до 2%. Встречается тонкодисперсный кальцит в основном в желваках серой окраски с содержанием до 6%, гидратированный ангидрит в виде тонкозернистых агрегатов серовато-белого цвета в фосфатном цементе. Крупность сопутствующих минералов в фосфоритах Могилевской обл. составляет: кварца – 0,024 мм; глауконита – 0,03–0,50 мм; полевого шпата – 0,08–5,00 мм.

По результатам спектрального анализа установлено, что в предоставленной пробе фосфоритовой руды содержатся, %: никель – 0,002; магний – 0,015; марганец – от 0,006 до 0,030; кобальт – 0,001; титан – 0,15; ванадий – 0,006; хром – 0,007; цирконий – 0,02; медь – 0,0004–0,0030; свинец – <0,004; стронций – 0,03–0,06; цинк – до 0,012; присутствует также бериллий, таллий, иттербий и ряд других химических элементов. Отмечаются незначительные количества урана – 0,0015–0,0030% и практически отсутствуют торий.

Анализ химического состава предоставленной технологической пробы в сравнении с другими, ранее изученными пробами Мстиславльского, Лобковичского, Ореховского месторождений, показывает (табл. 2), что все они сходны между собой по минеральному составу. Отличие между ними заключается лишь в количественных соотношениях входящих химических минералов. Содержание Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO и других компонентов варьируется в тех же пределах, а концентрация P_2O_5 близка к среднему содержанию, составляющему 7,15–7,54%.

Основная масса фосфатного материала (до 94,85%) во всех изученных пробах сосредоточена в крупных классах (+0,5 мм). Содержание P_2O_5 в классе +1 мм колеблется в пределах 10,2–15,7%, в классе –0,5 мм концентрация P_2O_5 составляет 1,7–3,3% (табл. 3).

Выход класса +1 мм достигает 60% от исходной руды. Кварц большей частью концентрируется

в более мелких фракциях. Содержание SiO_2 в классе $-0,5$ мм составляет 84,1%. Об этом также свидетельствуют ранее полученные данные при изучении фосфоритонности сеноманских отложений на востоке Беларуси [2], а также фосфоритов юго-запада Московской синеклизы [3]. Следовательно, классификация исходной фосфоритной руды по классу $+1$ мм приводит к ее обогащению. Это создает благоприятные условия для предварительного обогащения белорусских фосфоритов и выделения в процессе промывки и классификации в тонкие классы основной массы песка (табл. 4).

Из табл. 4 следует, что содержание P_2O_5 в мытом концентрате составляет 16,0% при выходе его 56,1% и извлечении 93,5%. Отвальные хвосты процесса промывки фосфоритовой руды, содержащие 1,42% P_2O_5 с выходом 43,9% и извлечением 6,5%, выводятся из процесса и направляются на хвостохранилище.

Результаты химического анализа промытой фосфоритной муки показали, что уменьшилось содержание оксидов кремния, алюминия, железа в мытом продукте. С целью повышения содержания P_2O_5 в продукте полученный мытый фосфоритовый концентрат подвергался дальнейшему обогащению методом флотации.

Для диагностики фосфатного материала использованы рентгенофазовый, термический и ИК-спектроскопический методы анализа. Исследован один из желваков фосфорита из-

вестного химического состава из отложений Мстиславльского месторождения. Следует отметить, что кальциевые фосфаты фосфоритных залежей, к которым относятся белорусские месторождения, часто называют апатитоподобными, подчеркивая их структурное и химическое сходство с этими минералами $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{P}_2$. В то же время фосфаты различных фосфоритов имеют целый ряд отличительных от апатитов черт и особенностей.

В табл. 5 приведены результаты рентгенофазового анализа исследуемого образца. Рентгенограммы записаны на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α – излучение, Ni – фильтр). Как видно из таблицы, исследуемый образец фосфорита представлен в основном кварцем и минералом из изоморфного ряда фторкарбонат-apatитов, состав которых можно выразить формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{4,8}(\text{CO}_3\text{OH})_{1,2}\text{F}_2$. Г. И. Бушинский [4] в своей системе фосфатных минералов различал два фторкарбонатапатита: франколит ($n = 0,8$) и курскит ($n = 1,2$). Франколит, в свою очередь, оказывается промежуточным членом изоморфного ряда фторапатит – курскит.

Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что фосфатные минералы желваковых фосфоритов представлены в основном фторкарбонатапатитом (курсцитом), а оптические и рентгеноструктурные параметры типичны для месторождений Русской платформы, что хорошо согласуется с литературными данными.

Таблица 3

Результаты ситового анализа фосфоритов Ореховского месторождения

Фракции, мм	Выход, %	Содержание, %				Извлечение, %			
		P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
+10	39,75	11,51	64,15	0,94	1,55	66,75	33,50	30,70	40,50
–10+5	9,90	12,04	66,23	0,80	1,77	16,85	8,65	6,20	11,30
–5+2,5	5,90	6,50	79,08	0,78	1,37	6,00	6,05	3,65	5,30
–2,5+1,0	4,05	3,70	88,94	0,73	1,02	2,25	4,65	2,40	2,80
–1,0+0,5	15,35	6,15	95,09	1,00	0,79	3,00	18,80	11,15	7,15
–0,5+0,315	2,85	1,73	90,27	1,86	1,35	0,55	3,30	4,45	2,85
–0,315+0,2	5,10	2,06	95,09	1,75	0,83	0,70	6,25	5,30	2,80
–0,2+0,16	5,10	1,94	93,92	1,45	1,16	0,55	6,15	6,05	3,25
–0,16+0,1	6,70	3,32	89,44	2,14	2,38	0,90	7,80	11,35	9,55
–0,1+0,063	1,60	1,83	76,30	3,55	4,10	0,50	1,25	4,45	4,10
–0,063+0,05	1,15	2,15	70,20	4,05	4,93	0,55	0,95	3,35	3,20
–0,05	2,55	2,30	66,30	5,08	4,79	1,40	2,20	10,10	7,25
Исходная руда	100,00	5,70–8,20	73,20–80,60	1,23	1,84–2,94	100,00	100,00	100,00	100,00

Таблица 4

Гранулометрический состав промытой фосфоритовой руды и распределение P_2O_5 по классам крупности (содержание P_2O_5 в руде составляет 9,6%)

Классы, мм	Выход, %	Содержание P_2O_5 , %	Извлечение P_2O_5 , %
+10	33,4	15,52	54,0
-10+1,0	22,7	16,70	39,5
-1,0	43,9	1,42	6,5

Таблица 5

Межплоскостные расстояния (d) и относительная интенсивность дифракционных линий (I) образца фосфорита Мстиславльского месторождения

№	Образец		ASTM, 5-490, SiO_2		ASTM, 18-303, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$		Курскит	
	d , Å	I , %	d , Å	I , %	d , Å	I , %	d , Å	I , %
1	4,58	7	—	—	—	—	—	—
2	4,45	5	—	—	—	—	—	—
3	4,29	53	4,26	35	—	—	—	—
4	4,07	8	—	—	4,08	10	—	—
5	3,89	5	—	—	3,87	6	—	—
6	3,47	34	—	—	3,44	55	3,44	30
7	3,37	227	3,34	100	—	—	—	—
8	3,27	5	—	—	—	—	—	—
9	3,19	13	—	—	3,16	10	3,16	10
10	3,07	16	—	—	3,08	12	3,06	30
11	2,81	108	—	—	2,80	100	2,79	100
12	2,70	57	—	—	2,72	35	2,69	30
13	2,63	30	—	—	2,64	20	2,62	20
14	2,61	6	—	—	—	—	—	—
15	2,52	5	—	—	2,52	8	2,51	10
16	2,47	20	2,46	12	—	—	—	—
17	2,29	21	2,28	12	2,30	6	2,28	10
18	2,25	30	2,24	6	2,25	14	2,23	30
19	2,20	3	—	—	—	—	—	—
20	2,17	3	—	—	2,16	10	—	—
21	2,13	24	2,13	9	—	—	2,13	20
22	2,07	7	—	—	2,06	10	—	—
23	2,02	4	—	—	—	—	—	—
24	2,00	5	—	—	—	—	—	—
25	1,99	17	1,98	6	1,99	10	—	—
26	1,94	25	—	—	1,94	45	1,93	50
27	1,88	15	—	—	1,89	10	1,88	10
28	1,86	5	—	—	—	—	—	—

ИК-спектры записывались на инфракрасном спектрофотометре UR-20, дериватограммы снимались на дериватографе Q-1000. В ИК-спектрах фосфоритов Мстиславльского месторождения фиксируются ярко выраженные полосы поглощения при 569, 605, 970, 1040–1047, 1100 cm^{-1} , характерные для фосфатного минерала фосфоритов и обусловленные валентными и деформационными колебаниями аниона PO_4^{3-} . Полосы поглощения при 460, 517, 650, 694, дуплет 775–800, 1628 cm^{-1} присущи кремнеземной и глауконитовой составляющим фосфоритов.

Установлено также присутствие в структуре фосфатного вещества незначительного количе-

ства гидроксильных групп при поглощении 650–670, 3540, 3575, 3695 cm^{-1} , полосы их валентных колебаний расположены в области 3440 cm^{-1} (пик 3426 cm^{-1}). Пики поглощения при 3540 и 3580 cm^{-1} , причем очень слабо выраженные на крыле широкой полосы поглощения валентных колебаний молекул воды в области 3440 cm^{-1} , обязаны валентным колебаниям группировок $OH...F$ и $OH...O$.

Кроме того, в ИК-спектре фосфорита наблюдаются две полосы поглощения при 1428 и 1458 cm^{-1} , обусловленные дважды вырожденными ассиметричными валентными колебаниями аниона CO_3^{2-} , тогда как в ИК-спектрах кальцита

или доломита колебание этой группы дает одну полосу в области 1430 см^{-1} . Это наблюдение совпадает с полученными ранее данными и доказывает, что карбонатная примесь входит в структуру фторкарбонатапатитов, к которым и принадлежит курскит.

На дериватограммах фосфоритов отчетливо выражены две стадии дегидратации материала. В интервале $40\text{--}220^\circ\text{C}$ из фосфата удаляется адсорбционная, не связанная в решетке фосфата вода ($0,62\%$).

При дальнейшем повышении температуры происходит постепенное окисление органического вещества и начинается удаление конституционной воды, связанной в минерале более прочно. Эти реакции протекают в широкой области температур $240\text{--}590^\circ\text{C}$ и сопровождаются на кривых дифференциального термического анализа экзотермическим эффектом при 340°C , обусловленным выгоранием органического вещества, а также эндоэффектом за счет потери конституционной воды при 580°C . Установленная потеря массы в указанном интервале температур составляет $2,25\%$.

После завершения дегидратации начинается выделение CO_2 из структуры фосфата, и почти полная декарбонизация достигается при 800°C . Содержание CO_2 в фосфате определяется как потеря массы в этом интервале и составляет $2,63\%$ (химический анализ). Общая потеря массы равна $6,0\%$, что хорошо согласуется с данными химического анализа ($6,6\%$).

При 790°C наблюдается эндотермический эффект, переходящий в экзотермический с максимумом при 840°C , что соответствует возможной перестройке кристаллической решетки минерала во фторапатитовую. Следовательно, при термическом воздействии возможно изменение не только структуры самого фосфата, но и минералов пустой породы, что в свою очередь должно положительно сказаться на последующей селективной флотации фосфата.

Фосфоритовые руды белорусских месторождений обладают невысокой степенью раскристаллизации и характеризуются сильной вкрапленностью в другие минералы. Кроме того, не только сами фосфаты, но и большинство других сопутствующих породообразующих минералов, таких как глауконит, гидрослюда, доломит, халцедон, имеют невысокую степень раскристаллизации. Лишь кварц представлен, как указывалось, относительно крупными ($0,03\text{--}0,50\text{ мм}$) окатанными обломками монокристаллов. Из-за слабой раскристаллизации большинства минералов, слагающих руды

желваковых фосфоритов, технологические помолы их даже при тонкодисперсном измельчении ($-0,16\text{ мм}$) содержат большое количество ($25\text{--}30\%$) сростков фосфата с другими минералами и даже центрифугированием в тяжелых средах не удастся выделить мономинеральные фосфатные фракции с высоким извлечением P_2O_5 . Так, в выделенных центрифугированием из тяжелых жидкостей фосфатных продуктах крупностью менее $0,074\text{ мм}$ содержание P_2O_5 составляет $29,5\text{--}30,5\%$ при извлечении $30\text{--}40\%$. Удельный вес выделенных фракций колеблется в пределах $2,85\text{--}2,95\text{ г/см}^3$ с показателем преломления $1,596\text{--}1,620$.

Из-за высокой вкрапленности желваковых фосфоритов пределы измельчения таких руд с целью дальнейшего их обогащения достигают $0,15\text{--}0,10\text{ мм}$. Однако даже при таком измельчении, как показали исследования, обогащенный концентрат содержит основного вещества (P_2O_5) $27\text{--}28\%$, т. е. меньше, чем концентрат, получаемый при обогащении апатитов ($\approx 40\% \text{ P}_2\text{O}_5$). Очевидно, что для полного раскрытия фосфата, обособления его в более мономинеральные частицы с целью получения высококачественных фосфоритовых концентратов, кондиционных для химической переработки, необходимо измельчать желваковые руды до еще более тонкодисперсных фракций.

Заключение. Таким образом, показано, что желваковые руды белорусских месторождений по своим минералогическим, структурно-текстурным и технологическим признакам схожи с одновозвратными отложениями месторождений желваковых фосфоритов Русской платформы и для их переработки применимы те же методы обогащения.

Литература

1. Богомолов, Г. В. Фосфориты Белоруссии / Г. В. Богомолов, В. А. Ермоленко. – Минск : Навука і тэхніка, 1981. – 117 с.
2. Копысов, Ю. Г. О вещественном составе альб-сеноманских фосфоритов и вмещающих пород юго-запада Московской синеклизы и смежных регионов / Ю. Г. Копысов, Л. Н. Михайлова // Вещественный состав фосфоритов. – Новосибирск: Наука, 1979. – С. 127.
3. Баришевский, С. А. Фосфоритовосность сеноманских отложений востока БССР / С. А. Баришевский // Твердые полезные ископаемые БССР. – Минск: Навука і тэхніка, 1970. – С. 94.
4. Бушинский, Г. И. Классификация фосфоритов / Г. И. Бушинский // ДАН СССР. – 1946. – № 2. – С. 130–133.

Поступила 31.03.2010

УДК 622.363.2:622.765

Ф. Ф. Можейко, чл.-кор. (ИОНХ НАН Беларуси);
Т. Г. Рудаковская, канд. хим. наук (ИОНХ НАН Беларуси);
И. Б. Жданович, канд. хим. наук (ИОНХ НАН Беларуси);
В. В. Шевчук, д-р хим. наук (ИОНХ НАН Беларуси)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВКРАПЛЕННОСТИ СОЛЕВЫХ МИНЕРАЛОВ В КАЛИЙНОЙ РУДЕ 4-ГО ШАХТНОГО ПОЛЯ СТАРОБИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Исследовано обогащение калийной руды различной степени измельчения 4-го шахтного поля Старобинского месторождения путем разделения по плотности в тяжелых жидкостях. Показано, что высокая степень раскрытия сростков основных и сопутствующих минералов достигается в результате измельчения руды до размера частиц менее 1,0 мм. Концентраты, получаемые для фракций с крупностью зерен менее 1,0 мм, характеризуются высоким содержанием хлористого калия.

The dressability of Starobinsk fourth pit potassium ore difference reduction ratio by separation in heavy media was studied. It was shown that high degree opening aggregates basic and associated minerals has been achieved in result of ore milling to size smaller than 1,0 mm. Flotation concentrates for fraction with grain size smaller than 1,0 mm are characterized by high content chloride potassium.

Введение. Республика Беларусь по производству и экспорту калийных удобрений занимает одно из ведущих мест в мире. Постоянно возрастающие потребности в калийных удобрениях вызывают острую необходимость непрерывного увеличения их производства, которое может быть достигнуто за счет освоения Восточного блока Старобинского месторождения сильвинитовых руд с 4-м шахтным полем и расположенного восточнее его Нежинского участка. Целесообразно организовать на 4-м шахтном поле производство калийных удобрений по флотационному методу, который не требует огромных капиталовложений и теплэнергозатрат.

Известно [1], что эффективность флотационного обогащения минеральных ископаемых в основном определяется степенью раскрытия рудообразующих минералов при дроблении и измельчении руды до необходимой крупности. В связи с этим изучение структурных и текстурных особенностей сильвинитовой руды 4-го шахтного поля Старобинского месторождения и сравнение их с рудами 1–3-го полей, обогащаемых флотационным методом, позволит установить необходимую степень раскрытия минералов галита (NaCl), сильвина (KCl) и нерастворимого в воде остатка (н. о.), оптимальный гранулометрический состав измельченной руды, а также предопределить возможные качественно-количественные результаты обогащения ее методом флотации.

Основная часть. При исследовании возможности обогащения флотационным методом сильвинитовой руды 4-го шахтного поля необходимо было определить оптимальную степень измельчения руды, обеспечивающую максимальное раскрытие зерен сильвина, галита и нерастворимых в воде глинисто-карбонатных пород (н. о.).

Степень раскрытия руды определяется, с одной стороны, природными текстурно-структурными особенностями и минералогическим составом породы, с другой – схемой и режимом измельчения. Переизмельчение руды приводит к образованию значительного числа тонких солевых и глинистых частиц, снижающих селективность флотационного процесса, качество минеральных удобрений и степень извлечения полезного компонента вследствие увеличения потерь KCl при обесшламливании и обезвоживании. Слишком крупные частицы также плохо флотируются и вызывают потери KCl с хвостами флотации, что связано с существованием предельного размера частиц, выше которого они не способны удерживаться на пузырьках воздуха при флотации. Необходима оптимизация гранулометрического состава питания флотации с целью снижения содержания как очень тонких (меньше 0,1 мм), так и крупных частиц.

Изучены химический и гранулометрический составы руд двух горизонтов 4-го шахтного поля и показано, что они, согласно классификации [2], относятся к относительно некрепким – «мягким» рудам и уже при дроблении до размера –5 мм почти половина руды переходит в достаточно мелкие частицы, крупность которых позволяет обогащать их флотационным методом. По данным гранулометрического состава руды 3-го горизонта в отличие от руд 2-го горизонта характеризуются более высоким содержанием крупных частиц, что свидетельствует о большей прочности соляных пород этого горизонта (таблица). Высокая прочность сильвинитов обусловлена наличием внутри зерен руды тонкодисперсных частиц сильвина и галита, прочно сросшихся друг с другом, что подтверждают и микроскопические исследования (рис. 1, б).

**Гранулометрический и химический составы руды 2-го и 3-го горизонтов 4-го шахтного поля
по классам крупности при измельчении менее 5 мм**

Класс крупности, мм	Выход класса, %	Содержание KCl в классе, %	Извлечение KCl в класс, % от руды	Содержание NaCl в классе, %	Извлечение NaCl в класс, % от руды
2-й горизонт					
–5+3	9,56	15,87	7,53	76,57	9,77
–3+1,6	14,87	17,16	12,66	76,66	15,21
–1,6+1	23,01	19,19	21,91	76,97	23,63
–1+0,8	7,46	20,00	7,42	76,15	7,58
–0,8+0,5	10,57	22,60	11,87	73,54	10,37
–0,5+0,25	13,67	24,30	16,48	72,42	13,21
–0,25+0	20,86	21,38	22,13	72,68	20,23
3-й горизонт					
–5+3	21,74	28,40	21,62	61,74	20,81
–3+1,6	13,49	25,50	12,06	67,03	14,02
–1,6+1	13,50	25,80	12,20	68,08	14,25
–1+0,8	6,46	27,00	6,10	67,40	6,75
–0,8+0,5	9,82	29,70	10,22	65,09	9,91
–0,5+0,25	13,60	33,10	15,77	61,94	13,06
–0,25+0	21,39	29,40	22,04	63,93	21,20

Установлено, что по распределению хлористого калия в различных фракциях крупности наблюдается следующая зависимость: с уменьшением размера частиц руды (за исключением фракции –0,25+0 мм) количество KCl в них возрастает. При этом руды 3-го горизонта характеризуются более высоким содержанием KCl в классах крупности, что говорит о более полном раскрытии сростков сильвина и галита при измельчении руды этого горизонта. Микроструктуру сильвинитовой руды двух ныне эксплуатируемых горизонтов 4-го шахтного поля, а также продуктов их обогащения, выделенных в тяжелых жидкостях (концентрат и хвосты), изучали с по-

мощью микроскопа марки «Телемик-1» (Россия – Япония).

На рис. 1 представлены микрофотографии образцов исходной руды 2-го (а) и 3-го (б) горизонтов различной крупности. Как видим, для указанных руд характерна полосчатая микротекстура, обусловленная наличием различных по структуре полос. Отмечается присутствие в прослоях руд первичных и вторичных структур, взаимное прорастивание основных породообразующих и сопутствующих минералов друг в друге, наличие сростков в разных комбинациях: как между солевыми минералами, так и между различными нерастворимыми в воде глинисто-карбонатными породами.

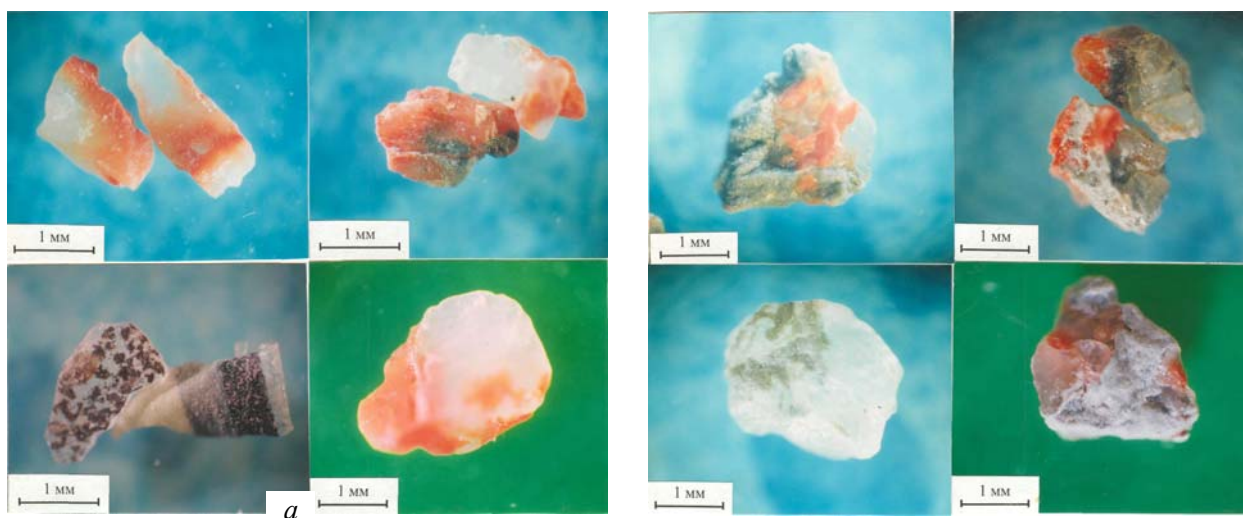


Рис. 1. Микрофотографии образцов сильвинитовой руды 2-го (а) и 3-го (б) горизонтов 4-го шахтного поля

Необходимо отметить высокую вкрапленность сильвина и галита в галопелитовые прослои и, наоборот, включения глинисто-карбонатных пород в зернах соляных минералов в виде тесных взаимных прорастаний в различных микровключениях мелких размеров (от 0,01 до 0,2–1,0 мм). При этом руды 3-го горизонта имеют более тонкую вкрапленность, чем руды 2-го горизонта, что предопределяет различный характер их обогащения. В виде примесей присутствуют микрозернистый глинисто-ангидритовый материал и карбонаты.

Подготовку калийной руды к флотационному обогащению осуществляют путем среднего и мелкого дробления и измельчения, оттирки (диспергации) глины и обесшламливания. Основная задача подготовительных операций в технологии обогащения калийных руд – максимально полное раскрытие руды при минимальном обесшламливании.

Наиболее четкие сведения о характере раскрытия зерен сильвинитовой руды дают результаты фракционного анализа тяжелой жидкости различной плотности. Фракционный анализ выполнен с использованием органических жидкостей. В качестве тяжелой жидкости применен бромформ с плотностью $2,89 \text{ г·см}^{-3}$. В качестве легкого разбавителя выбран толуол ($0,866 \text{ г·см}^{-3}$).

Плотность химически чистого хлорида калия составляет $1,99 \text{ г·см}^{-3}$, хлорида натрия – $2,17 \text{ г·см}^{-3}$. Тяжелые жидкости с плотностями 2,00; 2,04; 2,08; 2,12 и $2,16 \text{ г·см}^{-3}$ получали путем смешения бромформа с толуолом в определенных пропорциях.

По количеству материала, всплывшего в жидкости с плотностью $2,00 \text{ г·см}^{-3}$, можно судить о количестве полностью раскрытых частиц сильвина, наличии в них различных примесей, а также о максимально возможном содер-

жании KCl в концентрате, который может быть получен флотационным способом без применения его дополнительного выщелачивания свежей водой. И наоборот, по количеству материала, потонувшего в жидкости с плотностью $2,16 \text{ г·см}^{-3}$, можно судить о содержании полностью раскрытых частиц галита (исключая их сростки с галопелитовым материалом) и возможных потерях KCl с хвостами флотации. Количество же материала, всплывшего в промежуточных фракциях ($-2,16+2,00 \text{ г·см}^{-3}$), дает обширную информацию для технологов. Масса этих фракций позволяет сделать вывод о степени раскрытия галита и сильвина, о необходимой крупности измельчения руды, при которой получается минимальный выход сростков, а также оценить эффективность флотационных пересисток и выбрать флотационную схему обогащения [3, 4].

По результатам фракционного анализа построены кривые разделения руды, характеризующие извлечение KCl в концентрат в зависимости от удельного веса тяжелой жидкости для различных классов крупности (рис. 2, а, б); параллельно определено содержание KCl в концентрате по фракциям плотности. Установлено, что с увеличением тонкости помола калийной руды качественно-количественные показатели ее разделения в тяжелых жидкостях улучшаются и уже при измельчении руды до крупности менее 1,0 мм преобладающая часть сростков сильвина с галитом практически полностью раскрывается. Концентраты, получаемые для фракций $-1,0+0,25 \text{ мм}$; $-0,8+0,25 \text{ мм}$; $-0,5+0,25 \text{ мм}$ характеризуются высоким содержанием KCl: 95,7, 95,8, 96,1% (2-й горизонт) и 95,1, 95,3, 95,5% (3-й горизонт) соответственно. При этом руда 2-го горизонта содержит значительно меньше сростков, всплывающих в промежуточных фракциях, чем руда 3-го горизонта.

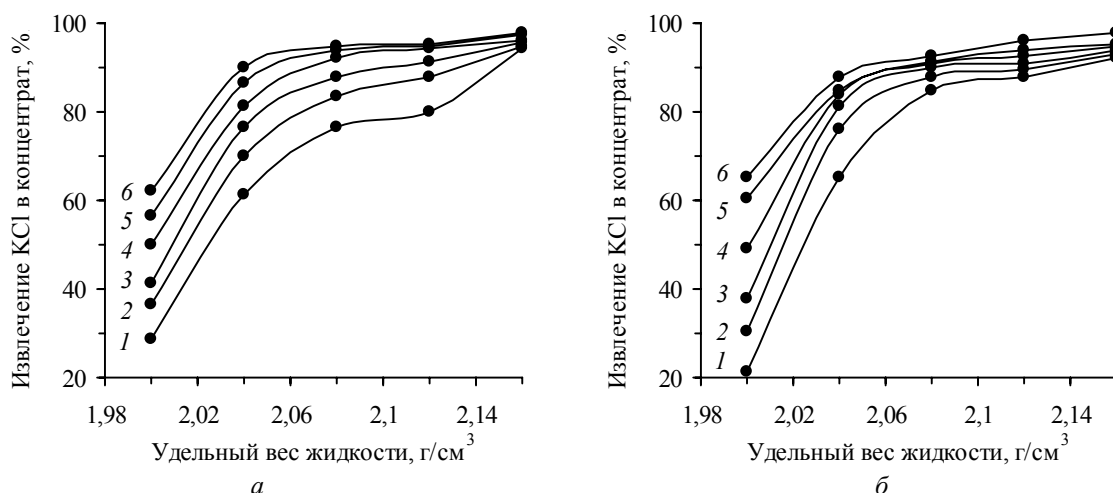


Рис. 2. Кривые извлечения KCl в концентрат из руд 2-го (а) и 3-го (б) горизонтов 4-го шахтного поля различной степени измельчения, мм: 1 – $(-5+0,25)$; 2 – $(-3+0,25)$; 3 – $(-1,6+0,25)$; 4 – $(-1+0,25)$; 5 – $(-0,8+0,25)$; 6 – $(-0,5+0,25)$

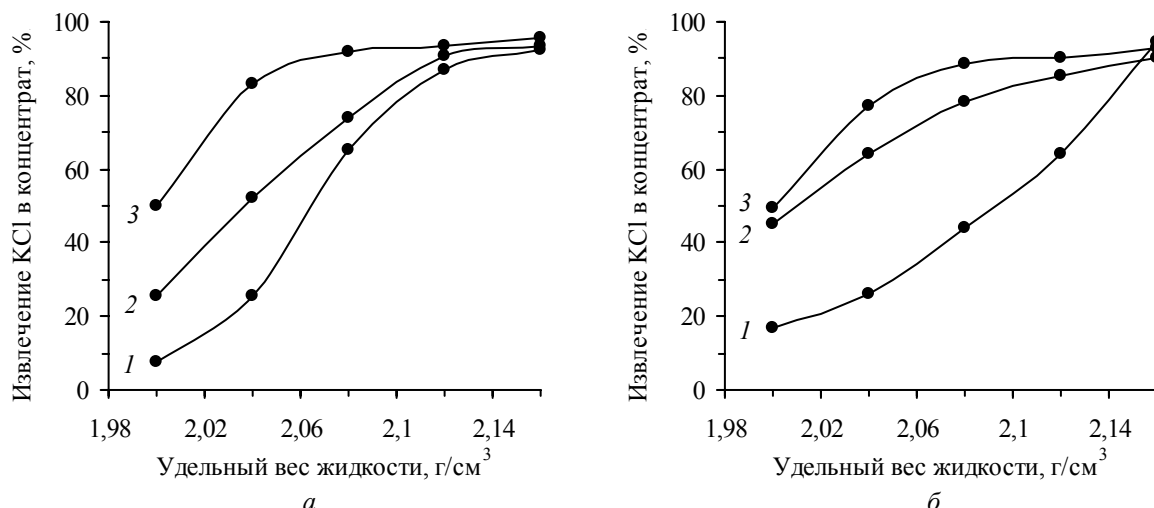


Рис. 3. Кривые извлечения KCl из руд крупностью $-1+0,25$ мм различных шахтных полей 2-го (а) и 3-го (б) горизонтов: 1 – 2-го; 2 – 3-го; 3 – 4-го шахтного поля

Теоретически возможные потери KCl с хвостами составляют 2,9–3,9% для руды 2-го горизонта, 2,8–4,8% для руды 3-го горизонта.

На основании полученных результатов оптимальной степенью сухого измельчения при обогащении руды 4-го шахтного поля в тяжелых жидкостях следует считать ее измельчение до крупности -1 мм.

Сравнительный анализ по обогащению руд всех ныне эксплуатируемых шахтных полей Старобинского месторождения показал, что наиболее высокая степень раскрытия зерен сильвинита при измельчении до крупности $-1+0,25$ мм достигается именно для руды 4-го шахтного поля (рис. 3, а, б).

Данные фракционного анализа разделения сильвинитовой руды по плотностям свидетельствуют, что существенное раскрытие зерен нерастворимого в воде остатка от частиц и зерен соляных пород для всех без исключения руд Старобинского месторождения достигается при достаточно крупном измельчении (до -3 мм). При этом руды 4-го шахтного поля характеризуются более высокой степенью раскрытия н. о. от сильвина и галита. Для руды этого шахтного поля также характерен высокий показатель извлечения н. о. в наиболее тонкодисперсные фракции ($-0,25$ мм): 18,2–29,0% против 11,0–12,5% для других шахтных полей.

Показано, что обесшламливание руды 4-го шахтного поля методом флотации осуществляется с более высокой эффективностью, чем флотационное обесшламливание руды других шахтных полей. Так, извлечение н. о. в шламовый продукт для руды 2-го и 3-го горизонтов достигает 69,4 и 74,6% соответственно. Потери KCl со шламами здесь, напротив, значительно ниже (1,4–2,0 %) по сравнению с рудами других шахтных полей (до 7,9–8,5%).

Такое anomalous поведение н. о. сильвинитовой руды 4-го шахтного поля объясняется минералогическим составом глинисто-карбонатных примесей, которые представлены преимущественно шестью основными породообразующими минералами: доломитом, кальцитом, гидрослюдай, полевыми шпатами, каолинитом и ангидритом, прочно сросшимися друг с другом. Так, высокое содержание доломита и кальцита, легко истирающихся при механическом воздействии, является причиной аномально высокого извлечения н. о. в тонкодисперсные фракции при сухом измельчении руды. Доломит и кальцит относятся к практически ненабухаемым и нерастворимым в воде минералам, что и предопределяет низкую степень диспергирования глинисто-карбонатных примесей в водно-солевых растворах и низкую эффективность механического обесшламливания этой руды. Однако минералы доломит и кальцит обладают пониженной гидрофильностью поверхности, плохо смачиваются водой, поэтому даже небольшие добавки реагентов-коллекторов резко увеличивают гидрофобность поверхности шламов, что способствует эффективному их выделению из руды при обесшламливании методом флотации и получению концентрата с пониженным содержанием н. о. Так, извлечение KCl при сильвиновой флотации руды данного шахтного поля в зависимости от горизонта, расходов собирателя и депрессора (амин, крахмала) находится в пределах 94,2–96,7% при содержании KCl в черновом концентрате 77,3–87,7%.

Таким образом, анализ экспериментальных данных по обогащению сильвинитовых руд 4-го шахтного поля в тяжелых жидкостях позволяет сделать вывод о возможной успешной технологической переработке указанных руд методом флотации при оптимальной степени ее измельчения до крупности менее 1 мм.

Заключение. Показано, что сильвинитовые руды 4-го шахтного поля характеризуются мелко- и среднезернистой вкрапленностью; при этом руды 3-го горизонта имеют более тонкую вкрапленность, чем руды 2-го горизонта, а также более высокую механическую прочность. Наличие текстурных и структурных особенностей в калиеносных горизонтах шахтного поля определило различный характер обогащения их руд. Наиболее высокое извлечение КС1 в концентрат наблюдается для руд 2-го горизонта. Изучение оптимальной степени измельчения руды, обеспечивающей максимальное раскрытие сростков галита, сильвина и нерастворимого в воде остатка, показало, что при измельчении руды 2-го и 3-го горизонтов до крупности менее 1 мм преобладающая часть сростков галита и сильвина

практически полностью раскрывается; концентраты, получаемые для фракций с крупностью зерен менее 1 мм, характеризуются высоким содержанием КС1 (95,1–96,1%).

Литература

1. Митрофанов, С. И. Исследование полезных ископаемых на обогащение / С. И. Митрофанов, А. А. Барский, В. Д. Самыгин. – М.: Недра, 1974. – 524 с.
2. Справочник по обогащению руд. – М.: Недра, 1972. – Т. 1. – 448 с.
3. Глембоцкий, В. А. Флотация / В. А. Глембоцкий, В. И. Классен. – М.: Недра, 1973. – 384 с.
4. Физикохимия селективной флотации калийных солей / Х. М. Александрович [и др.]. – Минск: Навука і тэхніка, 1983. – 272 с.

Поступила 31.03.2010

УДК 614.876:699.853.7

В. В. Терешко, преподаватель (БГТУ); Т. А. Астахова, преподаватель (БГТУ)

РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Использование строительных материалов с повышенным содержанием естественных радионуклидов приводит к облучению населения в дозах, значительно превышающих допустимые. В сложившейся обстановке возникает необходимость анализа ситуации, контроля ее на производстве и на всех этапах жизнедеятельности человека.

The Use of Building materials with high content of natural radionuclides leads population to irradiation in doses, that much bigger than is allowed by norms. Under the circumstances it is necessary to analyse the situation, to control it in manufacture and during all stages of human vital activity.

Введение. В результате деятельности человека происходит постоянное перераспределение естественных радионуклидов в окружающей среде. Добыча и переработка полезных ископаемых, сжигание органического топлива, производство строительных материалов и использование технологических отходов в строительстве приводит к повышению радиационного фона в населенных пунктах и воздухе жилых помещений.

Доза облучения зависит также от образа жизни людей. Применение некоторых строительных материалов, использование газа для приготовления пищи, открытых угольных жаровен, плохая герметизация помещений и даже полеты на самолетах увеличивают уровень облучения, получаемый за счет естественных источников радиации. Земные источники радиации составляют большую часть облучения, которому подвергается человек за счет естественной радиации.

Основная часть. Отдельные виды местного и импортируемого в Республику Беларусь минерального сырья, используемого в производстве строительных материалов, находятся на пороге действующих норм радиационной безопасности республики (НРБ-2000) [1]. В стране более 130 месторождений минерально-сырьевых ресурсов находится в зоне радиоактивного загрязнения. Более 20% промышленных запасов мела, 13% запасов глин для производства кирпича, 40% тугоплавких глин, 65% запасов строительного камня и 16% цементного сырья загрязнены радиоизотопами цезия-134 и -137, стронция-90 [2].

В сложившейся обстановке возникает необходимость детального анализа ситуации, контроля ее на производстве, а также на всех этапах жизнедеятельности человека с целью снижения радиационного риска. Проведение радиационного мониторинга минерального сырья и строительных материалов, а также научных исследований, направленных на разработку необходимых мер по совершенствованию технологии производства, снижению и смягчению радиационного риска, своевременной и надежной защите населения является актуальным и своевременным.

Решению социальных проблем, улучшению демографической ситуации будут способствовать меры по улучшению жилищных условий. Республика Беларусь располагает развитым строительным комплексом, на долю которого приходится до 6% ВВП и численности работающих в народном хозяйстве. В его составе действуют более 4 тыс. строительных и ремонтно-строительных организаций, свыше 1,4 тыс. предприятий и производств промышленности строительных материалов, 254 проектно-изыскательные организации [3].

По результатам зарубежных исследований, от 60 до 90% времени человек проводит внутри помещений. Отсюда становится очевидной главенствующая роль строительной отрасли в ограничении облучения населения природными источниками ионизирующего излучения, которые могут быть в жилых помещениях. В связи с этим ужесточаются радиэкологические требования, в том числе в строительной отрасли, возрастают ее потребности в радиационно-чистых стройматериалах и сырье для них. Необходимо обеспечить радиационную безопасность работников, занятых в строительстве, и населения на производстве и в быту.

Повышение естественного фона внутри зданий происходит вследствие использования строительных материалов с повышенным содержанием естественных радионуклидов (ЕРН) и дочерних продуктов распада радона (ДПР), накапливающихся в воздухе помещений. Загрязнение строительных материалов является следствием использования минерального сырья, содержащего естественные радионуклиды. Наиболее высокая удельная активность характерна для гранита, туфа, пемзы, меньше активность мрамора, известняка (табл. 1).

Такие строительные материалы, как дерево, кирпич и бетон, выделяют относительно немного радона. Гораздо большей удельной радиоактивностью обладают, например, гранит и пемза, также используемые в качестве строительных материалов. Кальций-силикатный шлак также обладает, как выяснилось, довольно высокой удельной радиоактивностью.

Таблица 1

Удельная активность естественных радионуклидов в породах, почве и земной коре

Порода	Удельная активность, Бк/кг			$A_{эф}$, Бк/кг
	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	
Гранит	78	74	999	260
Диабаз	18	18	148	55
Базальт	33	26	370	98
Кварцевый порфир	85	96	1517	340
Кварцит	30	33	629	126
Известняк, мрамор	18	15	37	41
Глинистый сланец	56	67	666	212
Бокситы	104	333	740	603
Песок, гравий	26	22	333	83
Глина	18	111	1221	267
Гнейсы	40	62,9	1036	208
Почва	25	28	529	107
Земная кора	33	39	659	140

Среди промышленных отходов с высокой радиоактивностью, применяющихся в строительстве, следует назвать кирпич из красной глины – отход производства алюминия, доменный шлак – отход черной металлургии и зольную пыль, образующуюся при сжигании угля.

Таким образом, становится очевидным, что уровень облучения населения ЕРН будет зависеть от радиационного фона Земли, радиоактивности строительных материалов, изготавливаемых, как правило, из местного минерального сырья, сложившейся практики строительства в стране и климатических особенностей конкретного региона, что особенно актуально для климатических условий РБ.

Ухудшение характеристик окружающей среды, связанное с присутствием, перераспределением и возможностью локального концентрирования природных источников облучения в среде обитания, требует принятия соответствующих мер контроля законодательно-правового, нормативного и организационно-технического характера.

Радиационный фон Земли складывается из естественного (природного) радиационного фона, технологически измененного естественного радиационного фона и искусственного радиационного фона. В настоящее время на территории СНГ мощность эквивалентной (экспозиционной) дозы, или природный радиационный фон, в среднем составляет 0,05–0,50 мкЗв/ч (5–50 мкР/ч), а для Беларуси – 0,1–0,2 мкЗв/ч (10–20 мкР/ч).

Естественный радиационный фон 0,1–0,2 мкЗв/ч (10–20 мкР/ч) принято считать нормальным, фон 0,2–0,6 мкЗв/ч (20–60 мкР/ч) считается допустимым, а фон свыше 0,6–1,2 мкЗв/ч (60–120 мкР/ч) – повышенным.

Основную часть облучения население земного шара получает от естественных источников радиации – около 2,4 мЗв/год и примерно 0,5–1,5 мЗв/год от техногенных. На протяжении всей истории существования Земли разные виды излучения попадают на ее поверхность из космоса, а также поступают от радиоактивных веществ, находящихся в земной коре.

При проведении выборочного радиометрического анализа в работе исследовались некоторые виды сырьевых материалов строительной индустрии, а также продукция на их основе. Цель исследования – произвести радиационно-экологическую оценку минерально-сырьевой базы строительной индустрии Беларуси, изучить распределение содержания естественных радионуклидов и научно обосновать норматив концентрации ЕРН в строительных материалах и конструкциях с учетом конструктивных особенностей строительной продукции для условий РБ.

Фрагментарные исследования проб минерального сырья и готовой продукции на его основе предприятий Беларуси и России проведены согласно ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» (принят МНТКС 17.06.2000 г.). Данный стандарт устанавливает экспрессный и лабораторный методы определения удельной эффективной активности естественных радионуклидов (ЕРН) в строительных материалах и изделиях с учетом их биологического воздействия на организм человека. Эффективная удельная активность ($A_{эф}$) природных радионуклидов в строительных материалах (щебень, гравий, песок, камень, цементное и кирпичное сырье и пр.) рассчитывается по формуле

$$A_{\text{эф}} = A_{\text{Ra}} + 1,3A_{\text{Th}} + 0,085A_{\text{K}},$$

где A_{Ra} и A_{Th} – удельные активности радия-226 и тория-232, Бк/кг; A_{K} – удельная активность калия-40, Бк/кг.

Измерения удельной эффективной активности естественных радионуклидов проводили на аттестованном сцинтилляционном гамма-радиометре РУГ-91М «АДАНИ». Результаты измерений приводятся в табл. 2.

К нормированию природных радионуклидов применяется принцип снижения доз облучения до разумного низкого уровня с учетом экономических и социальных факторов, разработанный Международной комиссией по радиационной защите (МКРЗ). Основным документом, определяющим правовые основы решения данной задачи в рамках глобальной проблемы обеспечения радиационной безопасности населения, является Закон Республики Беларусь «О радиационной безопасности населения» [4]. На основании вышеупомянутого закона утверждены и введены в действие «Нормы радиационной безопасности» (НРБ-2000). В них содержатся подробные требования к ограничению облучения населения техногенными и природными источниками и к мерам контроля за выполнением этих норм. В НРБ-2000 учтены новые рекомендации Международной комиссии по радиационной защите и Международного агентства по атомной энергии.

НРБ-2000 предусматривает ограничения облучения населения от отдельных природных источников. В частности, при проектировании новых зданий жилищного и общественного назначения должно быть предусмотрено, чтобы мощность дозы гамма-излучения от строительных конструкций и материалов не превышала мощности дозы на открытой местности

более чем на 0,2 мкЗв/ч. Эквивалентная равновесная объемная активность радона не должна превышать значения 100 Бк/м³. В эксплуатируемых зданиях должны проводиться защитные мероприятия, если в них мощность дозы превышает на 0,2 мкЗв/ч мощность дозы на открытой местности.

Закключение. Опыт свидетельствует о том, что оценка роли опасности в среде обитания человека позволяет на практике полностью обеспечить его защиту, создав условия для нормальной жизни. В сложившейся обстановке возникает необходимость детального радиометрического анализа ситуации, ее контроля на производстве, а также на всех этапах жизнедеятельности человека с целью снижения радиационного риска.

Результаты исследований показывают, что расчетная суммарная активность в сырье ($A_{\text{эф}}$) не превышает 370 Бк/кг (кроме золы древесной). Такие виды сырья могут быть использованы для производства строительных материалов для жилых и общественных зданий. При термической обработке строительных материалов происходит увеличение удельной активности за счет изменения массы изделия, что необходимо учитывать при изготовлении строительных материалов.

Правильная оценка нагрузок от естественных радионуклидов позволяет провести сопоставление уровней от всех источников излучения, определить объемы, направленность и даже целесообразность проведения реабилитационных мероприятий. Снижение общей текущей дозовой нагрузки, а следовательно, и вредных последствий облучения может быть более эффективным при реализации мероприятий по снижению облучения населения природными источниками.

Таблица 2

Содержание естественных радионуклидов в сырье по результатам исследования

Наименование материала	Удельная активность, Бк/кг				Суммарная $A_{\text{эф}}$, Бк/кг	Расчетная суммарная $A_{\text{эф}}$, Бк/кг
	²²⁶ Ra	²³² Th	¹³⁷ Cs	⁴⁰ K		
Глина «Гайдуковка»	43,62	37,62	30,52	1124,00	188,40	188,07
Глина «Осетки»	64,13	52,03	30,23	1455,60	255,96	255,50
Глина «Щебрин»	53,22	33,29	18,89	824,04	166,80	166,54
Гранитные отсеvy	45,57	23,65	28,14	1505,28	204,54	204,26
Кварцевый песок	0,00	1,29	0,00	46,89	5,67	5,66
Зола древесная	0,00	71,99	2033,00	3844,00	334,20	420,33
ОФС	12,68	13,18	0,22	9,04	30,62	30,58
Кирпич МЗСМ	37,22	36,47	14,46	915,80	162,80	162,47

Литература

1. Нормы радиационной безопасности (НРБ-2000): ГН 2.6.1.8-127-2000: утв. 25.01.2000 / Министерство здравоохранения Республики Беларусь. – Минск: ДИЭКОС, 2001. – 124 с.: табл. – (Гигиенические нормативы). – Дополнения (2007 г.)

2. Чернобыльская авария: последствия и их преодоление: национальный доклад / М-во по чрезвычайным ситуациям, НАН Беларуси; под ред. Е. Ф. Конопки, И. Ф. Ролевича. – Барановичи: Укрупн. тип., 1998. – 102 с.

3. Национальная стратегия устойчивого социально-экономического развития Республики Беларусь на период до 2020 г. / Нац. комиссия по устойчивому развитию Респ. Беларусь; редкол.: Я. М. Александрович [и др.]. – Минск: Юнипак, 2004. – 203 с.

4. О радиационной безопасности населения: Закон Респ. Беларусь от 5.01.1998 г., в редакции Закона Респ. Беларусь от 21.12.2005 г. // Национальный реестр правовых актов Респ. Беларусь. – 2006. – № 2. – С. 32–36.

Поступила 31.03.2010

УДК 541.183.03:544.58

Л. Н. Москальчук, зав. лаб. (ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси);
А. А. Баклай, науч. сотрудник (ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси);
Т. Г. Леонтьева, науч. сотрудник (ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси)

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МЕЛИОРАНТ-СОРБЕНТОВ ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОНУКЛИДАМИ ПОЧВ БЕЛАРУСИ

В работе представлены результаты исследований сорбционных свойств по отношению к ^{90}Sr природного органоминерального сырья (сапропель кремнеземистый) и промышленных отходов (глинисто-солевые шламы, нейтрализованный гидролизный лигнин и фосфогипс), а также бинарных смесей на их основе. Выполненный комплекс исследований агрохимических и сорбционных свойств как исходного сырья, так и бинарных смесей позволил установить, что оптимальным является следующее соотношение компонентов в мелиорант-сорбентах: 70–75% сапропеля кремнеземистого, 20% нейтрализованного гидролизного лигнина, 5–10% глинисто-солевого шлама и 5% фосфогипса. Использование запасов дешевого природного сырья и промышленных отходов в составе мелиорант-сорбентов позволит получить эффективные, относительно недорогие и экологически безопасные сорбенты.

Research results of sorption properties in relation on ^{90}Sr of natural organomineral raw materials (silica sapropel), industrial wastes (clay-salt slimes, hydrolyzed lignin and phosphogypsum), and binary mixes on their basis are presented in work. The executed complex of researches of agrochemical and sorption properties both initial raw materials, and binary mixes has allowed to establish that the following correlation of components in amendments is optimum: 70–75% of silica sapropel, 20% hydrolyzed lignin, 5–10% clay-salt slimes and 5% phosphogypsum. Use of stocks of cheap natural raw materials and industrial wastes will allow to receive effective, inexpensive and ecologically safe amendments.

Введение. Одним из наиболее крупномасштабных экологических последствий аварии на Чернобыльской АЭС является радиоактивное загрязнение значительных площадей сельскохозяйственных почв и территорий Республики Беларусь, России и Украины. Проблемы дальнейшего использования загрязненных радионуклидами почв, возвращение в сельскохозяйственный оборот временно выведенных из землепользования земель, а также получение на данных почвах безопасной сельскохозяйственной продукции являются основными научными и практическими задачами по минимизации дозовых нагрузок радиации на человека и по настоящее время остаются весьма актуальными.

Наиболее важным в решении данной проблемы является применение экологически безопасных методов и способов, направленных на повышение плодородия почв, увеличение емкости поглощения и снижение подвижности радионуклидов за счет закрепления их в почвенно-поглощающем комплексе, и, как результат, уменьшение годовых доз облучения населения [1].

Целью работы является разработка эффективных и экологически безопасных мелиорант-сорбентов на основе природного сырья и отходов промышленных производств для реабилитации и оздоровления почв, загрязненных радионуклидами.

Основная часть. В качестве компонентов мелиорант-сорбентов предлагается использовать природное сырье – сапропели кремнеземистого,

органического или карбонатного типов, в качестве отходов промышленных производств – гидролизный лигнин, глинисто-солевые шламы и фосфогипс.

Выбор оптимальных соотношений компонентов мелиорант-сорбентов и их сочетаний основывается на агрохимических, физико-химических и сорбционных свойствах исходного сырья. С сорбционной точки зрения мелиорант-сорбенты должны хорошо сорбировать и фиксировать как ^{137}Cs , так и ^{90}Sr , а также уменьшать соотношение $^{137}\text{Cs} / \text{K}$ и $^{90}\text{Sr} / \text{Ca}$ в поровом растворе после их внесения в почву. С физико-химической и агрохимической точек зрения мелиорант-сорбенты должны способствовать повышению водопроходной структуры почвы, от которой зависят ее водный, воздушный и биологический режимы, содержать определенное количество основных элементов питания растений, минимум вредных примесей, иметь кислотность не ниже шести [2].

Анализ литературных данных [3–6] по физико-химическим и агрохимическим свойствам сапропелей, гидролизного лигнина, глинисто-солевых шламов и фосфогипса позволяет сделать следующее заключение:

– сапропели характеризуются большой емкостью катионного обмена, большим количеством гуминовых кислот, фосфора, азота, их кислотность составляет 4,5–6,5. Высокое содержание гуминовых кислот и наличие минеральной части в сапропелях определяет их исполь-

зование в качестве основного компонента для получения мелиорант-сорбентов в количестве до 70%;

– гидролизный лигнин характеризуется высокой емкостью катионного обмена, низким содержанием гуминовых кислот, имеет высокий гумусообразующий потенциал, кислотность колеблется от 2,5 до 7,5. Низкое содержание гуминовых кислот и отсутствие глинистых минералов ограничивает его использование в качестве компонента для получения мелиорант-сорбентов до 30%;

– глинисто-солевые шламы содержат большое количество алюмосиликатов, хлористого калия, обладают высокой дисперсностью и большой емкостью катионного обмена. Однако наличие в составе водорастворимого хлористого натрия в количестве до 15% ограничивает их использование в качестве компонента для получения мелиорант-сорбентов до 20%;

– фосфогипс обладает низкой емкостью катионного обмена, является источником серы и кальция, что положительно сказывается на агрохимических свойствах почвы. Использование его в качестве компонента для получения мелиорант-сорбентов не превышает 5%.

Для определения оптимального состава мелиорант-сорбентов проведены исследования агрохимических, физико-химических и сорбционных свойств по отношению к ^{90}Sr исходных материалов: сапропелей кремнеземистого, карбонатного и органического типов, лигнина кислого и нейтрализованного двух производителей, различных видов глинисто-солевых шламов и фосфогипса.

Сорбционная способность исходных материалов определялась по изменению концентрации ^{90}Sr в жидкой фазе суспензии от времени методом ограниченного объема [7] в статических условиях при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Через определенные промежутки времени после центрифугирования при 5000 об/мин отбиралась жидкая фаза, которая затем фильтровалась через фильтр с размером пор 0,2 мкм. В полученных растворах измерялась активность ^{90}Sr с помощью гамма-бета-спектрометра РУС-91М. Активность рабочих растворов для проведения сорбционных экспериментов по ^{90}Sr составляла 100 ± 10 Бк/мл.

Фиксирующая способность исходных материалов определялась по доле обменно-сорбируемого ^{90}Sr , извлекаемого из образцов сырья 0,5 М раствором хлористого кальция при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 10 для фосфогипса и глинисто-солевых шламов и 1 : 25 для лигнинов и сапропелей. После отбора жидкой фазы суспензии образцы сырья промывались дистиллированной водой в течение 1 ч, центрифугировались, надосадочная жидкость

сливалась. После этого образцы сырья подвергались экстракции 0,5 М CaCl_2 в течение суток, затем центрифугированию. Надосадочная жидкость фильтровалась и в полученных растворах измерялась активность ^{90}Sr .

На основании экспериментальных данных рассчитывали кинетические параметры сорбции ^{90}Sr исходными материалами. Расчет проводился по формулам (1) и (2)

$$F_t = \left(1 - \frac{a_t}{a_0}\right) 100\%, \quad (1)$$

где F_t – степень сорбции ^{90}Sr исходным материалом в момент времени t , %; a_0 и a_t – концентрация ^{90}Sr в растворе, исходная и в момент времени t , Бк/мл.

Время достижения сорбционного равновесия между исходным материалом и раствором определяли по прекращению изменения концентрации ^{90}Sr в растворе. Равновесную степень сорбции (F_c) определяли по формуле (1). Суммарный коэффициент распределения ^{90}Sr между исходным материалом и раствором рассчитывали по формуле (2)

$$K_d^{\text{tot}} = \frac{F_c}{1 - F_c} \frac{V}{m}, \quad (2)$$

где F_c – равновесная степень сорбции ^{90}Sr на исходном материале, %; V – объем раствора, л; m – масса исходного материала, кг.

Параметр фиксации ^{90}Sr исходными материалами определяли с использованием диффузионной модели фиксации [8] по формуле

$$W_t = W_\infty + \frac{\delta W_\infty}{\sqrt{t}}, \quad (3)$$

где W_t , W_∞ – доля подвижной формы ^{90}Sr в момент времени t и при равновесии ($t = \infty$) соответственно, %; δ – диффузионный параметр фиксации, сут ^{0,5} ; t – время, сут.

На основании данных, полученных при изучении свойств различных типов сапропелей, в качестве основы для изготовления мелиорант-сорбентов был выбран кремнеземистый сапропель (оз. Червоное, Гомельская обл.), который является наиболее перспективным с сорбционной точки зрения [9].

Установлено, что время достижения сорбционного равновесия в системе сапропель – раствор не более 15 сут. Величина равновесной степени сорбции ^{90}Sr на сапропеле при влажности 30% составляет 62%, а суммарный коэффициент распределения – 40,8 л/кг. Диффузионный параметр фиксации для сапропеля равен 0,11 сут ^{0,5} . На рис. 1 представлены результаты

обработки экспериментальных данных по фиксации ^{90}Sr на сапропеле в соответствии с диффузионной моделью.

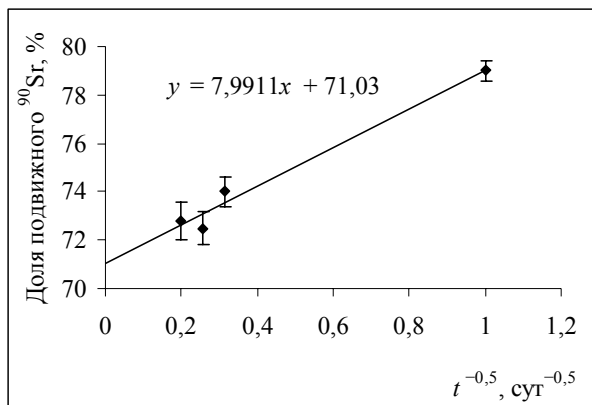


Рис. 1. Диффузионная кинетика фиксации ^{90}Sr на кремнеземистом сапропеле

В качестве дополнительных компонентов были выбраны нейтрализованный гидролизный лигнин (Речицкий гидролизный завод), глинисто-солевой шлам с техпроцесса (РУП ПО «Беларуськалий») и фосфогипс (Гомельский химический завод).

Изучение кинетики сорбции ^{90}Sr образцом нейтрализованного гидролизного лигнина показало, что время достижения сорбционного равновесия в системе твердая фаза – раствор составляет 15 сут. Кинетическая кривая сорбции ^{90}Sr образцом гидролизного лигнина представлены на рис. 2.

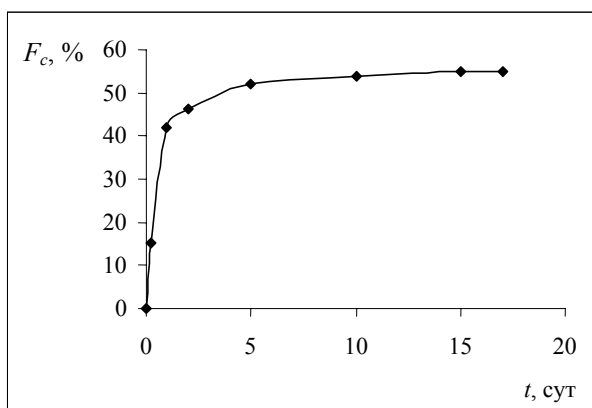


Рис. 2. Кинетика сорбции ^{90}Sr на нейтрализованном гидролизном лигнине

Сорбция ^{90}Sr на нейтрализованном гидролизном лигнине протекает достаточно быстро: в первые двое суток сорбируется до 83% радионуклида ^{90}Sr от его равновесного количества. Степень равновесной сорбции ^{90}Sr образцом нейтрализованного лигнина при влажности 30% составила 55%.

Глинисто-солевые шламы образуются в качестве отхода при переработке сильвинитовых

руд на калийные удобрения. По химическому и минералогическому составу они представлены хлоридами (NaCl и KCl) (20–25%), сульфатами магния и кальция (2–5%) и глинисто-карбонатными минералами (70–80%). Содержание карбонатов в глинисто-солевом шламе варьируется в пределах от 20 до 30%. Фиксация ^{90}Sr на глинисто-солевом шламе происходит, по-видимому, за счет образования труднорастворимых соединений с сульфатами и изоморфного замещения кальция на ^{90}Sr в карбонатах [5].

Исследования по сорбции-десорбции ^{90}Sr , выполненные на образце глинисто-солевого шлама, показали, что время установления сорбционного равновесия в системе глинисто-солевой шлам – раствор составляет 15 сут. Величина равновесной степени сорбции не превышает 31%, а суммарный коэффициент распределения – 4,5 л/кг. Диффузионный параметр фиксации ^{90}Sr для глинисто-солевого шлама равен $0,26 \text{ сут}^{0.5}$.

На рис. 3 представлены результаты обработки экспериментальных данных по фиксации ^{90}Sr на глинисто-солевом шламе в соответствии с диффузионной моделью.

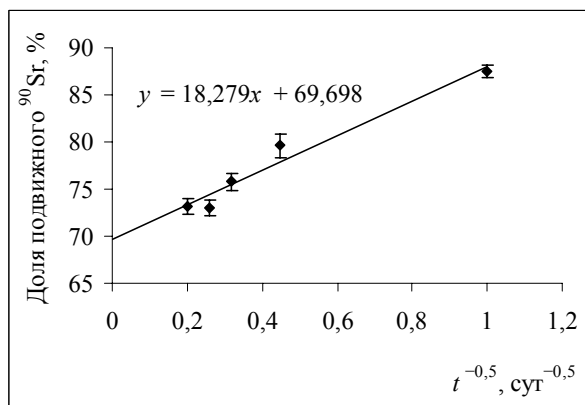


Рис. 3. Диффузионная кинетика фиксации ^{90}Sr на глинисто-солевом шламе

По данным рентгенофазового анализа установлено, что основу фосфогипса составляет $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В экспериментальных исследованиях по сорбции-десорбции ^{90}Sr на образце фосфогипса выявлено, что за быстрой поверхностной сорбцией следует медленная диффузионная стадия сорбции ^{90}Sr , обусловленная плотной структурой фосфогипса. Время установления сорбционного равновесия в системе фосфогипс – раствор наступает в течение 3 ч, а величина равновесной степени сорбции составляет 47%. Суммарный коэффициент распределения равен 8,9 л/кг, диффузионный параметр фиксации ^{90}Sr составляет $0,17 \text{ ч}^{0.5}$. Переход ^{90}Sr в необменное состояние на фосфо-

гипсе происходит в результате изоморфного замещения кальция [6].

На основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что исходные материалы значительно отличаются по своим агрохимическим и сорбционным свойствам и будут дополнять друг друга в мелиорант-сорбенте.

Для определения оптимальных соотношений исходных компонентов в составе мелиорант-сорбентов были приготовлены следующие виды бинарных смесей:

- сапропель кремнеземистый и глинисто-солевой шлам (СК + ГСШ);
- гидролизный лигнин нейтрализованный и глинисто-солевой шлам (ГЛН + ГСШ);
- гидролизный лигнин нейтрализованный и фосфогипс (ГЛН + ФГ).

Содержание глинисто-солевого шлама в составе бинарных смесей составляло 5, 10, 15, 20 и 30 мас. %. Содержание фосфогипса в бинарной смеси изменялось в пределах 1, 2, 4 и 5 мас. % на абсолютно сухой вес.

Исследование кинетических закономерностей сорбции-десорбции ^{90}Sr на образцах бинарной смеси СК + ГСШ показало, что время достижения сорбционного равновесия составляет 15 сут. При этом в течение первых суток на образцах бинарной смеси сорбируется более 80% радионуклида ^{90}Sr от его равновесного количества. В табл. 1 представлены параметры сорбции ^{90}Sr образцами бинарной смеси СК + ГСШ.

Таблица 1
Сорбционные характеристики ^{90}Sr на образцах бинарной смеси СК + ГСШ

Соотношение компонентов, мас. %	F_c , %	K_d^{tot} , л/кг	δ , сут ^{0,5}
СК + ГСШ = 95 + 5	61,8	40,4	0,135
СК + ГСШ = 90 + 10	58,9	35,8	0,160
СК + ГСШ = 85 + 15	55,4	31,1	0,178
СК + ГСШ = 80 + 20	52,3	27,4	0,183
СК + ГСШ = 70 + 30	51,0	26,0	0,190

Как видно из данных в табл. 1, с увеличением содержания ГСШ в бинарной смеси растет кинетический параметр фиксации ^{90}Sr . Это явление можно объяснить за счет происходящего взаимодействия компонентов бинарной смеси между собой. Так, pH кремнеземистого сапропеля ($\text{pH}_w = 5,1$) в бинарной смеси увеличивается за счет его нейтрализации карбонатами, входящими в состав ГСШ. Повышение pH кремнеземистого сапропеля, имеющего достаточно высокое содержание органического вещества, усиливает его фиксирующие свойства [10].

По результатам проведенных исследований установлено, что с сорбционной точки зрения для бинарной смеси СК + ГСШ оптимальным является следующее соотношение компонентов: 80–90% сапропеля кремнеземистого и 10–20% глинисто-солевого шлама.

Исследование кинетических закономерностей сорбции-десорбции ^{90}Sr на образцах бинарной смеси ГЛН + ГСШ показало, что время достижения сорбционного равновесия составляет 15 сут. При этом в течение первых двух суток сорбируется более 85% радионуклида ^{90}Sr от его равновесного количества. В табл. 2 представлены параметры сорбции ^{90}Sr образцами бинарной смеси ГЛН + ГСШ.

Таблица 2
Сорбционные характеристики ^{90}Sr на образцах бинарной смеси ГЛН + ГСШ

Соотношение компонентов, мас. %	F_c , %	K_d^{tot} , л/кг	δ , сут ^{0,5}
ГЛН + ГСШ = 95 + 5	53,9	29,2	0,201
ГЛН + ГСШ = 90 + 10	52,1	27,2	0,212
ГЛН + ГСШ = 85 + 15	51,8	26,3	0,223
ГЛН + ГСШ = 80 + 20	50,0	25,0	0,238
ГЛН + ГСШ = 70 + 30	48,2	23,3	0,248

Как видно из данных в табл. 2, величины равновесной степени сорбции для образцов бинарной смеси ГЛН + ГСШ лежат в узком интервале значений 53,9–48,2%, т. е. с ростом содержания ГСШ уменьшается доля обменного ^{90}Sr , растет кинетический параметр фиксации ^{90}Sr .

По результатам проведенных исследований выявлено, что с точки зрения сорбционных свойств для бинарной смеси ГЛН + ГСШ оптимальным соотношением является включение 70–80% нейтрализованного гидролизного лигнина и 20–30% глинисто-солевого шлама.

Исследование кинетических закономерностей сорбции ^{90}Sr на образцах бинарной смеси ГЛН + ФГ показало, что при использовании 1% фосфогипса величина равновесной степени сорбции увеличивается до 83,1%. Дальнейшее увеличение содержания фосфогипса приводит к некоторому росту данной величины, которая достигает 91% при содержании фосфогипса 4 мас. %, а затем к ее уменьшению до 86% при содержании фосфогипса 5 мас. %. Это, по-видимому, связано с конкурентной борьбой за сорбционные места между ^{90}Sr и основными катионами (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}).

Добавка фосфогипса в количестве до 5 мас. % к образцу нейтрализованного гидролизного лигнина повышает его сорбционные свойства по отношению к ^{90}Sr .

Выполненный комплекс экспериментальных и аналитических исследований по агрохимическим, физико-химическим и сорбционным свойствам как отдельных материалов, так и их сочетаний позволил определить состав и соотношение компонентов в мас. % на абсолютно сухой вес в мелиорант-сорбентах:

- 1) СК : ГЛН : ГСШ – 70 : 20 : 10;
- 2) СК : ГЛН : ГСШ – 75 : 20 : 5;
- 3) СК : ГЛН : ГСШ : ФГ – 70 : 20 : 5 : 5.

Для оценки агрохимических свойств изготовленных опытных образцов мелиорант-сорбентов были рассчитаны такие характеристики, как содержание органического вещества, кислотность водной вытяжки, электропроводность и содержание основных водорастворимых и обменных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+). В табл. 3 показаны агрохимические свойства исследованных образцов мелиорант-сорбентов.

Таблица 3

Агрохимические характеристики образцов мелиорант-сорбентов

Образец	Органическое вещество, %	pH_w	Электропроводность, мкСм/см
1	52,7	6,85	4500
2	58,4	6,65	2720
3	52,0	6,50	3940

Данные табл. 3 демонстрируют последовательное уменьшение содержания органического вещества в образцах мелиорант-сорбентов с увеличением доли ГСШ и фосфогипса. Этот показатель может служить в качестве критерия правильности изготовления образцов мелиорант-сорбентов. Величина pH_w и электропроводность также увеличиваются с ростом содержания ГСШ.

Полученные данные по содержанию основных катионов в воздушно-сухих образцах мелиорант-сорбентов свидетельствуют о значительном содержании как водорастворимого, так и обменного кальция и магния во всех образцах мелиорант-сорбентов, что будет благоприятно сказываться на формировании почвенно-поглощающего комплекса и способствовать поступлению кальция в растения.

Органическое вещество и минералы играют большую роль в формировании водопрочной структуры, от которой зависят водный, воздушный и биологический режим почв, их противозерозионная устойчивость. Удачное сочетание органического вещества (более 50%) в образцах мелиорант-сорбентов за счет сапропеля и гидролизного лигнина и вторичных минералов в основном за счет глинисто-солевого шлама будет способствовать улучшению структуры и плодородия почвы.

Заключение. Анализ результатов проведенных исследований по агрохимическим, физико-химическим и сорбционным свойствам исходных материалов и бинарных смесей показал, что разработанные на их основе мелиорант-сорбенты будут способствовать закреплению радионуклидов в почве, предотвращая их поступление в растения, а также улучшению структуры и плодородия почвы.

Применение разработанных мелиорант-сорбентов при реабилитации загрязненных радионуклидами почв позволит уменьшить подвижность ^{90}Sr в почвах, что должно привести к снижению его доступности для растений.

Использование запасов дешевого природного сырья (сапропелей) и промышленных отходов (гидролизного лигнина, глинисто-солевых шламов, фосфогипса) в качестве компонентов мелиорант-сорбентов позволит получить эффективные, относительно недорогие и экологически безопасные сорбенты.

Включение в состав мелиорант-сорбентов глинисто-солевых шламов, гидролизного лигнина и фосфогипса способствует более эффективному и рациональному решению проблем, связанных с хранением и утилизацией промышленных отходов.

Литература

1. Москальчук, Л. Н. Теоретические аспекты разработки мелиорант-сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв / Л. Н. Москальчук // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук. – 2003. – № 3. – С. 15–19.
2. Бедрна, З. О почве для садоводов-любителей / З. Бедрна; пер. со словац. Г. В. Буковой. – Минск: Ураджай, 1988. – 160 с.
3. Москальчук, Л. Н. Использование сапропелей в качестве мелиорант-сорбентов для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами / Л. Н. Москальчук // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук. – 2005. – № 4. – С. 86–91.
4. Исследование гидролизного лигнина в целях возможного использования в качестве мелиорант-сорбента для реабилитации загрязненных радионуклидами почв / И. Б. Капустина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – № 1. – С. 17–22.
5. Клементьев, В. П. Исследования по использованию шламовых отходов обогащения калийных руд в качестве мелиорант-сорбентов / В. П. Клементьев, А. Д. Смычник, Л. Н. Москальчук // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 9–10 нояб. 2000 г. / Белорус. гос. технол. ун-т;

редкол: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2000. – С. 24–27.

6. Белинская, Ф. А. Сравнительные исследования катионного обмена на фосфогипсе и сульфате кальция в системах противоионов $\text{Ca}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+} - \text{Pb}^{2+}$ / Ф. А. Белинская, Т. А. Мельдо // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70, вып. 5. – С. 738–742.

7. Знаменский, Ю. П. Кинетика ионообменных процессов / Ю. П. Знаменский, Н. В. Бычков. – Обнинск: Асар, 2000. – 204 с.

8. Булгаков, А. А. Диффузионная модель фиксации радионуклидов почвами. Сравнение с экспериментальными данными и другими моделями / А. А. Булгаков, А. В. Коноплев // Геохимия. – 2001. – № 2. – С. 218–222.

9. Коноплев, А. В. Разработка составов и технологии получения мелиорант-сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв и прогнозирование эффективности их применения / А. В. Коноплев, Л. Н. Москальчук // Проблемы очистки и реабилитации территорий, загрязненных радиоактивными материалами: тез. докл. Междунар. семинара, Москва, 4–6 июня 2007 г. / ООО «Геоцентр Групп». – М., 2007. – С. 63–67.

10. Juo, A. S. The retention of strontium by soils as influenced by pH, organic matter and saturation cations / A. S. Juo, S. A. Barber // Soil Sci. Soc. Am. Proc. – 1970. – Vol. 109. – P. 143–148.

Поступила 31.03.2010

УДК 666.112.9.9.28:621.373.826

Г. Е. Рачковская, канд. техн. наук (БГТУ); А. М. Маляревич, д-р физ.-мат. наук (БНТУ);
Г. Б. Захаревич, мл. науч. сотрудник (БГТУ)

СТЕКЛА С НАНОЧАСТИЦАМИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА ДЛЯ ПРОСВЕТЛЯЮЩИХСЯ СРЕД ЛАЗЕРОВ БЛИЖНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА

Полупроводниковые наночастицы халькогенидов свинца (PbS, PbSe) были получены в боросиликатной стеклянной матрице в результате контролируемой термической обработки. Квантоворазмерный эффект продемонстрирован в этих стеклах. Средний диаметр наночастиц халькогенидов свинца в этих стеклах находится в пределах 3,4–8,2 нм и зависит от режимов термической обработки. Наночастицы таких размеров демонстрируют спектральное положение максимума полосы поглощения первого экситонного резонанса в области от 0,80 до 1,86 мкм. Спектры оптического поглощения, рентгеновское малоугловое рассеяние и рентгенофазовый анализ использованы для характеристики стекол. Стекля, содержащие наночастицы PbS, PbSe, являются перспективным материалом для различного оптического применения, в частности, как насыщающиеся поглотители для пассивной синхронизации мод и модуляции добротности в твердотельных лазерах, излучающих в ближней ИК-области спектра. Результаты этих исследований запатентованы в Республике Беларусь и в Российской Федерации.

Semiconductor nanoparticles of lead chalcogenides (PbS, PbSe) have been obtained in boron-silicate glass matrix by a controlled thermal treatment. Quantum confinement effect in this glass has been demonstrated. The mean diameter of lead chalcogenides nanoparticles in glass matrix find in the range 3,4–8,2 nm and depend on the thermal development. The nanoparticles of such sizes demonstrate first excitonic peak position in the range from 0,80 to 1,86 μm . Optical absorbance spectra, small-angle X-ray scattering and X-ray diffraction were used to characterize the glasses. The glasses containing nanoparticles PbS, PbSe are perspective material for various optical applications, in particularly, saturable absorbers for passive mode-locking and Q-switching in solid-state lasers, emitting in the near IR spectral rang. Results of this research have been patented in the Republic of Belarus and Russian Federation.

Введение. Интерес, проявляемый в последнее время к наноструктурированным стеклообразным материалам, связан как с их уникальными оптическими свойствами, так и с возможностью создания на их основе элементов оптоэлектронного, в том числе лазерного, приборостроения и нелинейной оптики.

Стекля, содержащие наночастицы (нанокристаллы, квантовые точки) полупроводниковых соединений сульфида и селенида свинца (PbS, PbSe), представляют собой наноразмерные структуры, которым присущ эффект размерного квантования движения носителей заряда. Полупроводниковые нанокристаллы, если их размеры соизмеримы или меньше боровского радиуса экситона соответствующего «объемного» полупроводника, приобретают уникальные свойства, выражающиеся, в частности, в увеличении ширины запрещенной зоны, изменении вида спектра поглощения и усилении оптической нелинейности свойств. Именно изменение оптических свойств наноструктурированного материала с уменьшением размера наночастиц до боровского радиуса экситона обусловлено квантоворазмерным эффектом.

Возможность формирования наночастиц халькогенидов свинца в стеклянных матрицах различного химического состава [1–5] открывает перспективы широкого использования таких материалов в качестве просветляющихся сред

(пассивных затворов, насыщающихся поглотителей) для управления характеристиками выходного лазерного излучения, а именно, реализации режимов пассивной синхронизации мод и модуляции добротности целого ряда твердотельных лазеров, генерирующих в ближней инфракрасной области спектра. Просветляющаяся среда, или пассивный затвор, представляет собой пластинку либо тонкую пленку (на подложке) из просветляющегося материала, которая не требует внешних управляющих устройств. С ростом плотности мощности распространяющегося через просветляющийся материал излучения его пропускание увеличивается, что в итоге обеспечивает работу лазера в режиме пассивной модуляции добротности и синхронизации мод. Благодаря такому принципу работы, просветляющиеся поглотители имеют ряд преимуществ перед достаточно сложными акустооптическими, электрооптическими и другими активными элементами управления параметрами излучения лазеров, что позволяет создавать компактные и миниатюрные лазерные источники световых импульсов.

Управление характеристиками лазерного излучения с помощью простых и надежных устройств, таких как пассивные затворы на основе просветляющихся сред, позволит повысить надежность лазеров, упростить их конструкцию и уменьшить габариты, а также снизить энергопотребление и стоимость.

Основная часть. С целью создания таких наноструктурированных стекломатериалов нами синтезированы боросиликатные стеклянные матрицы, допированные оксидом свинца, элементарной серой либо селеном, на основе боросиликатной стеклообразующей системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Область исследуемых составов стекол представлена на диаграмме стеклообразования (рис. 1).



Рис. 1. Диаграмма стеклообразования

Формирование наночастиц сульфида и селенида свинца в стеклянных матрицах достигалось в результате термической обработки стекла, температура которой была выбрана на основании данных дифференциально-термического анализа и соответствовала температуре стеклования $T_g = 525^\circ\text{C}$ и 480°C соответственно для матриц, содержащих серу и селен. Длительность термообработки изменялась от 1 до 60 ч.

При исследовании синтезированных наноструктурированных стекломатериалов использованы методы оптической спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновского малоуглового рассеяния (РМУ).

На рис. 2 представлены спектры оптического поглощения боросиликатного стекла, содержащего наночастицы полупроводниковой кристаллической фазы PbS, а также кинетическая зависимость роста наночастиц PbS от длительности термообработки стеклянной матрицы. Спектры оптического поглощения в диапазоне длин волн 0,50–2,25 мкм для стекол, термообработанных при различной длительности прогрева, четко отражают квантоворазмерный эффект. По мере роста наночастиц PbS отмечено смещение первого экситонного пика поглощения в длинноволновую область спектра от 0,80 до 1,86 мкм. Размер наночастиц четко коррелирует с положением пика поглощения пер-

вого экситонного резонанса, поэтому управляя размерами наночастиц, можно смещать положение пика поглощения в широком спектральном диапазоне, увеличивая рабочую длину волны пассивного затвора лазера.

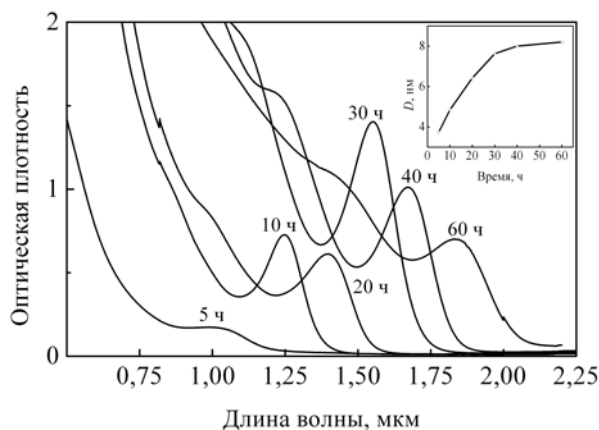


Рис. 2. Спектры оптического поглощения стекол с наночастицами PbS.

Вставка: кинетическая зависимость роста наночастиц PbS

Различное время выдержки стекла при термообработке существенно влияет на рост наночастиц полупроводниковой фазы и приводит к формированию квантовых точек разного размера. Посредством изменения длительности термообработки стекла, допированного оксидом свинца и серой, нами выращены наночастицы PbS размером от 3,4 до 8,2 нм (рис. 2, вставка). Средний диаметр наночастиц определялся по зависимости спектрального положения максимума основной полосы поглощения от размера наночастиц [6]. Установленная кинетическая зависимость роста наночастиц PbS от продолжительности термообработки позволяет направленно изменять размер наночастиц и управлять спектрально-оптическими характеристиками наноструктурированного стекломатериала.

Результаты рентгенофазового анализа подтвердили наличие в термообработанном боросиликатном стекле единственной кристаллической фазы – сульфида свинца.

Образцы стекол исследовались методом рентгеновского малоуглового рассеяния (РМУ) на малоугловой рентгеновской установке с использованием CuK_α -излучения и Ni-фильтра в диапазоне углов рассеяния от 7 до 450 угл. мин и геометрии «бесконечно» высокого пучка. На рис. 3 представлена угловая зависимость интенсивности РМУ в нормальном и двойном логарифмическом масштабе для стекла с наночастицами PbS. Как видно из рисунка, при увеличении угла рассеяния наблюдается снижение интенсивности РМУ, что свидетельствует о существовании в структуре материала областей неоднородности.

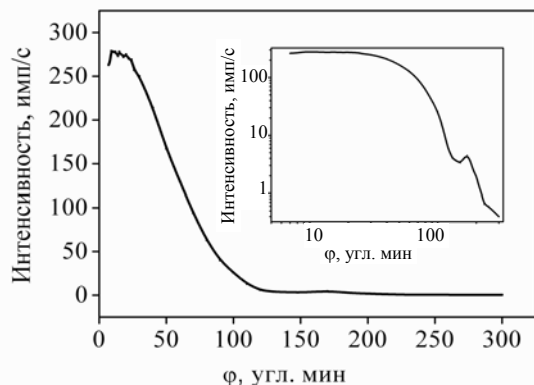


Рис. 3. Угловая зависимость интенсивности РМУ стекла с наночастицами PbS.

Вставка: та же зависимость в двойном логарифмическом масштабе

Наличие побочного максимума в области малых углов на угловой зависимости интенсивности РМУ, представленной в двойном логарифмическом масштабе, является доказательством узкого распределения по размерам наночастиц PbS и позволяет утверждать, что существует определенная степень порядка в расположении наночастиц в объеме стеклянной матрицы, который формируется еще на стадии зародышеобразования. Пространственное упорядочение зародышей кристаллизации приводит к формированию близкого к моносферному ансамбля наночастиц PbS.

Стекла с наночастицами PbSe в сравнении с наночастицами PbS имеют некоторое преимущество. Так, борковский радиус экситона PbSe (23 нм) больше борковского радиуса экситона PbS (18 нм), в связи с чем квантоворазмерные эффекты для частиц одного и того же размера проявляются у PbSe сильнее, чем у PbS, и полоса поглощения с ростом наночастиц PbSe смещается в длинноволновую область спектра до 3,0 мкм и далее, тогда как у известных стекол с наночастицами PbS она смещается до 2,2 мкм. Это позволяет расширить диапазон рабочей длины волны лазерного пассивного затвора, выполненного из стекла с наночастицами PbSe.

На рис. 4 представлен спектр оптического поглощения стекла с наночастицами PbSe размером 5,5 нм, прошедшего термообработку при температуре 480°C в течение 48 ч. Первый экситонный пик поглощения этого стекла лежит в области 1300 нм. Рентгенограмма фиксирует наличие в материале полупроводниковой кристаллической фазы – селенида свинца. Основные межплоскостные расстояния (0,354; 0,306; 0,216 нм) соответствуют межплоскостным расстояниям кристаллической фазы PbSe.

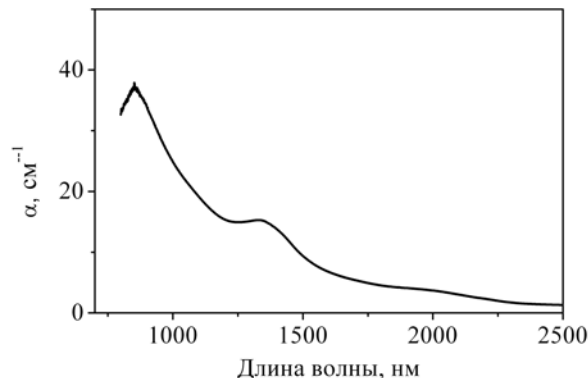


Рис. 4. Спектр оптического поглощения стекла с наночастицами PbSe, обработанного при температуре 480°C в течение 48 ч

Угловая зависимость интенсивности РМУ от угла рассеяния в нормальном и двойном логарифмическом масштабе для стеклянной матрицы, содержащей наночастицы PbSe, представлена на рис. 5. Резкое снижение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей при увеличении угла рассеяния свидетельствует о наличии областей неоднородности в структуре стеклокристаллического материала.

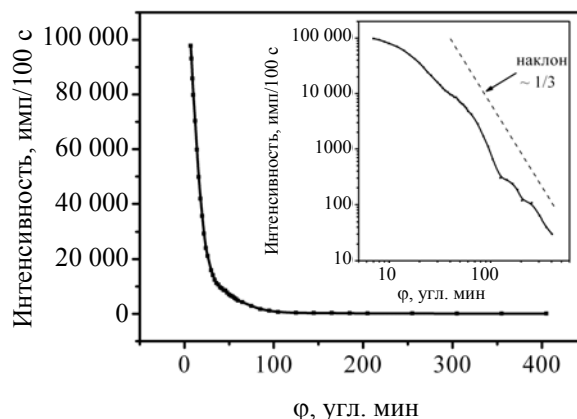


Рис. 5. Угловая зависимость интенсивности РМУ стекла с наночастицами PbSe.

Вставка: та же зависимость в двойном логарифмическом масштабе

Побочные максимумы на графике зависимости логарифма интенсивности РМУ от квадрата угла рассеяния, как отмечалось выше, подтверждают узкое распределение по размерам наночастиц PbSe в объеме стеклянной матрицы. Размер наночастиц в исследуемом образце определялся по угловой зависимости логарифма интенсивности РМУ ($\lg I$) от квадрата угла рассеяния (рис. 6) с использованием уравнения Гинье [7] и по ширине наиболее интенсивного дифракционного пика отражения кристаллов PbSe по формуле Шерера из дифрактограмм РФА [8].

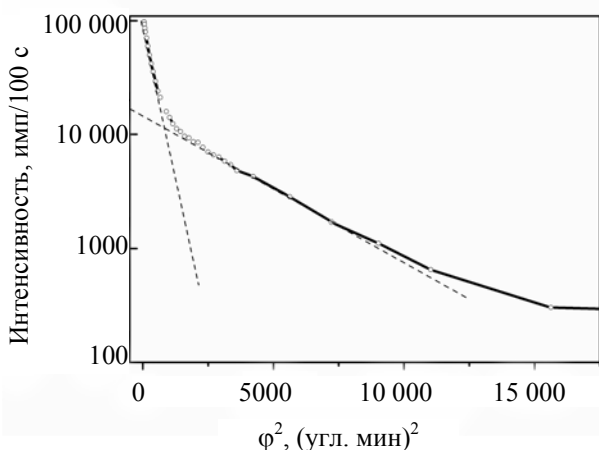


Рис. 6. Зависимость логарифма интенсивности РМУ ($\lg I$) от квадрата угла рассеяния (ϕ^2)

Следует отметить, что стекла, содержащие наночастицы PbS и PbSe, при интенсивном световом воздействии обладают эффектом просветления, который используется в пассивных затворах лазеров для генерации импульсов короткой и сверхкороткой длительности. Пассивный затвор, выполненный из такого стекломатериала, при малой интенсивности падающего светового излучения имеет высокий коэффициент поглощения, т. е. затвор закрыт. При сильном резонансном возбуждении, когда интенсивность света сильно возрастает, коэффициент поглощения значительно снижается, увеличивается пропускание и наступает эффект просветления – затвор открыт и пропускает лазерный луч, что в итоге обеспечивает работу лазера в режиме пассивной модуляции добротности или пассивной синхронизации мод.

Исследована кинетика релаксации (затухание) просветления наночастиц PbS в области основной полосы поглощения 1,08 мкм (рис. 7).

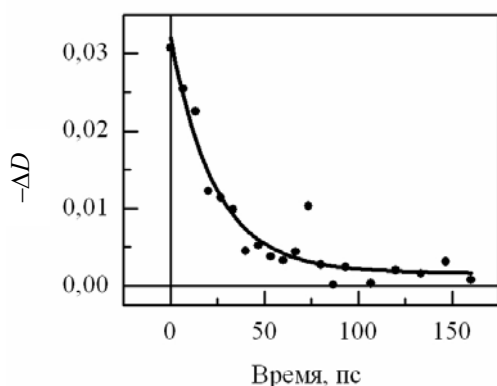


Рис. 7. Кинетика релаксации просветления боросиликатного стекла с наночастицами PbS размером 4 нм

Размер наночастиц PbS в стеклянной матрице опытного образца составлял 4 нм. Ре-

зультаты исследования показали, что релаксация просветления носит двухэкспоненциальный характер с быстрой и медленной компонентами затухания. Время релаксации просветления для быстрой и медленной компонент составляет 23 пс и 0,5 нс соответственно. Отношение амплитуд быстрой и медленной компонент релаксации равно 14. Следовательно, преимущественным процессом релаксации просветления в наночастицах PbS данного размера является прямая рекомбинация электронно-дырочной пары.

Чем быстрее проходит процесс релаксации просветления в пассивном затворе, тем более короткие импульсы излучения можно получить в лазере.

Заключение. Управляя размерами наночастиц халькогенидов свинца, можно смещать пик полосы поглощения, соответствующий первому экситонному резонансу, в широком спектральном диапазоне, тем самым смещая рабочую длину волны пассивного затвора лазера, используя для этой цели одно и то же стекло с PbS либо с PbSe, но подвергнутое разной термической обработке. Применение пассивных затворов на основе таких просветляющихся сред, как стекла с наночастицами халькогенидов свинца, позволяет создавать компактные и миниатюрные лазерные источники световых импульсов для медицины, дальнометрии, дистанционного зондирования атмосферы, волоконно-оптических систем передачи и обработки информации.

Разработанное стекло с наночастицами сульфида свинца использовано при разработке лазерного комплекса для лабораторных практикумов ВУЗов на кафедре лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ, где осуществлено его внедрение в качестве пассивного затвора лазера, генерирующего на длине волны 1,08 мкм. Составы стекол с наночастицами сульфида свинца как просветляющихся сред для лазеров ближнего ИК-диапазона защищены патентами Республики Беларусь и Российской Федерации.

Работа выполнена в соответствии с Государственной комплексной программой научных исследований «Нanomатериалы и нанотехнологии».

Авторы выражают благодарность д-ру хим. наук, профессору В. В. Голубкову (Ин-т химии силикатов, г. Санкт-Петербург) за помощь в исследовании стекол методом РМУ.

Литература

1. Ekimov, A. I. Growth and optical properties of semiconductor nanocrystals in a glassy matrix / A. I. Ekimov // J. Lumin. – 1996. – Vol. 70. – P. 1–20.

2. Кинетические закономерности выделения нанокристаллов PbS в натриевоцинковосиликатном стекле / И. П. Алексеева [и др.] // Физ. и хим. стекла. – 2007. – Т. 33, № 1. – С. 3–11.

3. Морфология силикатных стекол с нанокристаллами сульфида свинца / И. П. Алексеева [и др.] // Физ. и хим. стекла. – 2007. – Т. 33, № 6. – С. 729–740.

4. Фторофосфатные стекла с квантовыми точками на основе сульфида свинца / Е. В. Колбкова [и др.] // Физ. и хим. стекла. – 2002. – Т. 28, № 4. – С. 357–363.

5. Колбкова, Е. В. Фторофосфатные стекла, содержащие квантовые точки PbSe / Е. В. Ко-

лбкова, А. А. Липовский, В. Д. Петриков // Физ. и хим. стекла. – 2002. – Т. 28, № 4. – С. 349–356.

6. Kang, I. Electronic structure and optical properties of PbS quantum dots / I. Kang, F. W. Wise // J. Opt. Soc. Am. – 1997. – Vol. 14, № 7. – P. 1632–1646.

7. Свергун, Д. И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин. – М.: Наука, 1986. – 279 с.

8. Ивашкевич, Л. С. Рентгенографические методы в химических исследованиях / Л. С. Ивашкевич, Т. П. Каратаева, А. С. Ляхов. – Минск: БГУ, 2001. – 131 с.

Поступила 31.03.2010

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА, ТЕПЛОТЕХНИКА И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ

УДК 66.048.3.069.835

В. Н. Павлечко, доцент (БГТУ); В. Н. Гуляев, доцент (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПОТОКОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАССООБМЕНА В ИЗВЕСТНЫХ МОДЕЛЯХ

Проведен анализ влияния числа единиц переноса и отношения мольных потоков газа (пара) и жидкости на эффективность массообмена для прямоточного, противоточного и перекрестного движения взаимодействующих потоков жидкости и газа (пара) без перемешивания фаз и при их полном перемешивании. Отмечена нелогичность описания зависимости эффективности массообмена от числа единиц переноса для прямотока и противотока одной и той же формулой при отсутствии перемешивания потоков. Установлена ограниченность модели, использованной при выводе отмеченной зависимости без перемешивания жидкости и газа (пара). Рассмотрены особенности изменения отношения эффективностей при перемешивании потоков и без него. Выявлено небольшое различие отношения эффективностей при перемешивании потоков и без него в зависимости от направления движения потоков.

The effect of a number of transfer units and a ratio of molar flows of gas (vapor) and liquid on the efficiency of mass exchange for concurrent, countercurrent and crosscurrent movement of interacting flows of liquid and gas (vapor) with perfect mixing and without it was analyzed. It was demonstrated that the dependence of the efficiency on a number of transfer units without mixing of flows should not be described by the same equation for concurrent and countercurrent. The limitations of the model used to derive this dependence were determined. The changes in the ratio of the efficiencies when going from perfect mixing to no mixing were considered in detail. The ratio of the efficiencies was found to be slightly dependent on direction of the flows.

Введение. Эффективность массообмена в различных моделях определяется по-разному. Наибольшее применение получило определение эффективности по Мерффи [1]. При этом эффективность по паровой и жидкой фазам в общем случае может различаться. Некоторые исследователи предпочитают определять эффективность массообмена по Хаузену [2], которая в паровой и жидкой фазе имеет одинаковую величину.

В определениях эффективности по Мерффи и Хаузену предполагается полное перемешивание жидкости на ступени контакта, при котором взаимное направление взаимодействующих газовой (паровой) и жидкой фаз не имеет существенного значения. Однако на практике наблюдается частичное перемешивание жидкости, для учета которого или для режима полного ее вытеснения предложены диффузионная, секционная (ячеечная) и другие модели [3].

Модель Мерффи неоднозначна, т. е. допускает различные значения эффективности по газовой (паровой) и жидкой фазам. Кроме того, эффективность в известных моделях может выходить из диапазона реальных значений.

Основная часть. При отсутствии рециркуляции жидкости эффективность в газовой (па-

ровой) фазе связана с соответствующим числом единиц переноса выражениями [4]:

при прямотоке и противотоке

$$A_{i, g} = \frac{1}{1 - \frac{mV}{L}} \left(1 - \exp \left(- \left(1 - \frac{mV}{L} \right) N \right) \right), \quad (1)$$

при перекрестном токе

$$E_k = \frac{L}{mV} \left(\exp \left(\frac{mV}{L} (1 - \exp(-N)) \right) - 1 \right). \quad (2)$$

Аналогичные зависимости эффективности от числа единиц переноса выведены для случаев полного перемешивания потоков жидкости:

$$E_x = 1 - \exp(-N); \quad (3)$$

газа (пара):

$$E_y = \frac{\exp \left(- \frac{mV}{L} N \right) - 1}{\left(1 - \frac{mV}{L} \right) \exp \left(- \frac{mV}{L} N \right) - 1}; \quad (4)$$

жидкости и газа (пара):

$$E_{x,y} = \frac{N}{N+1} \quad (5)$$

В формулах (1)–(5) числа единиц переноса представлены по параметрам газовой (паровой) фазы.

В настоящей работе проводится анализ влияния числа единиц переноса и отношения L/mV на эффективность массообмена. Для большей наглядности выражения (1)–(5) приводятся в графическом виде.

Зависимость эффективности от числа единиц переноса без перемешивания потоков в соответствии с формулами (1) и (2) приведена на рис. 1. При одних и тех же числах единиц переноса эффективность возрастает при снижении отношения L/mV . Причем с повышением этого отношения снижается интенсивность изменения эффективности.

При прямотоке и противотоке (рис. 1, а), а также при перекрестном токе (рис. 1, б) газовой (паровой) и жидкой фаз изменение эффективности массообмена незначительное для малых величин чисел единиц переноса. С увеличением N расхождение эффективностей существенно возрастает в зависимости от отношения L/mV . Отметим, что при некоторых величинах N эффективность выходит из реального диапазона значений и может превысить единицу, что указывает на недостаток модели, использованной при выводе зависимостей (1) и (2). В частности, реальные значения эффективности для $L/mV < 1$ возможны только при $N < 1$. С возрастанием отношения L/mV диапазон чисел единиц переноса, при котором возможны реальные эффективности, возрастает. Для $L/mV = 10$ эффективность массообмена не выходит за пределы реальных значений при $N < 3$. Поскольку в действительности отношение L/mV наиболее часто изменяется в пределах 0,5–5,0, то вероятность получения эффективностей, превышающих единицу, остается высокой.

При прямоточном и противоточном движении потоков условия массообмена и движущие силы различны, поэтому нелогично использование одной и той же формулы (1), характеризующей зависимость эффективности массообмена от числа единиц переноса для отмеченных форм организации потоков, что также указывает на ограниченность модели массообмена, примененной при выводе указанной зависимости. Выражение зависимости эффективности массообмена от числа единиц переноса формулой (1) для прямоточного и противоточного движения фаз можно использовать при условии полного перемешивания потоков, когда на-

правление движения фаз не принципиально, но при идеальном их вытеснении для этих целей формулы должны различаться.

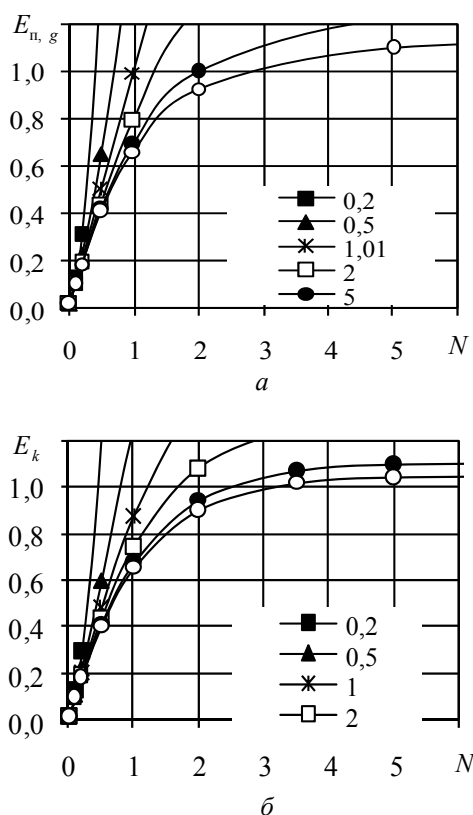


Рис. 1. Зависимость эффективности массообмена от числа единиц переноса без перемешивания потоков при различных отношениях L/mV : а – прямоток и противоток; б – перекрестный ток

Зависимость эффективности от числа единиц переноса в соответствии с формулами (3)–(5) изображена на рис. 2. При полном перемешивании одной или обеих фаз эффективность массообмена не выходит из рамок реального диапазона. Причем эффективность не зависит от отношения L/mV при перемешивании жидкости и обоих потоков (рис. 2, а, в), а при перемешивании газа (пара) снижается при возрастании этого отношения.

При увеличении N и полном перемешивании обоих потоков эффективность медленно нарастает (рис. 2, в) и достигает значения, например, 0,8 только при $N = 4$. При полном перемешивании жидкости эффективность нарастает более энергично и достигает указанной величины уже при $N = 1,7$ (рис. 2, а). Во время перемешивания газа (пара) (рис. 2, б) интенсивность повышения эффективности определяется отношением L/mV . При минимальном из рассмотренных значений этого отношения (0,2) она достигает указанной величины, если $N = 0,6$, а при максимальном (10), если $N = 3,3$ (рис. 2, в).

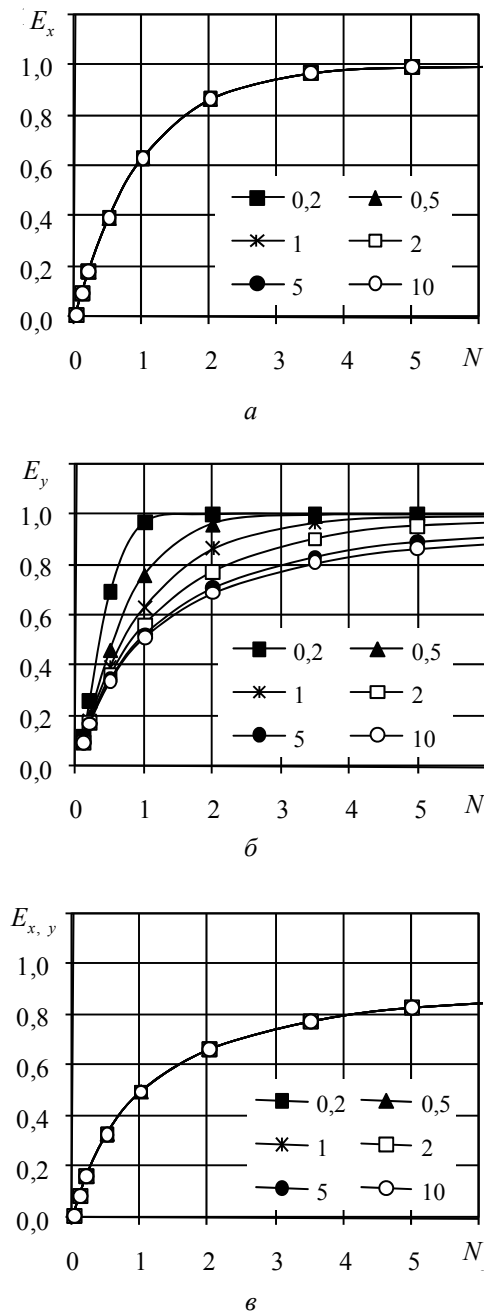


Рис. 2. Зависимость эффективности массообмена от числа единиц переноса при различных отношениях L/mV и полном перемешивании потоков: а – жидкости; б – газа (пара); в – газа (пара) и жидкости

На рис. 3 приведена зависимость отношения эффективностей при полном перемешивании потоков к аналогичной величине при отсутствии их перемешивания. Эти зависимости получены при делении выражений (3)–(5) на (1).

При одних и тех же N отношение эффективностей может изменяться в широком диапазоне: от величин, близких к единице при $L/mV = 10$, до нуля при $L/mV = 0.2$. В последнем случае сказываются большие вели-

ны эффективности при отсутствии перемешивания потоков.

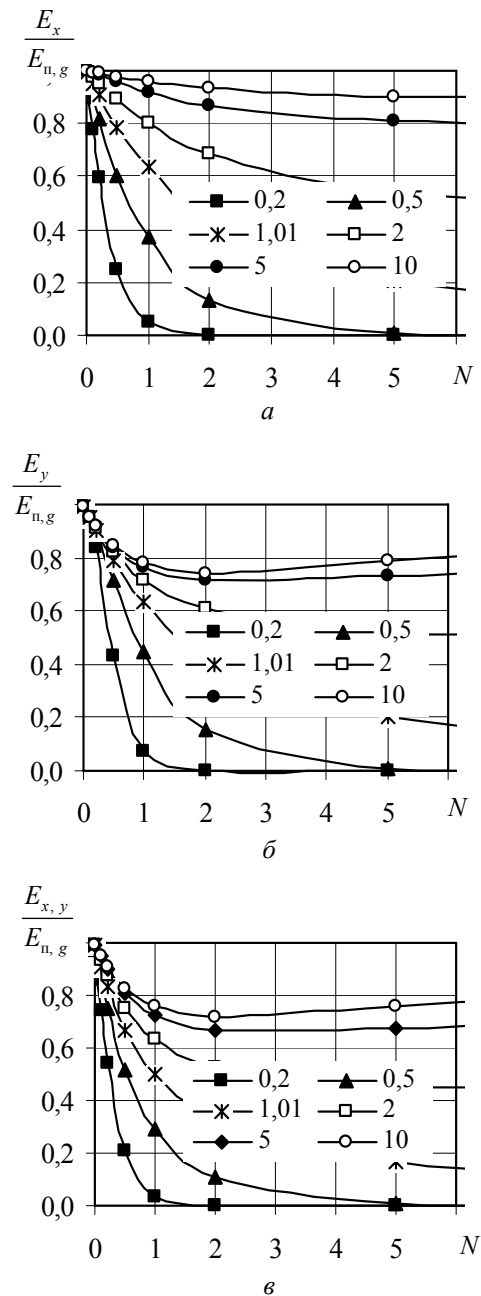


Рис. 3. Зависимость отношения эффективностей при перемешивании потоков и без перемешивания от числа единиц переноса для прямотока и противотока с учетом различных отношений L/mV : а – перемешивание жидкости; б – перемешивание газа (пара); в – перемешивание жидкости и газа (пара)

При перемешивании жидкости (рис. 3, а) с возрастанием N отношение эффективностей снижается плавно для больших значений L/mV , а для малых – сначала энергично при $N < 2$ и далее медленно. При перемешивании газа (пара) отношение эффективностей первоначально

снижается для больших значений L / mV при $N < 2$, достигает минимума и далее медленно возрастает. Для значений $L / mV < 2$ отношение эффективностей при возрастании N непрерывно снижается.

При больших значениях L / mV эффективность в большей степени зависит от перемешивания газа (пара) по сравнению с перемешиванием жидкости, а при $L / mV < 1$ влияние перемешивания потоков практически одинаковое.

Сравнение рис. 3, б и в показывает, что на них наблюдается схожее изменение отношения эффективностей. Различие заключается в том, что на рис. 3, в это отношение несколько меньше. Изменение отношения эффективностей при перемешивании потоков и без него для перекрестного тока, полученное при делении выражений (3)–(5) на (2) и приведенное на рис. 4, аналогично рассмотренному изменению соответствующих величин при прямотоке и противотоке. В то же время следует подчеркнуть, что при перекрестном токе отношение эффективностей при прочих равных параметрах больше, чем при прямотоке и противотоке. Это указывает на меньшее влияние перемешивания потоков на эффективность массообмена в первом случае по сравнению со вторым, что, вероятно, обусловлено некоторым осреднением состава жидкости на ступени контакта.

Сравнение данных рис. 3 и 4 показывает, что отношение эффективностей при перекрестном токе больше, чем при прямотоке или противотоке, что указывает на меньшее влияние перемешивания потоков на эффективность массообмена. Это связано с тем, что при перекрестном токе концентрация газа (пара) после ступени контакта принимается в зависимости от некоторого осредненного состава жидкости, т. е. принимается некоторое частичное перемешивание жидкости.

Сравнение отношения эффективностей массообмена при прямотоке в известных моделях и комплексной модели показывает большее влияние перемешивания жидкости в первом случае. Более существенное различие отношений эффективностей при полном перемешивании жидкости и без него наблюдается для малых отношений L / mV .

Заключение. Использование формулы (1), описывающей эффективность массообмена от числа единиц переноса для прямотока и противотока, нелогично, т. к. эффективность и движущие силы для указанных форм организации потоков различны. Значение эффективности массообмена, выраженной через число единиц

переноса при идеальном вытеснении потоков, может выходить из диапазона реальных значений для всех рассмотренных направлений потоков, что указывает на ограниченность модели массообмена, примененной при выводе выражений (1) и (2).

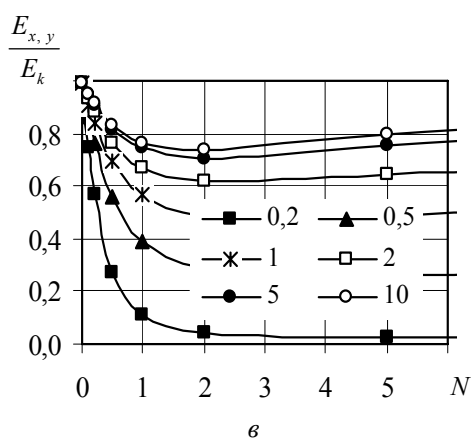
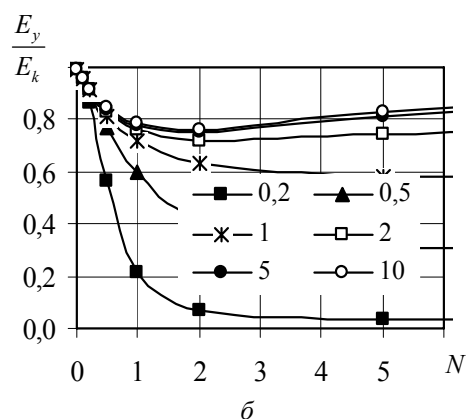
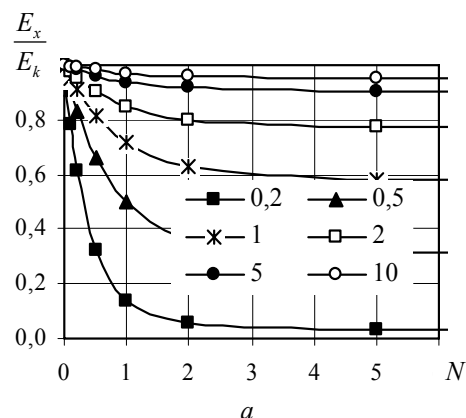


Рис. 4. Зависимость отношения эффективностей при перемешивании потоков и без перемешивания от числа единиц переноса для перекрестного тока при различных отношениях L / mV :
а – перемешивание жидкости;
б – перемешивание газа (пара);
в – перемешивание жидкости и газа (пара)

Перемешивание потоков газовой (паровой) и жидкой фаз оказывает существенное влияние на эффективность массообмена для всех рассмотренных форм организации потоков газовой (паровой) и жидкой фаз.

Обозначения. E – эффективность массообмена; L , V – молярные потоки жидкости и пара соответственно; m – коэффициент фазового равновесия; N – число единиц переноса. Индексы: p – прямоток; g – противоток; k – перекрестный ток; x – перемешивание жидкости; y – перемешивание газа (пара); x , y – перемешивание жидкости и газа (пара).

Литература

1. Murphree, E. V. Rectifying column calculation with particular reference to n -component mixtures / E. V. Murphree // Ind. Eng. Chem. – 1925. – Vol. 17, № 7. – P. 747–750.
2. Hausen, H. Zur Definition des Austauschgrades von Rektifizierböden bei Zwei- und Dreistoff-Gemischen / H. Hausen // Chem. Ing. Tech. – 1953. – Bd. 25, № 10. – S. 595–597.
3. Кафаров, В. В. Основы массопередачи / В. В. Кафаров. – М.: Высш. шк., 1972. – С. 273–289.
4. Рамм, В. М. Абсорбция газов / В. М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – С. 172–180.

Поступила 31.03.2010

УДК 621.5

П. М. Клепацкий, канд. техн. наук (БГТУ); В. Н. Фарафонов, канд. техн. наук (БГТУ);
Т. Ф. Шкарупа, канд. техн. наук (БГТУ)

ПРИМЕНЕНИЕ ТУРБОДЕТАНДЕРНЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ В СИСТЕМЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Проведен анализ методов вычисления турбодетандерных установок. Наиболее обоснованным методом вычисления является метод с использованием $h-s$ -диаграмм. Выполненные вычисления показывают энергетическую и экономическую целесообразность применения вторичного энергоресурса – энергии сжатого газа – для производства электроэнергии посредством турбодетандерной установки, выбор которой определяется входными параметрами и диапазоном их изменений.

The Executed analysis of the methods of the calculation parameter expander units. The most valid method of the calculation is a method with use $h-s$ -diagrams. The Executed calculations show energy and economic practicability of the use the secondary power resource - an energy of the compressed gas - for production of the electric power by means of expander units, which choice is defined input parameter and range of their change.

Введение. Компрессорные станции (КС) являются наиболее энергозатратными объектами газовой отрасли, т. к. потенциальная и кинетическая энергии, переданные ими газу, имеют вполне конкретную немалую стоимость. Часть этой энергии, составляющая в среднем 10%, теряется на трение о стенки газопроводов. Основная же доля, являющаяся потенциальной энергией сжатого газа, рассеивается на пунктах редуцирования газа.

Основная часть. Процессы расширения газа в турбодетандере близки к изоэнтропным, что обеспечивает получение максимальной величины механической энергии. Несомненным достоинством турбодетандерных агрегатов (ДГА) является простота, надежность, низкая металлоемкость конструкций, широкий диапазон режимов, минимальное количество обслуживающего персонала, отсутствие влияния на окружающую среду. Кроме того, турбодетандерные установки можно использовать для одновременного получения электроэнергии и холода; электроэнергии и сжиженного газа.

В результате расширения газа в турбодетандере его температура понижается, что может привести к образованию конденсатов и гидратов в газопроводах и запорно-регулирующей арматуре. Поэтому газ перед поступлением в турбодетандер подогревается до определенной температуры, которая зависит от состава газа, степени его расширения в турбодетандере, степени осушки и т. д. Подогрев газа обычно осуществляется автономными источниками тепла.

Снижение давления газа, транспортируемого по магистральному газопроводу (МГ), происходит в 2 этапа.

Первый этап – это газораспределительная станция (ГРС), где давление газа снижается до 1,2–1,6 МПа. Второй этап – снижение давления газа на газораспределительном пункте

(ГРП) до величины, необходимой потребителю – 0,1–0,3 МПа.

Турбодетандерные установки, как правило, подключаются параллельно ГРС или ГРП. При малых расходах газа через турбодетандер целесообразно иметь повышенную частоту вращения, и тогда между турбодетандером и электрогенератором размещается редуктор. При больших расходах газа турбодетандер и электрогенератор связаны непосредственно.

В соответствии с давлением входа/выхода ДГА разделяются на ДГАВД (высокого давления) и ДГАНД (низкого давления). Схемы их подключения к газопроводу приведены на рис. 1 и 2.

Схема подключения ДГА низкого давления, как правило, на ГРП отличается от схемы подключения ДГА высокого давления только отсутствием котла-подогревателя, который заменяется на теплообменник, где теплота от постороннего источника подводится к газу.

Кроме того, на компрессорных станциях с приводом от газотурбинной установки (ГТУ) целесообразно использовать турбодетандерную установку (ТДУ) для понижения давления топливного газа перед подачей его в камеру сгорания. В верхней части рис. 3 схематично изображена ГТУ и газоперекачивающий агрегат (ГПА), входящие в состав КС. В нижней части рисунка – ТДУ для понижения давления топливного газа перед подачей его в камеру сгорания и производства электроэнергии.

В настоящее время в системе ОАО «Белтрансгаз» работает 235 газораспределительных станций, которые обеспечивают потребителей республики природным газом. Общий годовой расход газа составляет 18–20 млрд. м³. Давление газа на входе в ГРС колеблется от 5,5 до 3,0 МПа. Выходное давление изменяется от 1,2 до 0,3 МПа на некоторых ГРС. Производительность ГРС варьируется на один-два порядка.

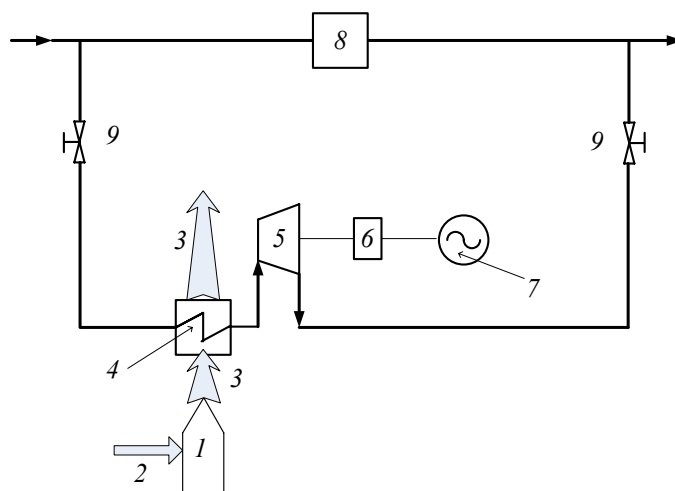


Рис. 1. Схема подключения ДГА ВД: 1 – камера сгорания котла-подогревателя; 2 – подвод топливного газа к котлу-подогревателю; 3 – продукты горения; 4 – теплообменник котла-подогревателя; 5 – турбодетандер; 6 – редуктор; 7 – электрогенератор; 8 – ГРС; 9 – краны

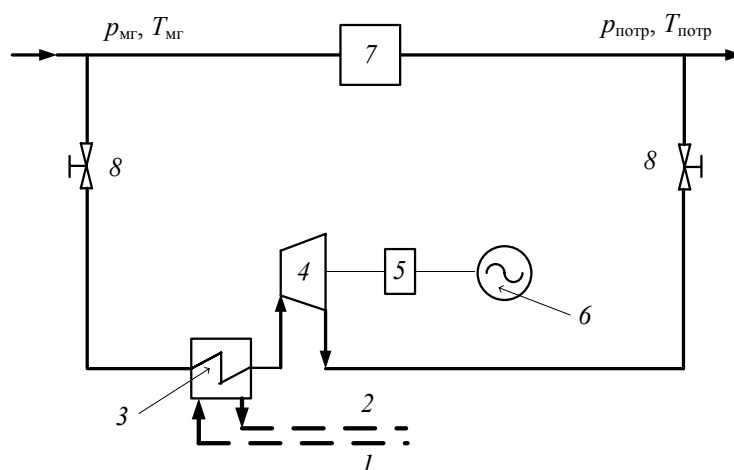


Рис. 2. Схема подключения ДГА НД: 1 – подача горячего теплоносителя в теплообменник; 2 – отвод холодного теплоносителя из теплообменника; 3 – теплообменник подогревателя газа; 4 – турбодетандер; 5 – редуктор; 6 – электрогенератор; 7 – ГРС; 8 – краны

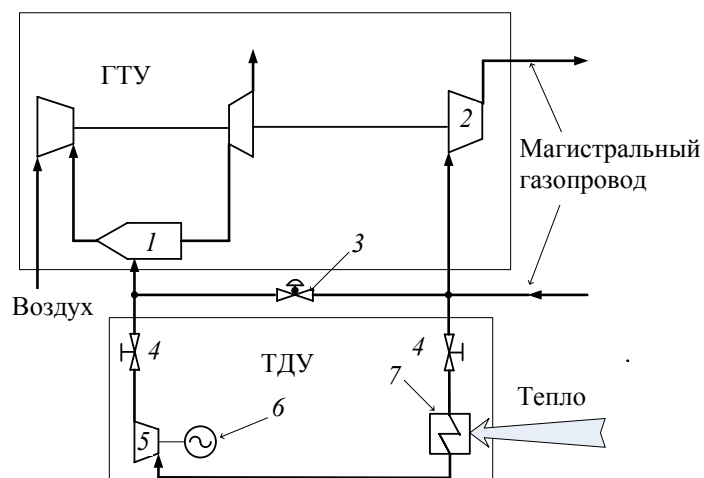


Рис. 3. Схема подключения ТДУ на компрессорных станциях с приводом от ГТУ: 1 – камера сгорания ГТУ; 2 – газоперекачивающий агрегат; 3 – узел редуцирования газа; 4 – краны; 5 – турбодетандер; 6 – электрогенератор; 7 – ГРС; 8 – краны

На единичных ГРС газотранспортной системы установлены турбодетандерные агрегаты, которые в условиях функционирования, существующих газотранспортной системе ОАО «Белтрансгаз», показали высокую эффективность. Так, удельный расход топлива на отпуск электроэнергии, получаемой на установке ДГА-5000 с перепадом давлений от 1,200 до 0,125 МПа, установленной на ГРП Лукомльской ГРЭС, составляет 72 г/(кВт·ч). Для сравнения: на энергоблоках 300 МВт Лукомльской ГРЭС эта величина составляет 316,1 г/(кВт·ч).

Данные для расчета характеристик турбодетандерной установки

Для расчета характеристик турбодетандерной установки задаются следующие параметры:

$p_{\text{мг}}$ и $T_{\text{мг}}$ – давление и температура газа в подводящем магистральном газопроводе, МПа и К;

$p_0 = p_{\text{мг}} - \Delta p$ – давление газа на входе в турбодетандер (Δp – потери давления в газопроводящем тракте с учетом потерь давления по длине трубопровода, на местных сопротивлениях и особенно в нагревателях газа);

$p_{\text{к}}$ и $T_{\text{к}}$ – давление и температура газа на выходе из турбодетандера без учета потерь, равных $p_{\text{потр}}$ и $T_{\text{потр}}$ – давлению и температуре в коллекторе потребителя;

G_0 – расход газа через турбодетандер, кг/с;

τ – время работы установки, ч.

1. Методика А. А. Степанца для определения характеристик турбодетандерной установки [1]. Температура газа на входе в турбодетандер приближенно оценивается по выражению

$$T_0 = T_{\text{к}} \left[1 - (1 - \delta^{-m}) \eta_{0i} \right]^{-1}, \text{ К}, \quad (1)$$

где $\delta = p_0 / p_{\text{к}}$ – степень расширения; $m = (k - 1)$; k – показатель адиабаты; $\eta_{0i} = 0,7 - 0,8$ – внутренний относительный КПД турбодетандера.

Далее определяется мощность нагревателя газа

$$Q = c_p G_0 (T_0 - T_{\text{мг}}), \text{ кВт}, \quad (2)$$

где c_p – изобарная теплоемкость газа, кДж/(кг·К).

По заданным p_0 , T_0 , $p_{\text{к}}$ и $T_{\text{к}}$ производится оценка мощности турбодетандера

$$N = G_0 c_v T_0 (1 - \delta^{-m}), \text{ кВт}. \quad (3)$$

2. Методика расчета характеристик ДГА в предположении адиабатного расширения газа в турбодетандере. Температура газа на входе в

турбодетандер приближенно оценивается по выражению

$$\frac{T_0}{T_{\text{к}}} = \left(\frac{p_0}{p_{\text{к}}} \right)^{\frac{k-1}{k}}. \quad (4)$$

Мощность нагревателя газа определяется по формуле (2)

$$Q = c_p G_0 (T_0 - T_{\text{мг}}), \text{ кВт}. \quad (2^*)$$

По заданным p_0 , T_0 , $p_{\text{к}}$ и $T_{\text{к}}$ производится оценка мощности турбодетандера

$$N = \frac{RT_{\text{к}}}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_{\text{к}}}{p_0} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right], \text{ кВт}. \quad (5)$$

3. Методика расчета характеристик турбодетандерной установки с использованием h - s -диаграммы. Поскольку содержание метана в природном газе, поставляемом в Республику Беларусь, ~0,975 мольной доли, то при проведении оценочных расчетов допустимо использование h - s -диаграммы метана.

При температуре $T_{\text{к}}$ и давлении $p_{\text{к}}$ рассчитываются плотность $\rho_{\text{к}}$, энтальпия $h_{\text{к}}$, энтропия $s_{\text{к}}$, теплоемкости c_p и c_v , показатель адиабаты k .

В предположении, что процесс расширения газа изотропный, по заданным p_0 и $s_{\text{к}}$ в первом приближении вычисляются плотность ρ_0 , энтальпия h_0 и остальные параметры состояния. Рассчитываются перепад энтальпий при расширении газа Δh и с учетом внутреннего относительного КПД потери энтальпии на необратимость процесса $\Delta h_{\text{потр}}$

Реальный перепад энтальпий определяется как

$$\Delta h_r = \Delta h - \Delta h_{\text{потр}}, \text{ кДж/кг}, \quad (6)$$

и второе приближение значения энтальпии на входе в турбодетандер

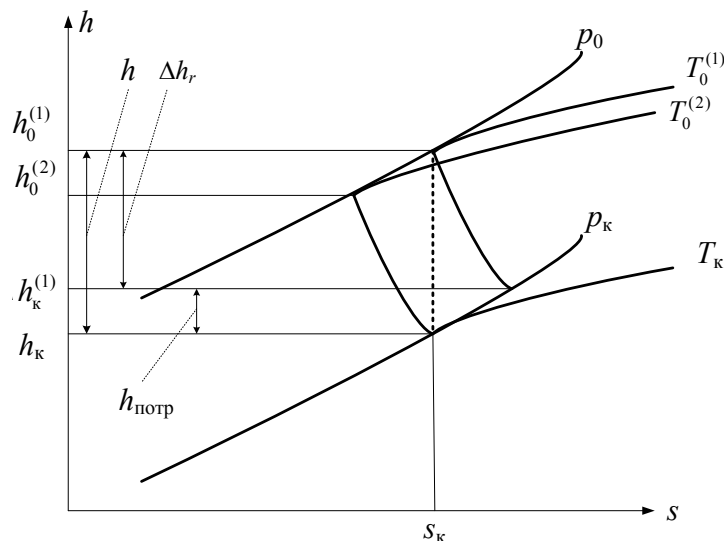
$$h_0^{(2)} = h_{\text{к}} + \Delta h_r, \text{ кДж/кг}. \quad (7)$$

Второе приближение значения температуры газа на входе в турбодетандер $T_0^{(2)}$ рассчитывается по значениям p_0 и $h_0^{(2)}$ (рис. 4).

Далее по формуле (2) определяется мощность подогревателя газа перед турбодетандером.

Мощность турбодетандера выражается формулой

$$N = \Delta h_r G_0, \text{ кВт}. \quad (8)$$

Рис. 4. Расчет параметров ДГА по h - s -диаграмме

Проведенные расчеты показывают энергетическую и экономическую целесообразность использования вторичного энергоресурса – энергии сжатого газа – для производства электроэнергии посредством ДГА.

Мощность ДГА, тепловой поток на подогрев газа линейно зависят от расхода через турбодетандер. Более сложными являются зависимости этих величин от степени понижения давления. Давление, температура перед турбодетандером определяются режимом работы газотранспортной системы; давление, температура после турбодетандера и расход газа определяются режимом работы потребителя и поэтому, особенно расход, могут варьироваться в достаточно широком диапазоне значений.

Система автоматического регулирования работы ДГА с достаточно высокой точностью должна поддерживать:

- давление и температуру после турбодетандера;
- расход газа через турбодетандер;
- частоту вращения ротора турбодетандера при изменении его электрической нагрузки от нуля до максимальной при переменных входных параметрах.

Все это требует индивидуального подхода к выбору не только систем автоматического регулирования, но и самого типа турбодетандерной установки и может сказаться не только на

стоимости ДГА, но и на принципиальной возможности его установки на данном источнике энергии сжатого газа.

Расчет энергетического эффекта

Расчет электрической мощности и потока тепловой энергии на подогрев газа перед турбодетандером производился по перечисленным методикам при следующих исходных данных: $p_{мг} = p_0 = 3,1195$ МПа и $p_k = p_{потр} = 1,866$ МПа; $T_{мг} = T_k = T_{потр} = 277$ К; $G_0 = 1,0173$ млн. $m^3/сут = 7,92$ кг/с; $\tau = 8000$ ч = 28 800 000 с.

Результаты расчета мощности ДГА и теплового потока на подогрев газа по каждой из трех методик приведены в табл. 1.

Энергетический эффект рассчитывается в тоннах условного топлива. В предположении, что КПД электрогенератора ≈ 1 , годовое количество произведенной электроэнергии рассчитывается так:

$$m_{э} = N_{э} \tau \cdot 0,28, \quad (9)$$

где 0,28 кг у. т./кВт·ч).

Количество тепла на подогрев газа перед турбодетандером Q определялось по формуле (2) и пересчитывалось в тоннах условного топлива – m_Q

$$m_Q = \frac{Q \tau}{29,3 \cdot 0,93}, \quad (10)$$

где 29,3 МДж/кг – теплота сгорания условного топлива; 0,93 – КПД теплогенератора.

Таблица 1

Результаты расчета параметров ДГА и энергетического эффекта

Методика	N , кВт	Q , кВт	$m_{э}$	m_Q	$m_{Q'}$	$m_{Q''}$	Δm_Q	$\Delta m_{Q'}$	$\Delta m_{Q''}$
			т у. т.						
1	1137,5	–1428,8	2548,1	–1510,1	–1274,4	–1105,2	1038,0	1273,7	1443,0
2	916,9	–1404,3	2053,9	–1484,3	–1248,5	–1079,3	569,6	805,4	974,6
3	959,3	–1390,5	2148,8	–1469,6	–1233,9	–1064,6	679,2	914,9	1084,2

Таблица 2

**Данные расчета экономического эффекта и простого срока окупаемости
от установки ДГА на ГРС**

Капитальные затраты, дол. США	Экономический эффект, дол. США	Простой срок окупаемости, год	Годовая выручка за электроэнергию, дол. США	Затраты на подогрев газа, дол. США	Экономический эффект, дол. США	Простой срок окупаемости, год
2 275 106	200761,4	11,3	1 305 261	–153 759	1 151 502	1,98
1 833 814	135 596	13,5	1 052 085	–150 160	901 925	2,03
1 918 573	150839,6	12,7	1 100 713	–148 124	952 859	2,39

Количество тепла с учетом необратимости процесса расширения газа в ДГА – m_Q

$$m_Q = \frac{(Q/0,93 - \Delta h_{\text{потерь}} G_0) \tau}{29,3}, \quad (11)$$

где $\Delta h_{\text{потерь}}$ определяется из методики расчета параметров турбодетандерной установки с использованием h - s -диаграммы.

В случае установки ДГА отпадает необходимость в подогреве дросселируемого газа – $Q_{\text{дрос}}$, тогда количество тепла – $m_{Q''}$

$$m_{Q''} = \frac{(Q - \Delta h_{\text{потерь}} G_0 - Q_{\text{дрос}}) \tau}{29,3}. \quad (12)$$

Значения количества тепла на подогрев газа определялись по формулам (10)–(12). Энергетические эффекты – Δm_Q от установки ДГА на ГРС рассчитывались как разности произведенной электроэнергии и количества тепла на подогрев газа.

Расчет экономического эффекта и простого срока окупаемости

Экономический эффект от использования турбодетандерной установки на ГРС с приведенными выше параметрами рассчитывался по значению энергетического эффекта. Предполагалось, что стоимость 1 тыс. м³ природного газа составит 160 дол. США, стоимость установленного 1 кВт ДГА – 2000 дол. США.

Капитальные затраты на установку ДГА, номинальные мощности которых рассчитаны по каждой из трех методик, экономический эффект, полученный пересчетом энергетического эффекта Δm_Q в долларах США, и простой срок окупаемости приведены в табл. 2.

Во втором случае годовой экономический эффект рассчитывался как разность между выручкой за проданную электроэнергию, произведенную ДГА, и затратами на покупку топливного газа. Экономический эффект и простой срок окупаемости приведены в табл. 2.

Согласно постановлению [2], к стоимости электроэнергии, производимой в Республике Бе-

ларусь из нетрадиционных и возобновляемых источников энергии, при ее продаже концерну «Белэнерго» применяется коэффициент 1,3. С учетом этого коэффициента стоимость электроэнергии на 23.11.2009 г. составила 401,6 руб./(кВт·ч).

Закключение. Проведенные расчеты показывают энергетическую и экономическую целесообразность использования вторичного энергоресурса – энергии сжатого газа – для производства электроэнергии посредством турбодетандерных агрегатов. Мощность ДГА, тепловой поток на подогрев газа линейно зависят от расхода через турбодетандер. Более сложные зависимости этих величин от степени понижения давления – степенные функции с переменным значением степени. Давление, температура перед турбодетандером определяются режимом работы газотранспортной системы, расход газа зависит от режима работы потребителя и поэтому может варьироваться в достаточно широком диапазоне значений.

Все это требует индивидуального подхода к выбору типа турбодетандерной установки, способу получения электроэнергии, определению регулируемых параметров, схеме резервной подачи природного газа потребителю. Набор выбранных параметров сказывается не только на стоимости установки, но и на принципиальных возможностях ДГА на данном источнике энергии сжатого газа.

Литература

1. Степанец, А. А. Энергосберегающие турбодетандерные установки / А. А. Степанец. – М.: Недра, 1999. – 258 С.
2. О тарифах на электрическую энергию, производимую в Республике Беларусь юридическими лицами, не входящими в состав Белорусского государственного энергетического концерна, и индивидуальными предпринимателями и отпускаемую энергоснабжающим организациям данного концерна: постановление Министерства экономики Респ. Беларусь, 31 мая 2006 г., № 91, п. 11. – Режим доступа: www.levonevski.net.

Поступила 31.03.2010

УДК 621.926

П. Е. Вайтехович, доцент (БГТУ); Д. В. Семененко, ассистент (БГТУ); Г. М. Хвесько, доцент (БГТУ)

АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ МЕЛЮЩИХ ТЕЛ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

В работе проведен анализ моделей относительного движения измельчающих тел в горизонтальной планетарной мельнице. Получено уравнение для расчета нормальной реакции связи на любое мелющее тело в сегменте загрузки с учетом действия силы радиального давления столба шаров. Определен оптимальный способ построения границ помольных зон.

The analysis of models of relative movement of grinding bodies in a horizontal planetary mill is carried out. The equation for calculation of normal reaction of communication for any grinding body in a segment of charging with account of action a force of radial pressure of a column of balls is received. The optimum way of construction of borders grinding zones is defined.

Введение. Планетарные мельницы являются одним из перспективных помольных агрегатов, поэтому их разработкой и исследованием занимаются во многих странах [1–5]. Особенность этих агрегатов состоит в том, что основным силовым фактором разрушения материалов становятся инерционные силы, величину которых можно изменять. Так, изменение геометрических соотношений планетарных мельниц, приводных элементов позволяет регулировать значение инерционных сил, а соответственно, и кинетики измельчения в широком диапазоне. Причем ускорение, приобретаемое мелющими телами, может превышать 100g, что подтверждает преобладающее влияние инерционных сил.

В работах [6–9] установлены режимы планетарных мельниц, характер изменения силовых факторов, границы помольных зон в сегменте загрузки. Однако ввиду сложности аналитического описания движения на первом этапе рассматривалось преимущественно одиночное мелющее тело. Авторы считают, что в инженерных расчетах это вполне оправдано и подтверждено экспериментально для конструктивно подобных агрегатов, таких как барабанные мельницы [10]. Вместе с тем любая физическая или математическая модель требует уточнения и совершенствования. В этом плане возникло естественное желание учесть влияние взаимного контакта мелющих тел в сегменте загрузки на их движение относительно барабана.

Основная часть. Относительное движение мелющих тел во вращающемся барабане планетарной мельницы рассмотрим в подвижной системе координат AXY , которая вращается с угловой скоростью ω , равной скорости вращения барабана (рис. 1).

Уравнение относительного движения мелющего тела при этом будет иметь вид

$$m\vec{a}_d = \vec{G} + \vec{F}_T + \vec{F}_{1e} + \vec{F}_{2e} + \vec{F}_c + \vec{F}_p, \quad (1)$$

где m – масса мелющего тела, кг; a_d – относительное ускорение, м/с²; G – сила тяжести, Н; F_T – сила трения, Н; F_{1e} и F_{2e} – инерционные

силы, связанные с поворотом барабана и водила соответственно, Н; F_c – кориолисова сила инерции, Н; F_p – сила давления, Н.

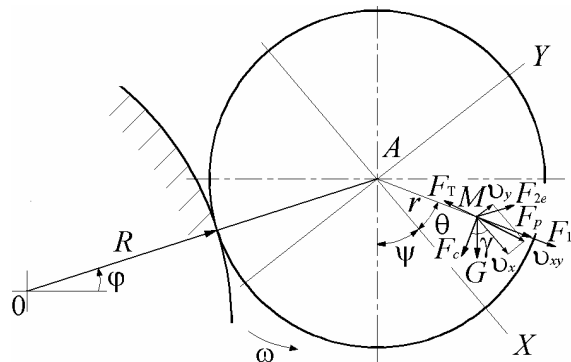


Рис. 1. Расчетная схема планетарной мельницы

Инерционные силы F_{1e} и F_{2e} определены нами ранее [11]. Кориолисова сила инерции рассчитывается как удвоенное произведение переносной угловой скорости и относительной скорости мелющего тела. При рассмотрении движения одиночного мелющего тела упомянутые инерционные силы вместе с силой тяжести и трения представляют полный набор силовых факторов, влияющих на его перемещение относительно барабана. Когда мелющее тело находится внутри сегмента загрузки, то на него оказывают воздействие другие тела. Именно это воздействие предлагается оценить дополнительной силой, условно названной нами силой давления F_p . Направление вектора и модуль этой силы определить довольно сложно, поскольку траектория относительного движения мелющего тела в сегменте загрузки постоянно изменяется. Задачу такого уровня, направленную на определение скорости движения мелющего тела как элементарной частицы, можно попытаться решить с использованием уравнений гидродинамики, представив загрузку в виде некоторого объема жидкости. Дифференциальные уравнения движения вязкой жидкости (уравнения Навье – Стокса) для плоской задачи имеет вид [12]

$$\left\{ \begin{aligned} \rho \frac{dv_x}{dt} &= \rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) = \\ &= -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \right), \\ \rho \frac{dv_y}{dt} &= \rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} \right) = \\ &= -\rho g - \frac{\partial P}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} \right). \end{aligned} \right. \quad (2)$$

Трансформация этого уравнения для мелющей загрузки возможна при использовании вместо динамической вязкости коэффициента трения и представления силы F_p как силы статического давления на анализируемое тело со стороны других тел. Однако применение гидродинамической модели затруднено и практически невозможно по следующим причинам: шаровая загрузка не является сплошной средой, шар с его конкретными размерами нельзя считать элементарной частицей, движение шаров в планетарной мельнице нестационарное.

Второе возможное направление решения задачи о движении мелющих тел – использование моделей механики сыпучей среды. Но даже предварительный анализ поведения мелющих тел и их взаимодействия в планетарной мельнице показывает, что шаровая загрузка далека по своим свойствам от сыпучей среды. Это заключение подтверждается основным постулатом сыпучей среды [13], для которой $d_c / A \leq 10^{-3}$, где d_c – диаметр частиц, м; A – размер массива, м. В планетарных мельницах это соотношение может достигать 10^{-1} . Кроме того, в механике сыпучей среды успешно решаются только статические задачи, а в исследуемом агрегате она динамическая.

В связи с вышесказанным вернемся к исходному уравнению (1) относительного движения мелющего тела в сегменте загрузки. Для возможности учета воздействия других мелющих тел, выраженного силой давления F_p , обратимся к упрощенной модели. Рассмотрим послойное движение шаров по дуге окружности. Тангенциальное усилие в момент сдвига слоев будет зависеть от давления, оказываемого в радиальном направлении на каждый шар анализируемого слоя. Силу давления на шар, находящийся на радиусе r_i , определим по расчетной схеме, представленной на рис. 2.

На произвольном радиусе r выделим элементарный участок dr по ширине столбика шаров. Силу давления для этого элементарного участка можно определить следующим образом:

$$dF_p = dm \tilde{F}_p, \quad (3)$$

где dm – масса элементарного участка, кг; $\tilde{F}_p$ – относительная сила давления для этого участка, Н.

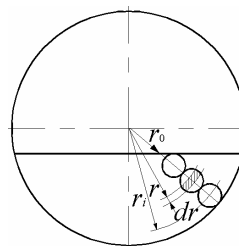


Рис. 2. Расчетная схема для определения силы давления

Масса элементарного участка

$$dm = \varepsilon \rho dV = \varepsilon \rho \delta r dr dl, \quad (4)$$

где ε – коэффициент заполнения столбика шарами; ρ – плотность материала шаров, кг/м³. Толщина одного слоя шаров $\delta = 2r_{ш}$, длина дуги $dl = 2r_{ш}$.

Коэффициент заполнения можно определить как соотношение объемов шара и куба с одинаковым определяющим размером $\varepsilon = V_{ш} / V_k = 0,52$. Для дальнейших расчетов принимаем $\varepsilon = 0,5$. Тогда окончательно

$$dm = 2r_{ш}^2 \rho dr. \quad (5)$$

Удельная сила давления противоположно направлена и равна по модулю относительной нормальной реакции, которая определена нами ранее [14, 15] для элементарной точки (участка), т. е. $\tilde{F}_p = \tilde{N}$

$$\tilde{N} = \omega^2 k R \left(b + \frac{k}{1+k} \cos(\psi - \phi) \right) - g \sin \psi, \quad (6)$$

где ω – угловая скорость барабана, рад/с; R – радиус обкатки, м; k и b – геометрические критерии; ψ и ϕ – углы поворота барабана и водила соответственно, рад.

Величину геометрических критериев можно рассчитать следующим образом:

$$k = \frac{r_b}{R}, \quad b = \frac{r}{r_b}, \quad (7)$$

где r_b – внутренний радиус помольного барабана, м; r – текущий радиус, м.

Тогда

$$\tilde{F}_p = \tilde{N} = \omega^2 k R \left(\frac{r}{kR} + \frac{k}{1+k} \cos(\psi - \phi) \right) - g \sin \psi. \quad (8)$$

С учетом выражений (4)–(8) сила давления на шар, находящийся на радиусе r_i ,

$$F_{ip} = 2r_{ш}^2 \rho \int_{r_0}^{r_i - r_{ш}} \tilde{F}_{ip} dr. \quad (9)$$

В результате интегрирования получаем уравнение для расчета силы давления столбика шаров на плоскость их смещения

$$\tilde{F}_{ip} = 2r_{\text{ш}}^2 \rho \left(\omega^2 \frac{(r_i - r_{\text{ш}})^2 - r_0^2}{2} + (r_i - r_{\text{ш}} - r_0) \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{\omega^2 k^2 R^2}{1+k} \cos(\psi - \phi) - g \sin \psi \right) \right). \quad (10)$$

Расчет силы давления по уравнению (10) и реакции связи по уравнению (8) позволил определить их величину при различных значениях критерия b (рис. 3) и угла расположения мелющего тела внутри сегмента загрузки (рис. 4). На рис. 3 и 4 показаны результаты расчетов для $k=0,5$, $r_b=0,1$ м и $r_{\text{ш}}=0,01$ м. Сравнение силы давления с нормальной реакцией для одиночного мелющего тела указывают на необходимость ее учета в уравнении (1) относительного движения.

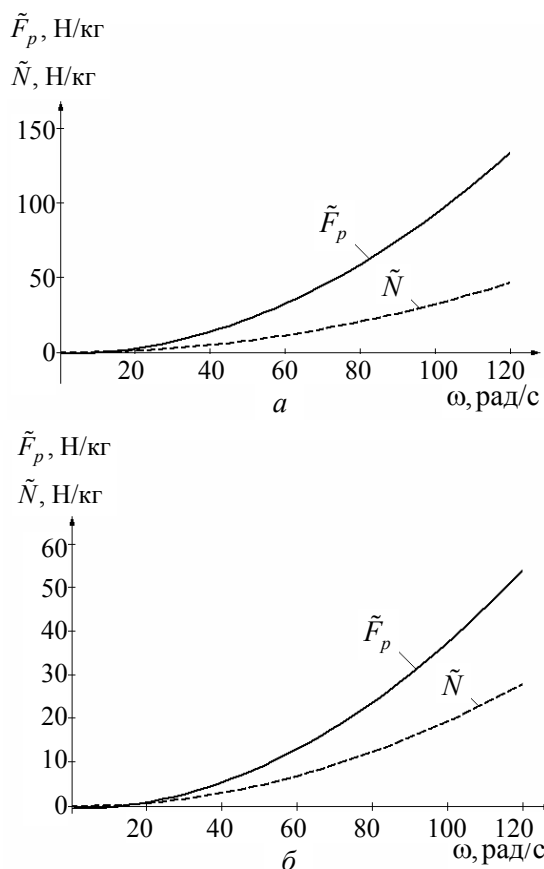


Рис. 3. Влияние взаимного воздействия мелющих тел на величину реакции связи одиночного тела: $a - b = 1,0$; $b - b = 0,6$

Поскольку инерционные силы F_{1e} и F_{2e} постоянно изменяют свое направление, то зависящая от них сила давления может существенно изменяться не только от радиуса, но и от угла даже в пределах диаметра шара. Поэтому для более точного определения силы давления расчетную схему необходимо дополнить (рис. 5) и

интегрирование проводить по двум переменным. Переход к угловой координате проведем по соотношению $dl = r d\alpha$. Тогда уравнение (4) для массы элементарного участка примет вид

$$dm = \varepsilon \rho \delta r dr d\alpha. \quad (11)$$

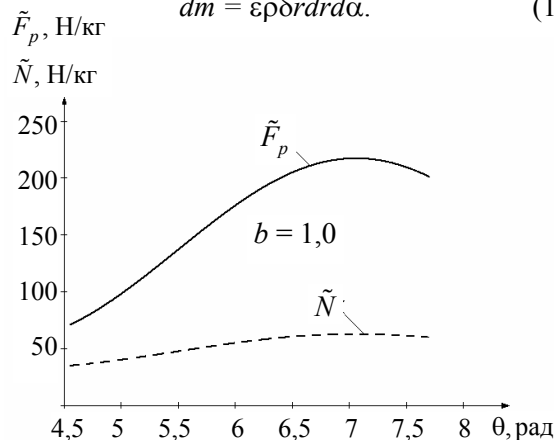


Рис. 4. Влияние расположения мелющего тела в сегменте загрузки на величину реакции связи и силы давления

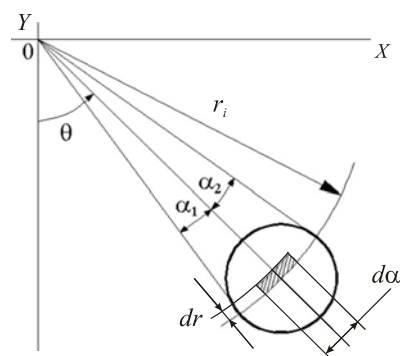


Рис. 5. Расчетная схема для определения силы давления мелющего тела с учетом его размеров

Силу давления столбика шаров на плоскость их смещения можно вычислить с помощью двойного интеграла

$$F_{ip} = 2r_{\text{ш}} \rho \int_{r_0}^{r_i - r_{\text{ш}}} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \tilde{F}_{1p} d\alpha dr, \quad (12)$$

где пределы интегрирования составляют

$$\alpha_1 = \theta - \arctg \frac{r_{\text{ш}}}{r_i}, \quad \alpha_2 = \theta + \arctg \frac{r_{\text{ш}}}{r_i}. \quad (13)$$

Интегрирование в указанных пределах дает расчетную зависимость (14) для определения силы давления.

Расчет силы давления по уравнениям (10) и (14) показал, что разница в ее величине не превышает 5%. Таким образом, в инженерных вычислениях изменение силы давления по дуге окружности в пределах диаметра шара можно не учитывать.

$$F_{ip} = r_m \rho \times \left(\begin{aligned} & \left(2\omega^2 \arctg \frac{r_m(r_i + r_m)^3 - r_0^3}{3r_i} \right) + \\ & + \frac{\omega^2 k^2 R^2}{1+k} ((r_i + r_m)^3 - r_0^3) \times \\ & \cos \varphi \begin{pmatrix} \sin \left(\theta + \arctg \frac{r_m}{r_i} \right) - \\ - \sin \left(\theta - \arctg \frac{r_m}{r_i} \right) \end{pmatrix} - \\ & - \sin \varphi \begin{pmatrix} \cos \left(\theta + \arctg \frac{r_m}{r_i} \right) - \\ - \cos \left(\theta - \arctg \frac{r_m}{r_i} \right) \end{pmatrix} \right) + \\ & + \frac{g}{2} \begin{pmatrix} \cos \left(\theta + \arctg \frac{r_m}{r_i} \right) - \\ - \cos \left(\theta - \arctg \frac{r_m}{r_i} \right) \end{pmatrix} \times \\ & \times ((r_i + r_m)^2 - r_0^2) \end{aligned} \right). \quad (14)$$

Дальнейшие действия были направлены на уточнение границ помольных зон (безотрывного движения, скольжения, отрыва), определенных ранее [8]. Причем нормальная реакция в каждой анализируемой точке загрузки рассчитывалась с учетом силы давления, вычисленной по уравнению (10). Результаты расчетов с учетом силы давления нижерасположенных шаров (для $\varphi = 45^\circ$, $\omega = 120 \text{ с}^{-1}$, $k = 0,5$ и $r_m = 0,005 \text{ м}$) представлены на рис. 6, а, а без учета – на рис. 6, б.

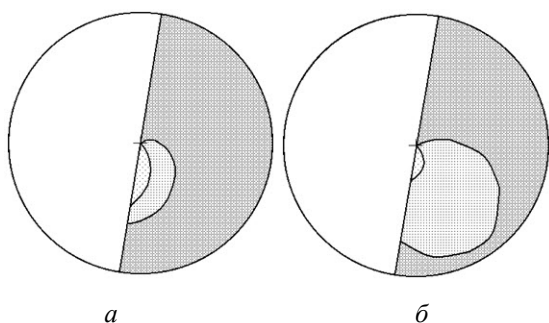


Рис. 6. Распределение мелющих тел в помольной загрузке: а – с учетом силы давления; б – без учета силы давления

Видно, что сила давления оказывает влияние на площадь отдельных зон, но характер изменения этих зон остается идентичным.

После установления границ помольных зон можно приступить к определению параметров относительного движения мелющего

тела, в частности, для зоны скольжения. Уравнение относительного движения во вращающейся системе координат AXY (рис. 1) будет иметь вид

$$\begin{cases} m \frac{dv_x}{dt} = (F_{le} + F_p) \cos \theta + F_{2e} \cos(\psi - \varphi) + \\ \quad + F_c \cos \gamma - F_{TX} + G \cos \psi, \\ m \frac{dv_y}{dt} = (F_{le} + F_p) \sin \theta + F_{2e} \sin(\psi - \varphi) - \\ \quad - F_c \sin \gamma - F_{TY} - G \sin \psi. \end{cases} \quad (15)$$

Нормальная реакция, необходимая для нахождения силы трения, перпендикулярна направлению движения измельчающего тела и рассчитывается следующим образом [16]:

$$\begin{aligned} N = m\omega^2 y \frac{v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2}} + m\omega^2 R \left(\frac{k}{1+k} \right) \times \\ \times \cos(\psi - \varphi) \frac{v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2}} - \\ - mg \cos \psi \frac{v_y}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2}} - 2m\omega \sqrt{v_x^2 + v_y^2}, \end{aligned} \quad (16)$$

где y – текущая координата по оси Y .

С учетом того что все силы массовые, уравнения (15) преобразуются к следующему виду:

$$\begin{cases} \frac{dv_x}{dt} = \left(\omega^2 + \frac{F_p}{m} \right) x + \omega^2 R \left(\frac{k}{1+k} \right) \cos(\psi - \varphi) + \\ \quad + 2\omega v_x - f\tilde{N} \frac{v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2}} + g \cos \psi, \\ \frac{dv_y}{dt} = \left(\omega^2 + \frac{F_p}{m} \right) y + \omega^2 R \left(\frac{k}{1+k} \right) \sin(\psi - \varphi) - \\ \quad - 2\omega v_y - f\tilde{N} \frac{v_y}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2}} - g \sin \psi, \end{cases} \quad (17)$$

где x – текущая координата по оси X .

Решая систему уравнений (17), можно определить координаты, скорости и ускорения измельчающего тела в любой точке загрузки с учетом силы давления, рассчитанной по уравнению (10).

Конечно, модель движения измельчающего тела, описанная уравнениями (17), несколько упрощена. В ней не учитывается влияние соседних измельчающих тел, находящихся на одной дуге окружности. Более адекватной была бы так называемая ячейочная модель [17], представленная на рис. 7.

Каждая ячейка состоит из анализируемого тела, окруженного со всех сторон четырьмя другими (рис. 7). Алгоритм расчета при этом

будет включать сначала определение всех силовых факторов путем решения уравнений (17) для каждого окружающего тела. Затем необходимо найти и просуммировать проекции всех сил окружающих тел на оси координат и учесть их в качестве дополнительных силовых факторов при решении системы уравнений для анализируемого тела. Такие ячеечные модели надлежит реализовать для каждого измельчающего тела из сегмента загрузки. И даже в таком виде модель движения не будет являться абсолютно идеальной. Она учитывает влияние только соседних тел, а не всех, находящихся в сегменте. Таким образом, последняя модель усложнена настолько, что она не имеет перспектив практической реализации. Для инженерных расчетов достаточно ограничиться учетом радиальной силы давления столбика шаров.

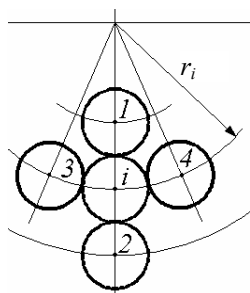


Рис. 7. Расчетная схема движения мелющего тела с учетом взаимного воздействия соседних мелющих тел

Заключение. В работе дан анализ моделей относительного движения измельчающих тел в горизонтальной планетарной мельнице. Причем эти модели отличаются подходом к учету сил взаимодействия измельчающих тел в сегменте загрузки. Желание максимально приблизить модель движения к реальной приводит к значительному усложнению расчетных зависимостей и алгоритмов расчета. В связи с этим авторы считают, что в уравнениях относительного движения достаточно учесть дополнительно только силу радиального давления столбика шаров. При таком упрощении получены уравнения для расчета этой силы в любой точке загрузки планетарной мельницы.

Литература

1. John, G. Modellunter – Suchungen on einer Planeten kugelmuhlen / G. John, F. Vock // Chem. – Ing. Techn. – 1965. – Jhrg. 37, № 4. – S. 411–417.
2. Cieslinski, W. Mlynny Satelitove / W. Cieslinski // Cement, Wapno, Gips. – 1971. – Rok. 26, № 4. – S. 97–100.
3. Kompakt angebaute Planetenmuhle zerkeinert kontamination frei // Maschinenmarkt. – 1997. – Jhrg. 103, № 26. – S. 41.
4. Planetary mills of periodic and continuous action / E. I. Fokina [et al.] // J. Mater. Sci. – 2004. – Vol. 39, № 16–17. – P. 5217–5221.
5. Planeten-Kugelmuhlen // CITplus. – 2003. – Jhrg. 6, № 7. – S. 33.
6. Вайтехович, П. Е. Определение критических скоростей вращения планетарных мельниц / П. Е. Вайтехович, А. В. Вавилов, Г. М. Хвесько // Вестник БНТУ. – 2003. – № 2. – С. 34–39.
7. Вайтехович, П. Е. Движение мелющих тел после отрыва от стенок барабана планетарной мельницы / П. Е. Вайтехович, Г. М. Хвесько, Д. В. Семененко // Теор. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 3. – С. 334–336.
8. Вайтехович, П. Е. Особенности движения загрузки в планетарных мельницах с внутренней обкаткой / П. Е. Вайтехович, Д. В. Семененко // Теор. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 5. – С. 568–572.
9. Вайтехович, П. Е. Интенсификация и моделирование процессов диспергирования в поле инерционных сил / П. Е. Вайтехович. – Минск: БГТУ, 2009. – 220 с.
10. Андреев, С. Е. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых / С. Е. Андреев, В. А. Перов, В. В. Зверевич. – М.: Недра, 1980. – 415 с.
11. Вайтехович, П. Е. Кинематика планетарных мельниц с внутренней обкаткой / П. Е. Вайтехович // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2002. – Вып. X. – С. 217–222.
12. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М.: Альянс, 2004. – 751 с.
13. Клейн, Г. К. Строительная механика сыпучих тел / Г. К. Клейн. – М.: Стройиздат, 1977. – 256 с.
14. Вайтехович, П. Е. Условия отрыва шара от стенок барабана в планетарной мельнице с внутренней обкаткой / П. Е. Вайтехович, Д. В. Гапанюк, Д. В. Семененко // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2002. – Вып. X. – С. 223–225.
15. Вайтехович, П. Е. Отрыв мелющих тел от поверхности барабана в планетарной мельнице с внешней обкаткой / П. Е. Вайтехович, Г. М. Хвесько, Д. В. Семененко // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 188–194.
16. Вайтехович, П. Е. Специфика движения мелющих тел в вертикальной планетарной мельнице / П. Е. Вайтехович, Д. В. Семененко, Д. В. Юхневич // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2009. – С. 7–10.
17. Нигматулин, Р. И. Основы механики гетерогенных сред / Р. И. Нигматулин. – М.: Наука, 1978. – 336 с.

Поступила 31.03.2010

УДК 66.048.3.069.835

В. Н. Павлечко, доцент (БГТУ)

АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНОСТИ МАССООБМЕНА ОТ ЧИСЛА ЕДИНИЦ ПЕРЕНОСА В КОМПЛЕКСНОЙ МОДЕЛИ ПРИ ПРЯМОТОЧНОМ ДВИЖЕНИИ ФАЗ

При использовании комплексной модели эффективность массообмена не выходит из диапазона реальных значений при любых рассмотренных величинах и соотношениях параметров. При перемешивании жидкости эффективность снижается из-за уменьшения движущей силы. Эффективность массообмена возрастает с увеличением числа единиц переноса, коэффициента фазового равновесия и со снижением отношения расходов жидкости и пара. Различие эффективностей при полном перемешивании жидкости и без него снижается при увеличении коэффициента фазового равновесия и отношения расходов жидкости и пара.

The efficiency of mass exchange in the complex model remains within the range of real values for all considered quantities and their ratios. Mixing of liquid results in lower efficiency due to decrease in the moving force. The efficiency rises with lowering of a number of transfer units, increasing of a ratio of flow rates of liquid and vapor, and increasing of a phase equilibrium coefficient. The difference between the efficiencies at perfect mixing of liquid and without it decreases with increasing of a phase equilibrium coefficient and a ratio of flow rates of liquid and vapor.

Введение. Эффективность массообмена позволяет оценить степень приближения реального процесса массообмена к идеальному, а также степень совершенства используемого технологического оборудования. Из всего многообразия аппаратного оформления процессов массообмена можно выбрать наиболее оптимальную конструкцию для осуществления контакта взаимодействующих потоков.

Эффективность массообмена можно рассчитывать различными способами. Наиболее широко используются определения эффективности по Мерффри [1] и Хаузену [2], которые предполагают полное перемешивание жидкости на массообменных тарелках. При их применении возможно получение значений, превышающих единицу.

Для оценки эффективности массообмена действующего оборудования по Мерффри или Хаузену необходимо иметь экспериментальные данные по составам потоков до и после ступени контакта. Помимо указанных факторов, эффективность массообмена зависит также от направления движения потоков на ступени контакта и степени перемешивания потоков, которые в известных определениях не учитываются. При проектировании нового оборудования, когда концентрации взаимодействующих фаз на отдельных ступенях неизвестны, эффективность массообмена может быть вычислена по конструктивным и режимным параметрам с учетом теплофизических свойств взаимодействующих веществ. Одним из методов расчетного определения эффективности является ее вычисление через число единиц переноса.

Основная часть. Для снижения негативно-го влияния недостатков известных моделей предложена комплексная модель эффективности массообмена, которая включает известные

модели в качестве граничных случаев. В работе [3, 4] эффективность массообмена в комплексной модели для прямоточного движения потоков определяется формулой

$$E_{n,\varphi} = \frac{\exp\left(N_{n,y,\varphi}\left(1 + \frac{mV}{L}(1-\varphi)\right)\right) - 1}{\exp\left(N_{n,y,\varphi}\left(1 + \frac{mV}{L}(1-\varphi)\right)\right) + \frac{1}{m} - \varphi \frac{m+1}{\frac{L}{V} + m}}. \quad (1)$$

При полном перемешивании жидкости направление движения взаимодействующих фаз не сказывается на величине эффективности, и она может быть определена по упрощенной зависимости

$$E_{n,m} = \frac{\exp N_{n,y,m} - 1}{\frac{L}{V} - m + \exp N_{n,y,m} + \frac{mV}{\frac{L}{V} + m}}. \quad (2)$$

Для идеального вытеснения жидкости предложено следующее выражение по расчету эффективности:

$$E_n = \frac{\exp\left(N_{n,y}\left(1 + \frac{mV}{L}\right)\right) - 1}{\exp\left(N_{n,y}\left(1 + \frac{mV}{L}\right)\right) + \frac{1}{m}}. \quad (3)$$

В настоящей работе проводится анализ влияния числа единиц переноса на эффективность массообмена при различных отношениях L/mV и коэффициентах фазового равновесия для случаев полного перемешивания жидкости и ее идеального вытеснения, а также взаимо-

связи эффективностей для указанных предельных случаев движения жидкой фазы.

Зависимость эффективности от числа единиц переноса при полном перемешивании жидкости в соответствии с формулой (2) приведена на рис. 1. Эффективность повышается при возрастании N , не выходя за пределы диапазона реальных значений, и при убывании отношения L/mV . При малых коэффициентах фазового равновесия и больших L/mV эффективность увеличивается медленно (рис. 1, *a*) и значительно возрастает при снижении этого отношения. Например, для $L/mV = 5$ она приближается к величине 0,8 только при $N = 4$, а для $L/mV = 0,1$ – уже при $N = 1,5$.

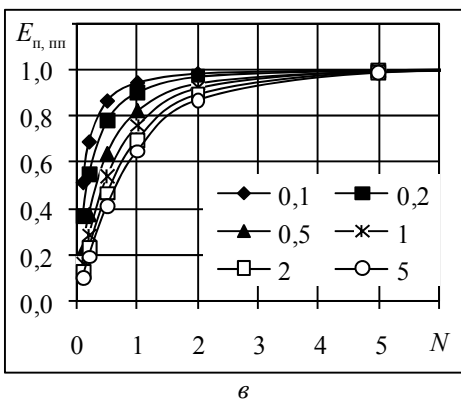
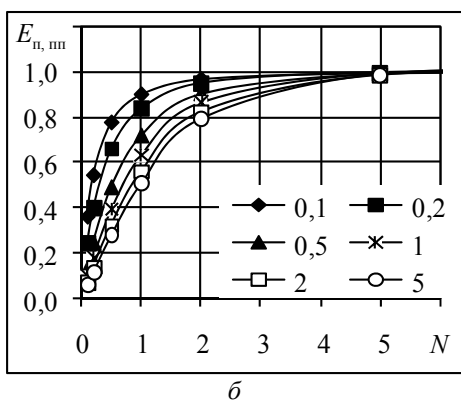
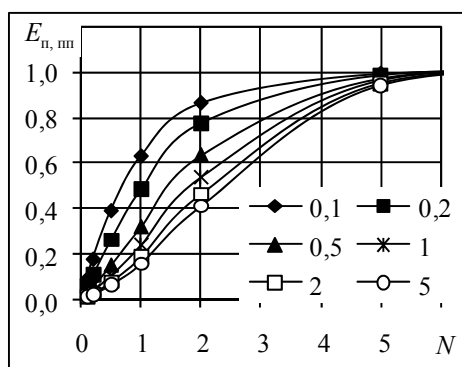


Рис. 1. Зависимость эффективности массообмена от числа единиц переноса при полном перемешивании жидкости для различных L/mV : *a* – $m = 0,1$; *б* – $m = 1$; *в* – $m = 10$

С увеличением коэффициента фазового равновесия m эффективность повышается более энергично (рис. 1, *б*, *в*), и соответствующие ее значения достигаются при меньших числах единиц переноса.

Подобная зависимость эффективности от рассматриваемых параметров с учетом выражения (3) наблюдается при идеальном вытеснении жидкости (рис. 2) с той лишь разницей, что интенсивность увеличения эффективности без перемешивания жидкости больше, особенно при малых отношениях расходов жидкой и паровой фаз и больших коэффициентах фазового равновесия.

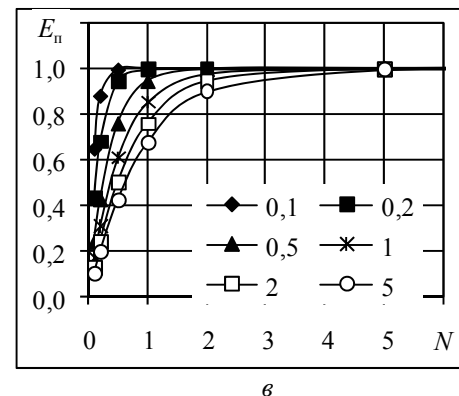
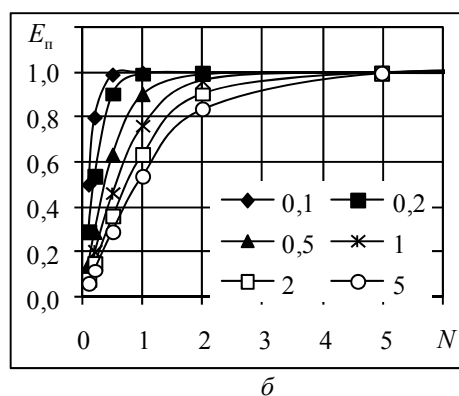
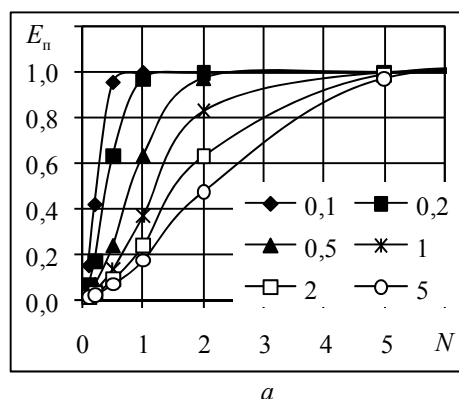


Рис. 2. Зависимость эффективности массообмена от числа единиц переноса без перемешивания жидкости для различных L/mV : *a* – $m = 0,1$; *б* – $m = 1$; *в* – $m = 10$

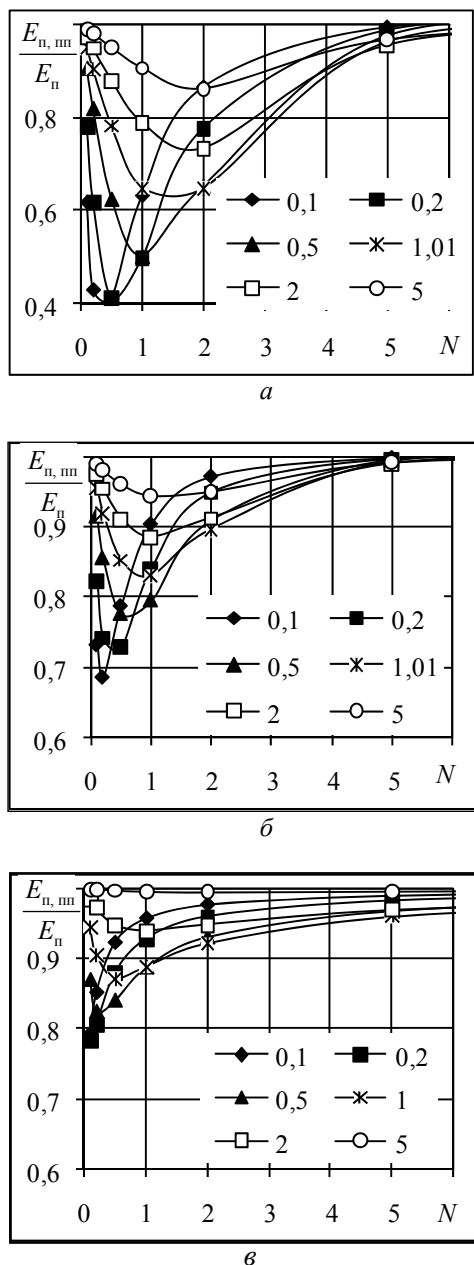


Рис. 3. Отношение эффективности при перемешивании жидкости и без перемешивания от числа единиц переноса для прямотока при различных L/mV :
 $a - m = 0,1$; $б - m = 1$; $в - m = 10$

Сравнение рис. 1 и 2 наглядно показывает снижение эффективности массообмена при перемешивании жидкости, особенно при малых величинах L/mV , что обусловлено уменьшением движущей силы процесса. Однако при больших отношениях L/mV различие эффективностей минимальное.

Отношение эффективностей при полном перемешивании жидкости и без него, полученное при делении формулы (2) на (3), приведено на рис. 3.

С возрастанием L/mV это отношение снижается. Наибольшее отклонение значений эффективностей наблюдается при меньших значениях чисел единиц переноса и коэффициента фазового равновесия, что имеет место при малых отношениях мольных расходов жидкости и пара. Эффективности сближаются, особенно при больших расходах жидкости, с увеличением коэффициента фазового равновесия. Таким образом, перемешивание жидкости на ступени контакта при прочих равных условиях значительно снижает движущую силу и в целом эффективность массообмена. Причем это влияние менее существенное по сравнению с перемешиванием жидкости в известных моделях, особенно при малых отношениях L/mV .

Отношение эффективностей при увеличении N первоначально снижается до некоторой минимальной величины и далее повышается. При этом минимальное отношение эффективностей повышается по мере роста L/mV и m , сдвигаясь в сторону увеличения N .

Закключение. При использовании комплексной модели величины эффективности массообмена не выходят из диапазона реальных значений при любых рассмотренных величинах и соотношениях параметров. Эффективность повышается при возрастании N и снижении отношения L/mV , а также при уменьшении интенсивности перемешивания жидкости.

Обозначения. E – эффективность тарелки; N – число единиц переноса; m – коэффициент фазового равновесия; L, V – молярные потоки жидкости и пара соответственно; ϕ – интенсивность перемешивания жидкости. Индексы: п – прямоток; у – паровая фаза; ф – учет перемешивания жидкости; пп – полное перемешивание жидкости.

Литература

1. Murphree, E. V. Rectifying column calculation with particular reference to n -component mixtures / E. V. Murphree // Ind. Eng. Chem. – 1925. – Vol. 17, № 7. – P. 747–750.
2. Hausen, H. Zur Definition des Austauschgrades von Rektifizierböden bei Zwei- und Dreistoff-Gemischen / H. Hausen // Chem. Ing. Tech. – 1953. – Bd. 25, № 10. – S. 595–597.
3. Павлечко, В. Н. Движущие силы в комплексной модели при прямотоке и перемешивании жидкости / В. Н. Павлечко // ИФЖ. – 2005. – Т. 78, № 2. – С. 125–130.
4. Павлечко, В. Н. Движущие силы при полном перемешивании жидкости на ступени контакта / В. Н. Павлечко // ИФЖ. – 2005. – Т. 78, № 2. – С. 118–124.

Поступила 31.03.2010

УДК 621.928.6

Д. И. Чиркун, ст. преподаватель (БГТУ); А. Э. Левданский, доцент (БГТУ);
Э. И. Левданский, профессор (БГТУ); Е. В. Опимах, студент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКАСКАДНОГО ГРАВИТАЦИОННОГО КЛАССИФИКАТОРА

В статье представлены материалы по теоретическому исследованию многокаскадного гравитационного классификатора. Проанализированы различные подходы к математическому моделированию и расчету аэродинамической классификации. Обосновано применение детерминированного подхода к описанию динамики материала в рабочей зоне аппарата. Предложена упрощенная физическая модель движения несущей среды и разделяемых частиц в классификаторе. На основании физической модели составлены расчетные схемы основных сил, действующих на движущиеся частицы, с помощью которых получены дифференциальные уравнения движения частиц материала по наклонной полке разделительной колонки, а также в межполочном пространстве.

In article materials on theoretical research of the multicascade gravitational qualifier are presented. Various approaches to mathematical modelling and calculation of aerodynamic classification are analysed. Application of the determined approach to the description of dynamics of a material in a working zone of the device is proved. The simplified physical model of movement of the bearing environment and divided particles in the qualifier is offered. On the basis of physical model settlement schemes of the basic forces working on moving particles with which help the differential equations of movement of particles of a material on an inclined shelf of a dividing column are received, and also between device regiments are made. Results of theoretical researches are approved and compared with experimental data on classification of quartz sand for reception of filtering materials.

Введение. Процесс разделения в гравитационных классификаторах основан на том, что частицы, взвешенные в движущемся газе или жидкости, под действием сил тяжести и аэродинамического сопротивления перемещаются в зоне разделения в разных направлениях, отделяясь друг от друга [1].

В настоящее время наиболее распространены воздушные гравитационные классификаторы типа «Зигзаг», разработанные немецкой фирмой «Alpine» (рис. 1, а), и аппараты с пересыпными полками (рис. 1, б), разработанные российскими исследователями [2].

следователи, в литературе представлены экспериментальные данные и результаты промышленной эксплуатации множества конструкций такого типа, свидетельствующие об их высокой эффективности [1–3]. В то же время результаты теоретических исследований не позволяют в полной мере производить расчеты таких аппаратов. Как правило, расчетные методики привязаны к конкретному технологическому процессу либо однотипному продукту [4, 5]. Это сдерживает внедрение каскадных классификаторов в другие технологии и свидетельствует об актуальности исследований в этом направлении.

Основная часть. Среди основных подходов к моделированию и расчету аэродинамической классификации выделяются детерминированные и стохастические модели.

Стохастические модели основаны на использовании теории вероятности для расчета динамики потока материала. Наиболее существенные результаты в этом направлении получены М. Д. Барским [2] и С. Г. Ушаковым [6] при исследовании гравитационных и центробежных классификаторов. К настоящему времени стохастические модели получили дальнейшее развитие в работах многих ученых [7, 8], разработаны различные подходы к моделированию классификации дисперсных систем. Одним из перспективных является подход, основанный на теории цепей А. А. Маркова, который использовался еще в работах Ю. И. Макарова [8], а сейчас находит широкое применение при моделировании многих физико-химических

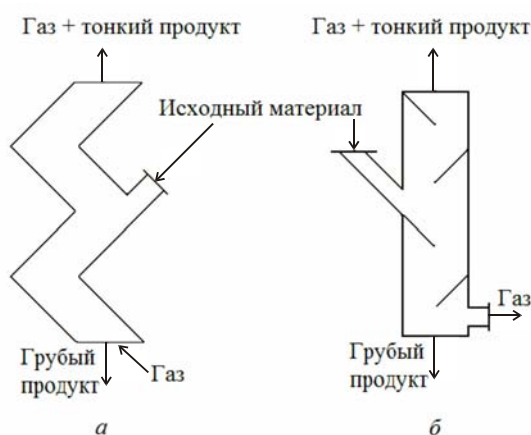


Рис. 1. Многокаскадные гравитационные классификаторы:
а – типа «Зигзаг»; б – с пересыпными полками

Созданием многокаскадных гравитационных классификаторов занимались многие ис-

процессов [7]. Основным достоинством стохастических моделей является получение формул для построения кривой разделения (кривой Тромпа), которая отражает вероятность попадания частицы определенного размера в крупный либо мелкий продукт и является основной технологической характеристикой классификатора [1].

Детерминированные модели базируются на дифференциальных уравнениях движения сыпучей среды в несущем потоке. Некоторые исследователи считают это направление малоперспективным вследствие множества допущений, принимаемых при моделировании [7]. Наиболее существенные из них заключаются в том, что, во-первых, частица движется под действием не только детерминированных, но и многочисленных случайных сил (столкновение, турбулентность и т. п.), которые сложно учесть даже в обобщенном виде, а во-вторых, не принимается во внимание стесненность движения частиц [7]. Однако многие считают, что указанные допущения не являются критическими при создании инженерных методик расчета реальных конструкций, когда к модели предъявляются не только требования точности и достоверности, но и доступности использования широкому кругу специалистов соответствующего профиля [4, 5]. Так, например, опытные данные свидетельствуют об эффективной классификации при массовом соотношении твердой и газовой фазы приблизительно 1 : 1 [2]. Учитывая разность в плотностях, можно сделать вывод о достаточно обособленном движении частиц в рабочем объеме классификатора при оптимальной производительности. Кроме того, детерминированные модели позволяют на основе анализа результатов решения уравнений движения определять многие конструктивные параметры аппаратов исходя из технологических требований к производительности и дисперсному составу конечных продуктов. Поэтому способы детерминированного моделирования распространены и развиваются в настоящее время, такой же подход был применен при теоретическом исследовании разработанной авторами конструкции многокаскадного полочного классификатора [9].

Теоретические исследования проводились в два этапа: на первом изучалось движение частиц по наклонной полке, а на втором – движение частиц в воздушном потоке до контакта со следующей полкой (согласно схеме рис. 1, б). Естественно, результаты первого этапа исследований являлись начальными условиями для последующего этапа и так далее по цепочке.

Для изучения движения частиц материала по наклонной полке классификатора была составлена расчетная схема (рис. 2).

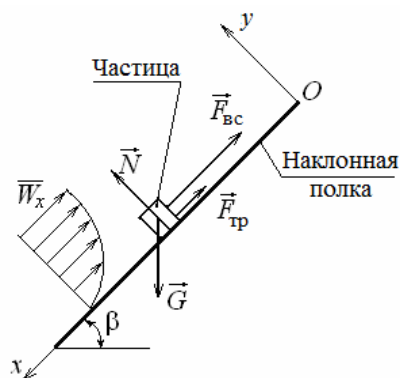


Рис. 2. Схема сил, действующих на частицу

На частицу, движущуюся по наклонной полке, действуют следующие основные силы.

Сила тяжести

$$G = mg, \quad (1)$$

где m – масса частицы, кг; g – ускорение свободного падения, м/с^2 .

Сила трения

$$F_{\text{тр}} = fN, \quad (2)$$

где f – коэффициент трения частицы о поверхность полки; N – реакция опоры, Н.

Реакция опоры N в нашем случае, исходя из условия отсутствия движения относительно оси y (рис. 2), равна выражению

$$N = G \cos \beta. \quad (3)$$

Сила аэродинамического сопротивления движению частицы со стороны среды определяется зависимостью

$$F_{\text{вс}} = \xi S \frac{v_{\text{отн}}^2}{2} \rho_{\text{г}}, \quad (4)$$

где ξ – коэффициент аэродинамического сопротивления; S – миделево сечение частицы, м^2 ; $v_{\text{отн}}$ – относительная скорость (скорость обтекания частицы потоком), м/с ; $\rho_{\text{г}}$ – плотность газа (воздуха), кг/м^3 .

Относительную скорость $v_{\text{отн}}$ можно найти как разность скоростей частицы по наклонной полке и потока воздуха (рис. 2)

$$v_{\text{отн}} = \frac{dx}{dt} - W_x, \quad (5)$$

где W_x – скорость воздуха, обтекающего частицу, м/с .

При турбулентном режиме течения профиль скоростей газа в каналах с достаточно высокой точностью описывается зависимостью [1]

$$\frac{W_x}{W_{\max}} = \left(\frac{y}{R} \right)^{\frac{1}{7}}, \quad (6)$$

где $W_{\max}$ – максимальная скорость на оси канала, м/с; y – текущая координата (рис. 2), м; R – условный радиус канала, м.

Максимальная скорость по оси канала, т. е. при $y = R$, определяется при помощи выражения

$$W_{\text{cp}} = 0,85 W_{\max}, \quad (7)$$

где W_{cp} – средняя скорость газа по сечению канала, м/с. Вычисляется как отношение расхода газа к площади поперечного сечения канала.

Таким образом, уравнение движения частицы по поверхности наклонной полки относительно оси x можно записать в виде

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = g(1 - f \cos \beta) - \xi S \frac{v_{\text{отн}}^2}{2m} \rho_r. \quad (8)$$

Уравнение (8) решалось численным методом в математическом пакете Matlab 6.0. Полученные данные о скорости схода частиц материала с наклонной полки в зависимости от их свойств, размера, длины полки использовались в качестве начальных условий для последующих уравнений движения.

На втором этапе исследований при помощи расчетной схемы, представленной на рис. 3, было рассмотрено движение частиц материала в восходящем воздушном потоке.

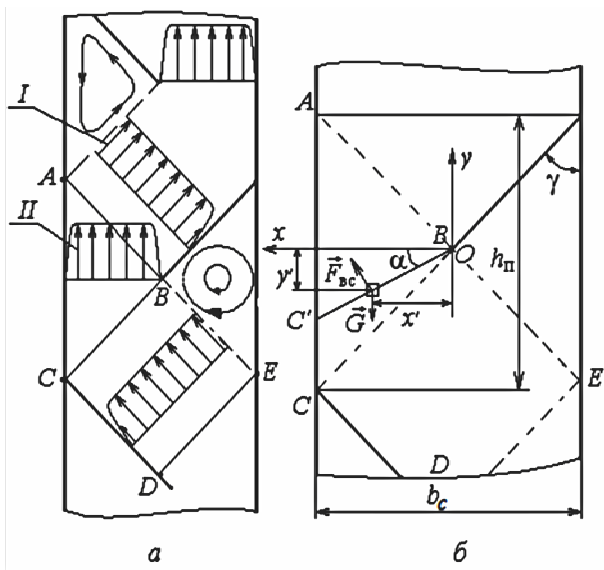


Рис. 3. Движение частиц материала и потока воздуха в полости классификатора:

a – схема движения воздуха; b – схема сил, действующих на частицу материала

На частицу материала после ее отрыва от наклонной полки действуют две основные силы: сила тяжести, постоянная по величине и направлению, и сила воздушного сопротивления.

По ходу движения воздуха между наклонными полками можно выделить два характерных участка: участок I , ограниченный контуром $BCDE$, где средняя скорость и направление движения воздуха постоянны (рис. 3, a); и участок II , ограниченный контуром ABC , где воздушный поток поворачивает на 90° (рис. 3, a) и в ходе этого поворота средняя скорость воздуха постоянно меняется, т. к. меняется площадь свободного сечения. Профиль скоростей воздуха в классификаторе установить достаточно сложно, приведенные в литературе данные зачастую противоречивы, поэтому при расчете действующей на частицу силы аэродинамического сопротивления воспользуемся величиной средней скорости потока на сечение «условного» канала (контур $BCDE$ и ABC на рис. 3, a).

Отметим, что в исследуемой конструкции классификатора рабочие колонки имеют квадратную форму, а наклонные полки перекрывают половину поперечного сечения. Такое конструктивное исполнение позволяет получить наиболее качественное разделение, о чем свидетельствуют экспериментальные исследования [9].

Тогда средняя скорость воздуха на участке I (контур $BCDE$) будет находиться по выражению

$$W_{\text{cp}} = \frac{2Q \sin \gamma}{b_c^2}, \quad (9)$$

где Q – расход проходящего через классификатор воздуха, $\text{м}^3/\text{с}$; γ – угол наклона полок, град; b_c – ширина классификатора, м.

Скорость воздуха на участке II (контур ABC) изменяется как по величине, так и по направлению. Здесь происходит одновременный поворот потока с изменением площади поперечного сечения канала.

Предположим, что частица материала находится в произвольной точке с координатами x' и y' (рис. 3, b). Тогда скорость потока воздуха в этой точке будет равна

$$W_{\text{cp}} = \frac{Q}{b_c C'O} = \frac{2Q \cos \alpha}{b_c^2}, \quad (10)$$

где $\alpha = \arctg(y' / x')$.

Тогда в неподвижной системе координат Oxy уравнения движения частицы можно записать в виде

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 x}{dt^2} &= (F_{\text{вс}})_x, \\ m \frac{d^2 y}{dt^2} &= (F_{\text{вс}})_y - mg. \end{aligned} \quad (11)$$

где $(F_{\text{вс}})_x$, $(F_{\text{вс}})_y$ – проекции силы воздушного сопротивления на оси координат.

Проекции силы воздушного сопротивления на оси координат определяются из выражений

$$\begin{cases} (F_{\text{вс}})_x = \xi S \frac{(v_{\text{отн}})_x v_{\text{отн}}}{2} \rho_{\Gamma}, \\ (F_{\text{вс}})_y = \xi S \frac{(v_{\text{отн}})_y v_{\text{отн}}}{2} \rho_{\Gamma}. \end{cases} \quad (12)$$

На основании этого уравнения движения частицы материала на участке I (рис. 3, а) запишутся в виде

$$\begin{cases} \frac{d^2 x}{dt^2} = \xi S \frac{(v_{\text{отн}})_x v_{\text{отн}}}{2m} \rho_{\Gamma}, \\ \frac{d^2 y}{dt^2} = \xi S \frac{(v_{\text{отн}})_y v_{\text{отн}}}{2m} \rho_{\Gamma} - g. \end{cases} \quad (13)$$

Проекции относительной скорости с учетом (9) будут равны

$$\begin{cases} (v_{\text{отн}})_x = \frac{2Q \sin \gamma \cos \gamma}{b_c^2} - \frac{dx}{dt}, \\ (v_{\text{отн}})_y = \frac{2Q \sin^2 \gamma}{b_c^2} - \frac{dy}{dt}. \end{cases} \quad (14)$$

Полная величина относительной скорости

$$v_{\text{отн}} = \sqrt{\left(\frac{2Q \sin \gamma \cos \gamma}{b_c^2} - \frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{2Q \sin^2 \gamma}{b_c^2} - \frac{dy}{dt} \right)^2}. \quad (15)$$

Если же частица материала выносится потоком воздуха в область II (контур ABC рис. 3, а), тогда расчет ее движения ведется по аналогичным дифференциальным уравнениям (13), которые дополнены учитывающей поворот потока зависимостью

$$\alpha = \arctg \left(\frac{y}{x} \right). \quad (16)$$

Для расчета коэффициента аэродинамического сопротивления ξ во всем диапазоне чисел Рейнольдса использовалась эмпирическая зависимость [6]

$$\xi = 0,386 \cdot 1,325^{(\lg \text{Re}^2 - 3,87)^2}. \quad (17)$$

Закключение. Разработанные уравнения движения частиц в гравитационном каскадном классификаторе, безусловно, не претендуют на абсолютную точность и являются приближенными, т. к. не учитывают многие факторы – стесненность движения частиц, их взаимодействие, реальные профили скоростей потока воздуха между полками. Вместе с тем они позволяют устанавливать характер движения частиц различных свойств и размеров в классификаторе, определять граничный размер разделения.

Литература

1. Мизонов, В. Е. Аэродинамическая классификация порошков / В. Е. Мизонов, С. Г. Ушаков. – М.: Химия, 1989. – 158 с.
2. Барский, М. Д. Фракционирование порошков / М. Д. Барский. – М.: Недра, 1980. – 327 с.
3. Гортинский, В. В. Процессы сепарирования на зерноперерабатывающих предприятиях / В. В. Гортинский, А. Б. Демский, М. А. Борискин. – М.: Колос, 1980. – 325 с.
4. Тютюнин, В. В. Динамика минеральных частиц в центробежном поле при гравитационном обогащении: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13 / В. В. Тютюнин; Иркутский гос. техн. ун-т. – Иркутск, 2009. – 20 с.
5. Кирсанов, В. А. Научные основы и принципы совершенствования процессов и аппаратов каскадной пневмокласификации сыпучих материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / В. А. Кирсанов; Ивановский гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2005. – 36 с.
6. Ушаков, С. Г. Инерционная сепарация пыли / С. Г. Ушаков, Н. И. Зверев. – М.: Энергия, 1974. – 168 с.
7. Калинин, С. Г. Разработка методов расчета разделительной способности аэродинамических классификаторов порошков: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / С. Г. Калинин; Ивановский гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2008. – 17 с.
8. Макаров, Ю. И. Аппараты для смешения сыпучих материалов / Ю. И. Макаров. – М.: Машиностроение, 1973. – 251 с.
9. Пневмосепаратор: пат. 5061 Респ. Беларусь, МПК7 В 04 В 4/00 / Э. И. Левданский, А. Э. Левданский, С. Э. Левданский; заявитель Э. И. Левданский. – № а 19990403; заявл. 27.04.99; опубл. 30.12.99 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1999. – № 4. – С. 45.

Поступила 31.03.2010

УДК 536.24

В. В. Дударев, доцент, канд. техн. наук (БГТУ); В. Б. Кунтыш, д-р техн. наук, профессор (БГТУ)

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ КОМПОНОВОЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТРУБНОГО ПУЧКА С ЭКСЦЕНТРИЧНЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ РЕБРИСТЫХ ТРУБ

Разработана новая конструкция пучка для газожидкостных теплообменников из ребристых труб, поперечно обтекаемых снаружи воздухом, модифицированная из традиционного коридорного пучка. Эксцентричным смещением труб поперечных рядов реализован применительно к внешней задаче теплообмена апробированный способ повышения энергетической эффективности конвективных поверхностей созданием конфузorno-диффузорных каналов для течения потока.

The new design of a bunch for gaze-liquid heat exchangers from the ridge pipes which are cross-section flowed round outside by air, modified of traditional passage a bunch is developed. Excentric displacement of pipes of cross-section numbers realises with reference to an external problem of heat exchange the tested way of increase of power efficiency convectional surfaces by creation konfuzorno-diffuzornyh channels for a stream current.

Введение. Пучки из круглых биметаллических ребристых труб (БРТ) широко применяются в газожидкостных теплообменниках различного функционального назначения, в которых воздух (газ) принудительно движется в межтрубном пространстве перпендикулярно продольной оси труб. К настоящему времени выполнены обширные исследования теплоаэродинамических характеристик и тепловой эффективности поперечно обтекаемых воздухом шахматных и коридорных пучков [1–4] из ребристых труб с их классическим размещением в решетках, при котором они устанавливались в вершинах равностороннего или равнобедренного треугольников либо вершинах квадратов или прямоугольников.

Известны рекуперативные теплообменники из круглых БРТ с традиционной компоновкой, например, в системах вентиляции производственных и общественных зданий, лесосушильных камерах, когда для применения воздуха через межтрубное пространство пучка используют осевые вентиляторы, особенностью которых является небольшой создаваемый напор воздуха. В связи с этим приходится ограничивать скорость набегающего воздушного потока перед пучком с малым значением порядка 0,5–6,0 м/с. Фронтальное сечение пучка оказывается значительных размеров, а для сопряжения вентилятора с теплообменником приходится устанавливать диффузор или конфузор с углами раскрытия вне оптимальных значений, что сопровождается дополнительными аэродинамическими потерями напора.

С целью устранения этого недостатка была разработана новая конструкция [3] поперечно-обтекаемого пучка из БРТ, которая представляет собой модификацию из равностороннего шахматного пучка. В таком пучке трубы каждого поперечного ряда смещаются через одну вдоль продольной оси пучка по направлению движения потока на величину эксцентриситета e .

В каждом поперечном ряду трубы располагаются зигзагообразно. Такая компоновка труб в решетках, наряду с уменьшением размеров фронтального сечения пучка, позволила впервые применительно к внешней задаче теплообмена осуществить технически реализацию известного принципа интенсификации теплоотдачи [5] внутри труб и каналов, суть которого состоит во внесении в поток чередующегося знакопеременного градиента давления. Это осуществлено созданием в межтрубном пространстве зигзагообразного (эксцентричного) пучка асимметричных конфузorno-диффузорных полостей с условно перемежающимися границами, вследствие чего появляется дополнительный перенос количества движения в направлении, перпендикулярном основному течению потока. Исследования [3] подтвердили повышенную на 10–17% энергетическую эффективность пучков с эксцентричным смещением БРТ по сравнению с традиционной компоновкой труб в шахматном равностороннем пучке.

Энергетическая эффективность коридорных [2, 4, 6] пучков из круглоребристых труб значительно уступает этой характеристике шахматных пучков. Однако единичное исследование [6] указало возможность повышения энергетической эффективности коридорного пучка при отказе от классического расположения БРТ в решетках.

Целью работы являлась разработка конструкции пучка из БРТ с использованием изложенных выше принципов и подходов на базе коридорной компоновки с получением основных компоновочных параметров.

Исследование геометрии разработанного трубного пучка и обсуждение результатов. Исходным является коридорный пучок четырехрядный (1, 2, 3, 4 – поперечные ряды) (рис. 1). Трубки пучка крепятся своими концами в трубных решетках.

На рис. 1 изображен вид сверху пучка со снятой верхней трубной решеткой.

Размещение труб в вершинах прямоугольника характеризуется поперечным S_1 и продольным S_2 шагами.

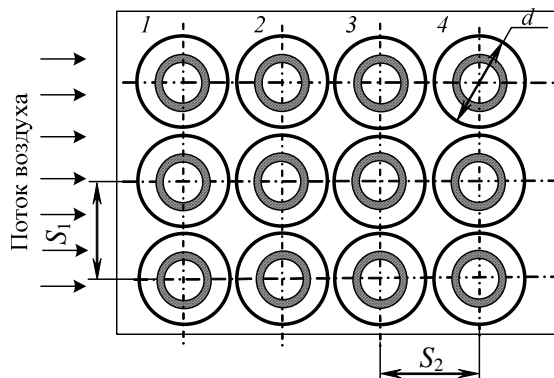


Рис. 1. Трубный коридорный пучок

Пучок состоит из БРТ (рис. 2: гладкая стальная труба 1 и алюминиевая ребристая оболочка 2) следующих геометрических параметров: d – наружный диаметр ребра; h , s , $\Delta = 0,5(\Delta_1 + \Delta_2)$ – соответственно высота, шаг и средняя толщина ребра; $d_0 = d - 2h$ – диаметр ребра по его основанию; d_n – наружный диаметр гладкой трубы; δ – ее толщина.

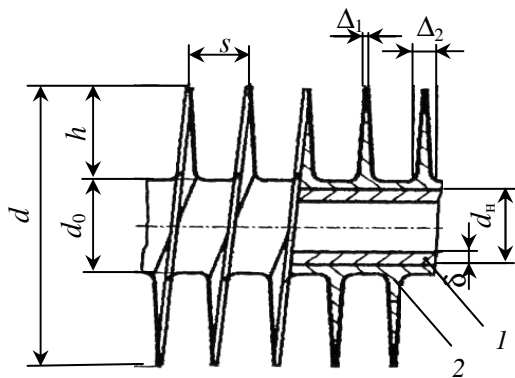


Рис. 2. Геометрические характеристики биметаллической ребристой трубы

Трубный пучок с эксцентричным расположением труб компоуется на базе коридорного пучка (рис. 1), как это показано на рис. 3. Изначально поперечным рядам коридорного пучка, расположенным фронтально к набегающему потоку и друг относительно друга с шагом S_2 , присваиваются с чередованием номера 1 и 2. Аналогично маркируются и продольные ряды, расположенные вдоль движения потока на расстоянии друг от друга с шагом S_1 . Далее все трубки поперечных рядов 2 смещаются в поперечном же направлении на требуемое расстояние e_2 . Таким образом, возникает промежуточ-

ный пучок с «зигзагообразными» продольными рядами. Завершается компоновка пучка смещением продольных «зигзагообразных» рядов 2 вдоль движения потока на величину e_1 . Центры трубок разработанного пучка образуют характерную сетку (рис. 1), которой удобно пользоваться для разметки трубной решетки при изготовлении очередного пучка. Основные геометрические соотношения этой сетки имеют следующий вид.

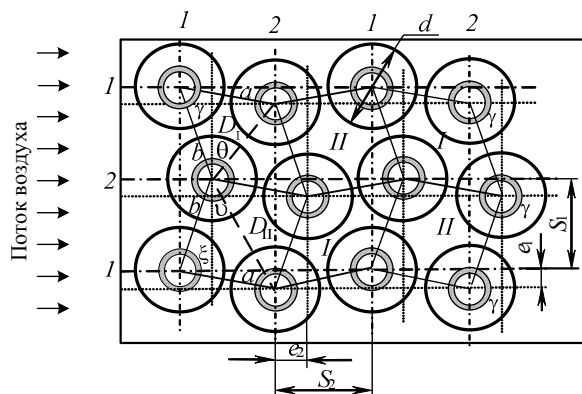


Рис. 3. Основные геометрические соотношения трубного пучка с эксцентричным расположением труб

Расстояния a и b между центрами трубок в продольных и поперечных рядах соответственно определяются по выражениям

$$a = \sqrt{S_2^2 + e_1^2}, \quad (1)$$

$$b = \sqrt{S_1^2 + e_2^2}. \quad (2)$$

Углы при вершинах параллелограммов со сторонами a , b , образующих сетку, составляют

$$\begin{cases} \gamma = \frac{\pi}{2} - \left(\arccos\left(\frac{a}{S_2}\right)^{-1} + \arccos\left(\frac{b}{S_1}\right)^{-1} \right), \\ \theta = \frac{\pi}{2} + \left(\arccos\left(\frac{a}{S_2}\right)^{-1} + \arccos\left(\frac{b}{S_1}\right)^{-1} \right), \\ \nu = \frac{\pi}{2} + \left(\arccos\left(\frac{b}{S_1}\right)^{-1} - \arccos\left(\frac{a}{S_2}\right)^{-1} \right), \\ \xi = \frac{\pi}{2} - \left(\arccos\left(\frac{b}{S_1}\right)^{-1} - \arccos\left(\frac{a}{S_2}\right)^{-1} \right). \end{cases} \quad (3)$$

Наименьшие диагонали D_I и D_{II} параллелограммов I и II, характеризующие сечение потока, равны

$$\begin{cases} D_I = \sqrt{(S_1 - e_1)^2 + (S_2 - e_2)^2}, \\ D_{II} = \sqrt{(S_1 + e_1)^2 + (S_2 - e_2)^2} \end{cases} \quad (4)$$

либо

$$\begin{cases} D_I = a^2 + b^2 - 2ab \cos \gamma, \\ D_{II} = a^2 + b^2 - 2ab \cos \xi. \end{cases} \quad (5)$$

Такое расположение трубок в пучке делит межтрубное пространство на чередующиеся, как в продольном, так и в поперечном направлении, области *I* и *II*, каждую из которых ограничивают четыре соседние трубки. Соединяющиеся области в свою очередь образуют в этих направлениях каналы с чередующимися конфузорными и диффузорными участками, что на рис. 3 демонстрируется различием геометрии параллелограммов *I* и *II*. Это чередование создает комбинацию, когда конфузорные участки четного канала и диффузорные участки соседнего нечетного канала располагаются в противофазе. Прохождению потока через конфузорный участок соответствует истечение газа из области *I* в область *II*, и в этом случае происходит торможение газа. Далее, входя в следующую область *I*, поток проходит через диффузорный участок, где разгоняется.

Благодаря взаимному расположению конфузорных и диффузорных каналов по двум направлениям в потоке возникают двухмерные поля давлений и скоростей, обеспечивая не только обтекание трубок в продольном направлении, но и циркуляцию газа вокруг них за счет дополнительного реактивного эффекта, возникающего из-за поперечного градиента давлений.

Эксцентричная компоновка трубок позволяет сделать пучок при необходимости более компактным. Сожмем эксцентричный пучок так, что размеры *a* и *b* останутся теми же, что и соответствующие параметры коридорного пучка (*S*₁, *S*₂), т. е. примем *a* = *S*₂ и *b* = *S*₁. В этом случае продольный и поперечный шаг в эксцентричном пучке уменьшатся и станут

$$S_{1y} = \varepsilon_1 S_1, \quad S_{2y} = \varepsilon_2 S_2, \quad (6)$$

где $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – степень продольного и поперечного сжатия пучка. Тогда с учетом формул (1)–(3) получим соответствующие зависимости между степенями сжатия $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ и величинами смещения e_1 и e_2

$$\varepsilon_1 = \sqrt{1 - \left(\frac{e_2}{S_1} \right)^2}, \quad (7)$$

$$\varepsilon_2 = \sqrt{1 - \left(\frac{e_1}{S_2} \right)^2}. \quad (8)$$

Связь между степенями сжатия пучка задают углы раскрытия γ и ξ параллелограммов *I* и *II* (рис. 3), противоположно расположенные по

отношению к наименьшим диагоналям *D*_I, *D*_{II}

$$\gamma = \frac{\pi}{2} - (\arccos(\varepsilon_2) + \arccos(\varepsilon_1)), \quad (9)$$

$$\xi = \frac{\pi}{2} - (\arccos(\varepsilon_1) - \arccos(\varepsilon_2)), \quad (10)$$

которые между собой связаны соотношением

$$\xi = \gamma + 2 \arccos(\varepsilon_2). \quad (11)$$

Как видно, при компоновке пучка возможно одновременное варьирование параметрами e_1 и e_2 , причем существует их ограничение.

Проанализируем формулу (9). Очевидно, при коридорной компоновке пучка $\gamma_{\max} = \pi / 2$. В этом случае степени сжатия $\varepsilon_1 = 1, \varepsilon_2 = 1$, т. к. $e_1 = 0$ и $e_2 = 0$.

Максимальное сжатие пучка будет достигнуто при соприкосновении сопредельных трубок с одинаковой нумерацией «2-2», «1-1» (рис. 3). Тогда у параллелограмма *I* меньшая диагональ $D_I = d$.

Исходя из этого и используя зависимость (5), получим выражение для расчета минимального угла раскрытия

$$\gamma_{\min} = \arccos \left(\frac{S_1^2 + S_2^2 - d^2}{2S_1 S_2} \right). \quad (12)$$

Если один из шагов намного больше другого, данный угол будет стремиться к 0°. Однако в практическом плане это маловероятно. Более реален случай, когда $D_I = S_1 = S_2$, что соответствует шахматной компоновке пучка с расположением трубок при вершинах равностороннего треугольника, тогда $\gamma = \arccos(0,5) = \pi / 3$. В случае, когда данный треугольник является равносторонним с $D_I = S_1$, тогда $\gamma = \arccos(S_2 / 2S_1)$.

При известных параметрах коридорного пучка S_1, S_2, d перекомпоновка пучка осуществляется следующим образом. Задаемся требуемыми смещениями e_1 и e_2 . По формулам (7), (8) рассчитываем степени сжатия $\varepsilon_1, \varepsilon_2$. Далее определяем угол раскрытия, который должен оказаться не меньше своего минимального значения, определенного по формуле (12). Если условие $\gamma \geq \gamma_{\min}$ выполняется, приступаем к вычислению угла ξ и меньшей диагонали параллелограмма *II*. Используя соотношения (1)–(6), эксцентричный пучок можно при необходимости растянуть до размеров коридорного.

Проиллюстрируем данную методику расчета на примере оценки компактности эксцентричного пучка относительно коридорного. Для большей наглядности упростим задачу, считая, что $S_1 / d = S_2 / d = 1,25$. Будем сжимать пучок,

сдвигая одновременно трубки продольно и поперечно на одинаковые расстояния $e_1 / d = e_2 / d = \text{var}$. Поэтому далее индексы при расчетных параметрах будут опущены. Для данных условий, согласно формуле (12), $\gamma_{\min} = 47,2^\circ$. Наряду с расчетом степени сжатия, шага, угла раскрытия рассчитываются параметр $\bar{D} = D_{II} / D_I$ – отношение диагоналей параллелограммов I и II, характеризующее конфузность межтрубного канала, его возможно максимальное значение $\bar{D}_{\max}$, соответствующее значению $\gamma_{\min}$, и степень сжатия по площади сечения пучка в плане сверху (рис. 3)

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 \varepsilon_2. \quad (13)$$

Результаты расчета перечисленных параметров представлены в таблице.

Параметры эксцентричного пучка

e	ε	S_3	γ	$\bar{D}$	$\bar{D}_{\max}$	$\bar{\varepsilon}$
0	1,000	1,250	90,0	1,000	1,000	1,000
0,1	0,997	1,246	80,8	1,091	1,224	0,994
0,2	0,987	1,234	71,6	1,209	1,410	0,974
0,3	0,971	1,213	62,2	1,368	1,567	0,940
0,4	0,497	1,184	52,7	1,594	1,701	0,898
0,457	0,931	1,163	47,2	1,769	1,769	0,866

Данные первой строки в таблице соответствуют коридорному расположению трубок в пучке, последняя строка представляет значения параметров для предельного случая сжатия, когда происходит касание ребер трубок.

Таким образом, данные, приведенные в таблице, демонстрируют преимущество эксцентричного пучка по сравнению с коридорным по такому важному качественному показателю, как компактность пучка.

Характер влияния на этот параметр величины смещения e демонстрирует график $\bar{\varepsilon} - f(e)$ на рис. 4, который очень точно аппроксимируется выражением

$$\bar{\varepsilon} = \cos\left(\frac{e}{0,866}\right). \quad (14)$$

Значения параметра $\bar{\varepsilon}$, рассчитанные по формуле (14), представлены на графике $\bar{\varepsilon} - f(e)$ точками.

Заключение. 1. На базе классического коридорного пучка разработана конструкция с эксцентричным расположением ребристых трубок.

2. Показано преимущество эксцентричного пучка перед коридорным пучком по такому показателю, как компактность.

3. Ожидается, что применение разработанного пучка с эксцентричным размещением трубок в трубных решетках позволит улучшить эксплуатационные и энергетические характеристики теплообменников.

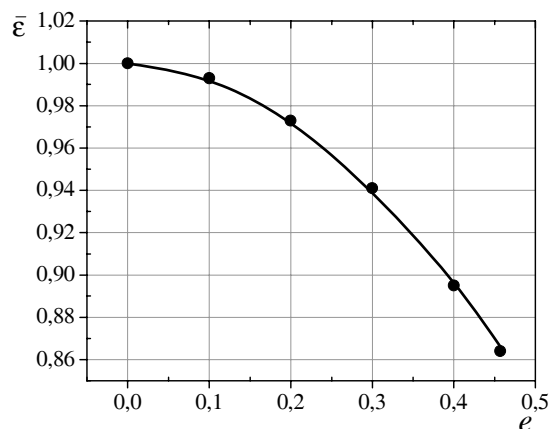


Рис. 4. Зависимость степени сжатия пучка от смещения трубок:

• – аппроксимация по формуле (14)

Литература

- Юдин, В. Ф. Теплообмен поперечно обтекаемых пучков труб / В. Ф. Юдин. – Л.: Машиностроение, 1982. – 189 с.
- Жукаускас, А. А. Теплоотдача поперечно обтекаемых пучков труб / А. А. Жукаускас, Р. В. Улинскас. – Вильнюс: Мокслас, 1986. – 204 с.
- Кунтыш, В. Б. Тепловой и аэродинамический расчеты теплообменников воздушного охлаждения из оребренных труб / В. Б. Кунтыш, Н. М. Кузнецов. – СПб.: Энергостандарт, 1992. – 280 с.
- Письменный, Е. Н. Теплообмен и аэродинамика пакетов поперечно-оребранных труб / Е. Н. Письменный. – Киев: Альтерпресс, 2004. – 244 с.
- Гухман, А. А. Интенсификация теплообмена посредством создания в потоке неоднородностей давления / А. А. Гухман, В. А. Кирпиков // Тепло- и массоперенос. – Минск: ИТМО АН БССР, 1972. – Т. 1, ч. 2. – С. 128–137.
- Кунтыш, В. Б. Теплоотдача и аэродинамическое сопротивление поперечнообтекаемых переходных коридорно-шахматных пучков оребренных труб / В. Б. Кунтыш, Н. Н. Стенин // Теплоэнергетика. – 1993. – № 2. – С. 128–137.

Поступила 31.03.2010

УДК 621.926

П. С. Гребенчук, ассистент (БГТУ)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ УДАРНО-ЦЕНТРОБЕЖНОЙ МЕЛЬНИЦЫ

Описано движение частиц измельчаемого материала на входном участке в новой конструкции ударно-центробежной мельницы. Проанализирован характер изменения скорости движения частицы в рабочей зоне измельчителя. Установлено, что производительность ударно-центробежной мельницы будет определяться пропускной способностью разгонных каналов на входе в межлопаточное пространство ротора. На основании проведенного анализа предложена зависимость для определения максимально достижимой производительности ударно-центробежной мельницы, учитывающая скорость движения материала, его физические свойства, а также геометрические особенности измельчителя. Предложена методика определения скорости материала на входе в межлопаточное пространство, включающая решение системы дифференциальных уравнений движения частицы по загрузочному конусу. Представлены графически и проанализированы расчетные зависимости радиальной скорости частиц от угла при вершине конуса и производительности мельницы от скорости вращения ротора.

Movement of grinded material particles in the new construction of a centrifugal percussion mill is described. The character of a particle speed change in the working area of the grinder is analyzed. It is stated, that the centrifugal percussion mill productivity is determined by the carrying capacity of the boost channels between blades of the rotor. On the basis of this analysis the dependence for centrifugal percussion mill productivity determination is proposed. This dependence takes into account speed of the material, its physical properties, and also geometrical peculiarities of the grinder. The procedure of the materials speed determination at the beginning of the boost channels, including the system of the differential equations of the particles movement solution. Graphical dependences of radial speed of the particles from the vertex angle of the cone and mill productivity from the rotor speed are produced and analysed.

Введение. Производительность, наряду с потребляемой мощностью и дисперсным составом готового продукта, является основным показателем для любого измельчающего агрегата. Именно она определяет габаритные размеры измельчителя, а следовательно, и его металлоемкость.

В предыдущих выпусках данного сборника трудов уже рассматривались устройство и принцип действия новой конструкции ударно-центробежной мельницы и методика расчета потребляемой мощности [1], а также были приведены результаты исследований по определению основных конструктивных параметров данного измельчителя [2]. Здесь мы остановимся на вопросах определения производительности новой конструкции мельницы.

Теоретические и экспериментальные исследования производительности ударно-центробежной мельницы. На рис. 1 представлена схема движения потока измельчаемого материала в рабочей зоне ударно-центробежной мельницы. Материал поступает в измельчитель из загрузочного бункера через патрубок 1. Далее материал попадает на распределительный конус 2, установленный на вращающемся роторе. При этом расстояние между выходным отверстием загрузочного патрубка и распределительного конуса рекомендуется устанавливать минимальным в целях снижения запыленности воздуха. Куски материала движутся по конусу, равномерно распределяясь по его поверхности, и попадают в каналы между разгонными лопатками

ротора 3. В этих каналах скорость частиц материала за счет действия центробежных сил будет возрастать. Поскольку вместе с этим увеличивается и ширина разгонных каналов, то очевидно, что материал будет двигаться сплошным потоком лишь на начальном участке, далее движение частиц можно рассматривать как обособленное, т. е. свободное. Достигнув концов разгонных лопаток, частицы материала срываются с них и попадают под многократное ударное воздействие отражательных стержней 4 и отбойных лопаток 5. Далее измельченный материал удаляется из мельницы через полукольцевой канал 6.

Скорость движения частиц материала на входе в межлопаточные каналы будет еще невысокой, и в то же время площадь сечения каналов здесь минимальная. Следовательно, пропускная способность каналов в данном месте будет определять максимально достижимую производительность мельницы. Похожий подход к определению производительности ударно-центробежных измельчителей метательного типа используют и другие исследователи [3, 4].

Согласно схеме (рис. 1), зависимость для определения производительности мельницы будет иметь вид, кг/с,

$$G = k_{\text{разр}} \nu a h n_k \rho_m, \quad (1)$$

где $k_{\text{разр}}$ – коэффициент разрыхленности материала в самом узком сечении канала; ν – скорость материала в узком сечении, м/с; a – ширина канала в узком сечении, м; h – высота

канала, м; n_k – число лопаток ротора; ρ_m – плотность куска материала, кг/м³.

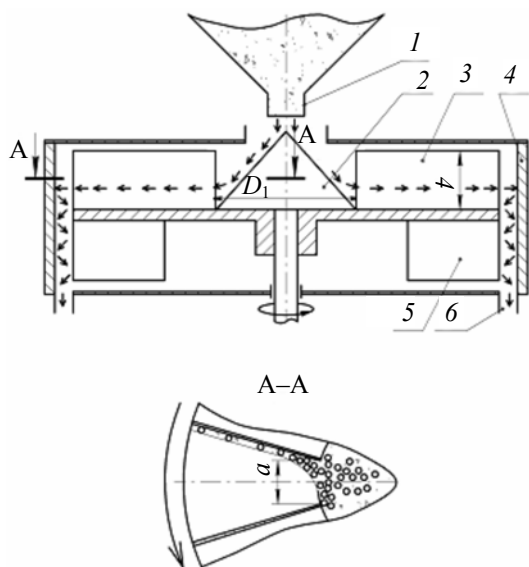


Рис. 1. Схема движения материала в мельнице:
1 – патрубок загрузочного бункера;
2 – распределительный конус; 3 – разгонные лопатки; 4 – отражательные стержни;
5 – отбойные лопатки; 6 – полукольцевой канал разгрузочного патрубка

Общую ширину кольцевого канала в требуемом сечении можно представить как

$$A = \pi D_1 - n_k b, \quad (2)$$

где D_1 – диаметр окружности внутренних торцов лопаток, м; b – толщина лопаток, м.

С учетом выражения (2) зависимость для определения максимально достижимой производительности примет вид

$$G = k_{\text{разр}} v h \rho_m (\pi D_1 - n_k b). \quad (3)$$

Геометрические параметры h , D_1 , n , b определяем из конструктивных соображений с учетом результатов исследований, изложенных ранее [2]. Тогда неизвестными величинами для вычисления производительности будут $k_{\text{разр}}$ и v .

Если бы материал поступал в каналы, образованные лопатками, сплошным массивом, то величина коэффициента разрыхленности равнялась бы единице, то есть $k_{\text{разр}} = 1$. Но в нашем случае материал поступает в виде отдельных зерен или кусков. На входе в каналы куски или зерна будут соударяться с торцами лопаток, а также между собой. Часть из них будет двигаться скольжением, а часть – вращаясь, поэтому разрыхленность потока на входе в каналы будет значительно выше, чем неподвижного зернистого материала. Учесть все факторы, влияющие на коэффициент разрыхленности, весьма сложно, и при определении производительности других конструкций измельчителей

его находят опытным путем. Поэтому для определения $k_{\text{разр}}$ для нашего агрегата был избран путь экспериментальных исследований, результаты которых приведены в конце статьи.

Второй неизвестной величиной для расчета производительности является средняя скорость зерен (кусков) на входе в узкое сечение каналов ротора. Так как согласно схеме (рис. 1) распределительный конус в нижней части оканчивается началом лопаток, то скорость частиц на входе в каналы будет равна скорости схода их с конуса. Определим скорость частиц при сходе с конуса. Для этого сначала следует найти скорость истечения материала из бункера и далее рассмотреть движение материала по распределительному конусу.

Скорость истечения сыпучего материала из бункера определим по известной зависимости, м/с [5],

$$v_{\text{ист}} = \lambda_n \sqrt{3,2gR_r}, \quad (4)$$

где λ_n – коэффициент истечения (для кусковых материалов $\lambda_n = 0,4$; для зернистых $\lambda_n = 0,6$ [6]); g – ускорение свободного падения, м/с²; R_r – гидравлический радиус отверстия, равный отношению его площади к периметру, м.

Так как расстояние от загрузочного патрубка до вершины распределительного конуса пренебрежимо мало по сравнению с размерами ротора, то приращением скорости за время падения пренебрегаем и принимаем скорость кусков материала при попадании на конус равной $v_{\text{ист}}$.

Рассмотрим движение материала по поверхности вращающегося конуса (рис. 2). С учетом вышесказанного принимаем допущение, что частицы движутся обособленно, т. е. без взаимодействия друг с другом. Учитывая, что данная конструкция ударно-центробежного измельчителя предназначена в основном для грубого помола и размеры кусков исходного материала достаточно велики, то силы инерции на порядок выше аэродинамических сил, и, следовательно, сопротивлением среды также можно пренебречь.

Введем неподвижную систему координат и представим полное ускорение частицы как векторную сумму его составляющих вдоль образующей конуса, вдоль касательной конуса и вдоль нормали. Этим направлениям соответствует ортогональная система единичных векторов $\vec{e}_s$, $\vec{e}_\varphi$, $\vec{e}_n$, и тогда полное ускорение частицы раскладывается по этим ортам следующим образом:

$$\begin{aligned} \vec{a} = & \frac{d^2 s}{dt^2} \vec{e}_s + \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 s \cdot \sin \alpha \cdot \vec{e}_r + \\ & + \frac{d^2 \varphi}{dt^2} s \cdot \sin \alpha \cdot \vec{e}_\varphi + 2 \frac{d\varphi}{dt} \frac{ds}{dt} \sin \alpha \cdot \vec{e}_\varphi, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\vec{e}_r$ – единичный вектор, направленный в радиальном направлении к оси вращения конуса.

$$\vec{e}_r = -\sin \alpha \cdot \vec{e}_s - \cos \alpha \cdot \vec{e}_n \quad (6)$$

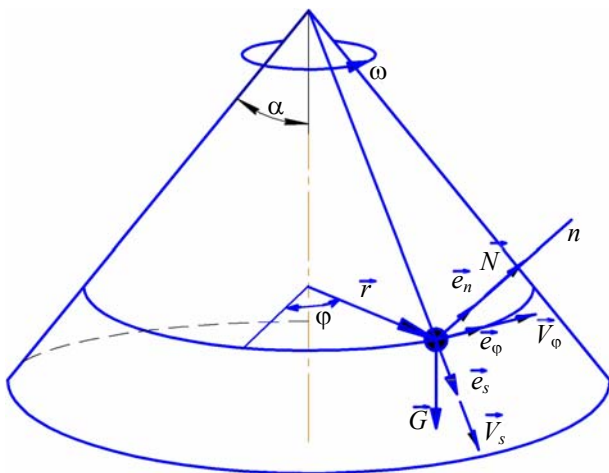


Рис. 2. Движение частицы по вращающейся конической поверхности

С учетом (6) уравнение (5) примет вид

$$\begin{aligned} \vec{a} = & \left(\frac{d^2 s}{dt^2} - \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 s \cdot \sin^2 \alpha \right) \cdot \vec{e}_s + \\ & + \left(\frac{d^2 \varphi}{dt^2} s + 2 \frac{d\varphi}{dt} \right) \sin \alpha \cdot \vec{e}_\varphi - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 s \cdot \sin 2\alpha \cdot \vec{e}_n. \end{aligned} \quad (7)$$

Система дифференциальных уравнений движения частицы, записанная в проекциях на принятую неподвижную систему координат, выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} m \left(\frac{d^2 s}{dt^2} - \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 s \sin^2 \alpha \right) = \\ = mg \cos \alpha - Nf \frac{\frac{ds}{dt}}{\sqrt{\left(\frac{ds}{dt} \right)^2 + s^2 \left(\omega - \frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \sin^2 \alpha}}; \\ m \left(\frac{d^2 \varphi}{dt^2} s + 2 \frac{d\varphi}{dt} \frac{ds}{dt} \right) \sin \alpha = \\ = Nf \frac{s \left(\omega - \frac{d\varphi}{dt} \right) \sin \alpha}{\sqrt{\left(\frac{ds}{dt} \right)^2 + s^2 \left(\omega - \frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \sin^2 \alpha}}; \\ -\frac{1}{2} m \frac{d\varphi}{dt} s \cdot \sin 2\alpha = N - mg \cos \alpha. \end{cases} \quad (8)$$

Данная система уравнений была решена численными методами на ЭВМ, что позволило

отметить следующие особенности. Радиальная скорость частицы материала, а следовательно, и производительность мельницы, в очень незначительной степени зависит от частоты вращения ротора и коэффициента трения частицы о лопатки ротора. В то же время геометрические параметры распределительного конуса – угол при вершине, диаметр основания и высота – оказывают на радиальную скорость существенное влияние.

На рис. 3 представлены зависимости радиальной скорости частицы от угла при вершине конуса (см. рис. 2), полученные при решении системы уравнений (8). Расчет проводился для мельницы с диаметром основания распределительного конуса 150 мм, коэффициент трения материала о поверхность принимался $f = 0,5$.

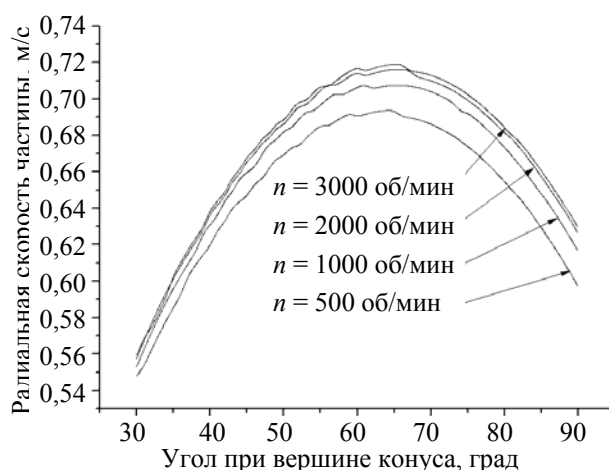


Рис. 3. Влияние угла при вершине конуса на радиальную скорость частиц

Из представленного графика видно, что для всех значений частоты вращения ротора максимальная радиальная скорость частицы наблюдается при угле $\alpha = 55-65^\circ$. Подобный результат объясняется тем, что частица движется по наклонной поверхности за счет силы тяжести, поэтому при малых углах конусности возрастает преимущественно осевая составляющая скорости, при больших – существенно снижается величина движущей силы вдоль образующей.

При этом увеличение частоты вращения ротора с 500 до 3000 об/мин не приводит к значительному изменению радиальной скорости, на что обращалось внимание выше.

На скорость и характер движения частицы может оказывать влияние воздушный поток, движущийся в сопутствующем направлении. Но поскольку разгонные лопатки ротора имеют минимальную высоту, расход воздуха через мельницу невелик и в загрузочном патрубке его средняя скорость не превышает 8 м/с. Кроме

того, наличие в центре ротора вращающегося распределительного конуса делает профиль скорости газа в этом случае наибольшим у стенки и минимальным – около конуса. Исходя из вышеизложенного, воздействие воздуха на движущиеся частицы материала будет несущественным, и в вычислениях его не учитываем.

Был произведен расчет максимально достижимой производительности мельницы по предложенной методике при измельчении фуражного зерна и силвинитовой руды на полупромышленной мельнице с диаметром ротора по концам лопаток 0,45 м. Частота вращения ротора изменялась в пределах 500–3000 об/мин. Результаты представлены в виде графических зависимостей производительности от частоты вращения ротора (рис. 4).

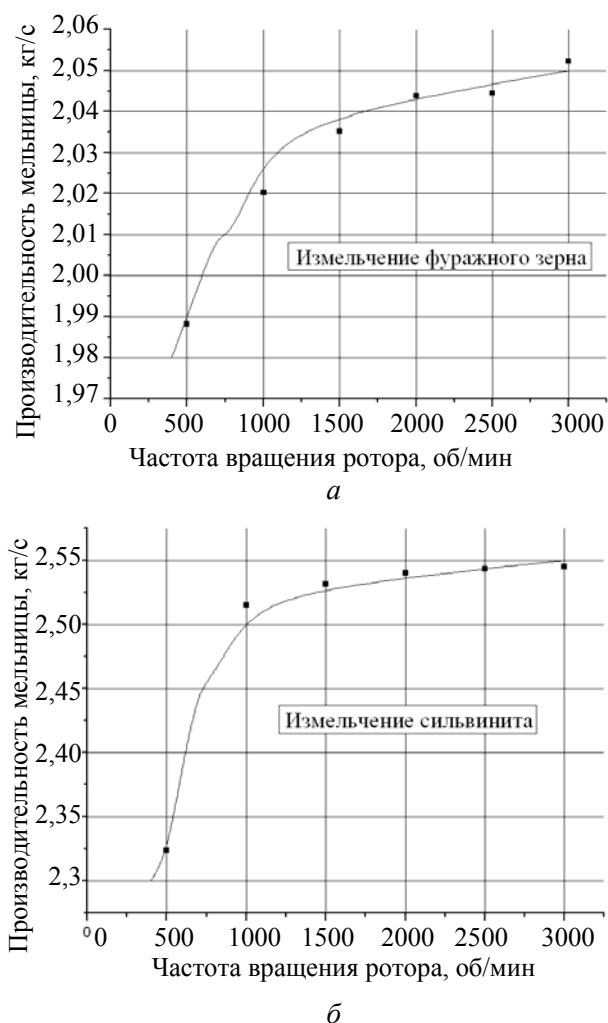


Рис. 4. Зависимость производительности мельницы от скорости вращения ротора:

a – измельчение фуражного зерна; *б* – измельчение силвинита

Отметим, что проведены экспериментальные исследования по определению производительности мельницы при тех же условиях. Полученные значения указаны на рис. 4 точками. Как видно из графиков, полученные данные показывают хорошую сходимость с расчетными при значении коэффициента разрыхленности $k_{\text{разр}} = 0,12$.

Закключение. Таким образом, полученная в результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований математическая модель дает возможность вычислять радиальную скорость частицы измельчаемого материала на сходе с распределительного конуса, позволяет найти значение коэффициента разрыхленности и на основании этого определить максимально достижимую производительность данной конкретной конструкции мельницы.

Литература

1. Левданский, Э. И. Проблемы измельчения материалов ударом и некоторые пути их решения / Э. И. Левданский, А. Э. Левданский, П. С. Гребенчук // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 154–158.
2. Левданский, Э. И. Влияние конструктивных и технологических параметров роторно-центробежной мельницы на эффективность измельчения материалов / Э. И. Левданский, А. Э. Левданский, П. С. Гребенчук // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2006. – Вып. XIV. – С. 129–132.
3. Хинт, Й. А. Основы производства силикатных изделий / Й. А. Хинт. – М.: Госстройиздат, 1962. – 601 с.
4. Гуюмджян, П. П. Методика расчета производительности дезинтегратора / П. П. Гуюмджян, А. А. Мосевичев // Сб. науч.-информ. ст. ИИСИ / Иван. инж.-строит. ин-т. – 1994. – № 1. – С. 206–208.
5. Машины и аппараты химических производств. Примеры и задачи / В. Н. Соколов [и др.]; под общ. ред. В. Н. Соколова. – Л.: Машиностроение, 1982. – 384 с.
6. Бауман, В. А. Механическое оборудование предприятий строительных материалов, изделий и конструкций / В. А. Бауман, Б. В. Клушанцев, В. Д. Мартынов. – М.: Машиностроение, 1975. – 351 с.

Поступила 31.03.2010

УДК 536.24

А. Б. Сухоцкий, доцент (БГТУ); В. Б. Кунтыш, д-р техн. наук, профессор (БГТУ)

ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ТЕПЛОВОГО И ГИДРАВЛИЧЕСКОГО РАСЧЕТА АППАРАТОВ ВОЗДУШНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

Разработана функциональная модель программы для теплового и гидравлического расчета аппаратов воздушного охлаждения. Программа позволяет рассчитывать коэффициент теплопередачи; запас теплообменной поверхности; гидравлические сопротивления по охлаждаемому и воздушному тракту для различных типов (зигзагообразных и горизонтальных), вариантов конструктивного исполнения (количество труб и ходов, способ соединения секций) аппаратов воздушного охлаждения и режимов работы вентилятора (частоты вращения ротора, угла установки лопастей). Программа также позволяет рассчитывать процесс охлаждения различных однофазных и двухфазных сред, а также среды с фазовым переходом.

The functional model of the program for thermal and hydraulic calculation of apparatus of air cooling is developed. The program allows to count factor of a heat transfer, a stock heat-exchange interfaces, hydraulic resistance on a cooled and air path for various types (zigzag and horizontal), variants of a design (number of lines and courses, a way of connection section) apparatus of air cooling and operating modes of the fan (frequency of rotation of the driving wheel, a corner of installation of blades). The program also allows to count process of cooling of various single-phase and biphasic mediums, medium with phase transformation.

Введение. В современном мире целесообразность автоматизации процессов не вызывает сомнения, т. к. позволяет значительно сократить время изготовления и повысить качество продукции. Особенно актуально разрабатывать программные модули для трудоемких и сложных, с большой вероятностью ошибок расчетов, таких как тепловой расчет аппаратов воздушного охлаждения (АВО). Эти аппараты нашли широкое применение в нефтегазовой и химической промышленности [1, 2] для охлаждения больших потоков (от 10 т/ч и более) технологических сред. АВО имеют значительные габариты, их стоимость высока. Ошибка в выборе компоновки АВО может привести к существенному нарушению технологического процесса и значительным экономическим издержкам.

Конструктивные особенности АВО. Теплообменная поверхность АВО представляет собой шахматный пучок из оребренных биметаллических труб. В АВО применяются исключительно два конструктивных типа круглых теплообменных труб: биметаллические трубы с накатными спиральными алюминиевыми ребрами (рис. 1) и биметаллические трубы с навитыми спиральными KLM-ребрами (рис. 2). Последние имеют следующие конструктивные особенности. На наружной поверхности несущей трубы по продольным и концентрическим образующим предварительно накатана искусственная шероховатость в виде непрерывных рифлений «бороздка – выступ» с шагом $s_p \approx 0,6-2,0$ мм и высотой $h_p \approx 0,1-0,3$ мм. Поперечное сечение рифлений в виде треугольной или усеченной пирамиды (рис. 2, сечение I).

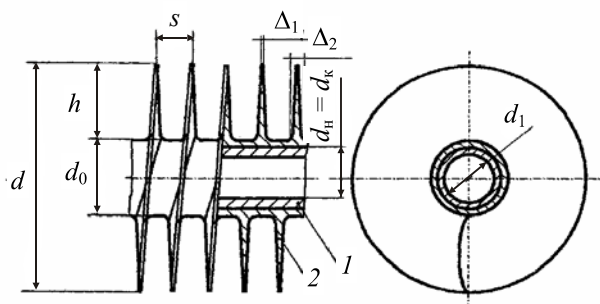


Рис. 1. Конструкция биметаллической ребристой трубы с накатными спиральными алюминиевыми ребрами: 1 – несущая труба; 2 – накатные ребра

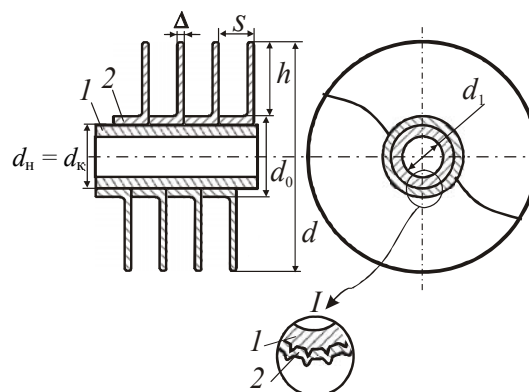


Рис. 2. Конструкция биметаллической ребристой трубы с навитыми спиральными KLM-ребрами: 1 – несущая труба; 2 – KLM-ребра

Алюминиевая лента исходной толщины $\Delta_{\text{л}} \approx 0,3-0,4$ мм с предварительно спрофилированным поперечным сечением L-образной формы навивается под натягом на несущую трубу, а механическое соединение горизонтальной

полки L-ребра достигается или за счет усилия натяга, или путем деформации ее роликами, имеющими зубчатый профиль рифлений на несущей трубе.

Принятые на рис. 1, 2 обозначения соответствуют следующим геометрическим параметрам: d_1 – внутренний диаметр несущей трубы; d – наружный диаметр ребра; $d_0 = d - 2h$ – диаметр ребра по его основанию; d_n – наружный диаметр несущей трубы; d_k – диаметр контактной зоны; h , s – высота и шаг ребра; Δ_1 , Δ_2 – толщина ребра у вершины и основания; Δ – средняя толщина ребра.

АВО вынесены в отдельную группу газожидкостных теплообменников из-за больших конструктивных и режимных параметров: длина труб достигает 12 м, коэффициент оребрения трубы – 22, площадь поверхности теплообмена – 10 000 м², количество поперечных рядов труб – >8, скорость воздуха в сжатом сечении пучка – порядка 5–11 м/с. Для предотвращения прогиба труб между поперечными рядами устанавливают дистанционные прокладки, что однако не исключает возможность появления разрывов между трубами по глубине пучка. Все эти особенности оказывают влияние на теплоотдачу и аэродинамическое сопротивление по воздушной стороне, что учитывается введением поправочных коэффициентов.

Расчет АВО при сравнении с расчетом других теплообменных аппаратов отличается характерными трудностями и особенностями [3–5]. Трудность расчета АВО заключается в сложной взаимосвязи теплофизических параметров теплообменных сред и геометрических параметров теплообменного аппарата, а также в необходимости создания множества баз теплофизических и конструктивных данных. Особенностью расчета является согласование рабочих параметров АВО [6, 7] с нелинейными рабочими характеристиками изначально заданного устройства перемещения охлаждающей среды (вентилятора).

Структура программы. Сотрудниками кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники Белорусского государственного технологического университета создана программа ТиГРА-1.0 (тепловой и гидравлический расчет аппаратов) для выбора аппаратов воздушного охлаждения из имеющегося номенклатурного ряда выпускаемых АВО и оптимизации их конструкции на основе теплового и гидравлического расчета. Модель программы включает следующие модули и функции.

Базовый модуль – ввод и расчет энергетических и физических характеристик охлаждаемой среды и воздуха (рис. 3).

Теплотехнические и гидравлические характеристики						
$G, \text{т/ч}$	$t_{\text{вх}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{вых}}, ^\circ\text{C}$	$v, \text{м/с}$	$R, \text{м}^2 \text{К/Вт}$	$\Delta P, \text{кПа}$	$N, \text{кВт}$
153.6	110	45	2.70	0.0	295.9	19.75
252.1	28	37.6	24.85	0.0	1.145	113.21

Рис. 3. Ввод энергетических и физических характеристик охлаждаемой среды и воздуха

Конструктивный модуль – ввод и расчет геометрических параметров АВО (рис. 4) и пучка (рис. 5).

Параметры аппарата	
Число рядов	3
Число ходов	4
Длина труб, м	5-5-12
Угол атаки потоком	90
Длина трубы	12 м
Фронтальное сечение	14.10 м ²
Козф. загромождения	0.520
Эквивалентный диаметр пучка	5.02 мм
Определяющий размер	43.38 мм
Площадь поверхности теплообмена	
оребренной трубы	1.654 м ²
ребер	1.59 м ²

Рис. 4. Ввод геометрических параметров АВО

Оребрение	
Диаметр оребрения	
наружный	56.0 мм
внутренний	25.6 мм
Высота ребра	15.2 мм
Толщина ребра	0.40 мм
Шаг ребра	2.50 мм
Действит. коэф. оребрения	20.57
Материал трубы	Ст. 10
Число труб в одном ряду секции	19 19 19 19 19
Диаметр трубы	
внутренний	21 мм
наружный	25 мм
Теплопроводность	
ребра	210
трубы	57.0
авто	

Рис. 5. Ввод геометрических параметров теплообменного пучка АВО

Расчетный модуль – расчет тепловых и гидравлических параметров АВО.

Оптимизационный модуль – оптимизация конструкции аппарата для обеспечения необходимого запаса теплообменной поверхности.

Стандартные методики [2, 4, 8] теплового и гидравлического расчета АВО основаны на применении большого количества данных, представленных в виде таблиц, графиков и диаграмм, что неудобно для практического применения. Поэтому в программе ТиГРА имеются следующие виды баз данных:

1. Таблица стандартизированных геометрических параметров АВО (количество секций, рядов и ходов труб, площадь проходного сечения (для зигзагообразных – угол атаки воздушного потока)).

2. Таблица технологически возможных компоновочных параметров пучка (продольный и поперечный шаг в пучке, коэффициент оребрения, диаметры несущей трубы и оребрения).

3. Теплофизические свойства воздуха и охлаждаемых сред (зависимость коэффициентов теплоемкости, вязкости, теплопроводности, плотности от температуры (для газообразных сред и от давления)).

4. Характеристики вентиляторов (зависимость создаваемого напора и КПД от расхода для различных углов установки лопастей и частоты вращения).

5. Система критериальных уравнений с библиотекой характерных коэффициентов и зависимостей для расчета теплопередающих параметров (коэффициентов теплоотдачи, термического контактного сопротивления).

В техническом задании на подбор АВО пользователь должен выбрать его тип: малопоточный, зигзагообразный, горизонтальный с учетом особенностей охлаждающей среды. Кроме того, выбирается способ присоединения секций (последовательный или параллельный), а также в зависимости от характеристик охлаждаемой среды (вязкость, токсичность, пожароопасность, взрывоопасность, коррозионная агрессивность и другие) и условий охлаждения (температура и влажность воздуха) – способ исполнения АВО.

Программа ТиГРА проста в работе: пользователь вводит известные величины в выделенные белым цветом окошки интерфейса. К таким параметрам относятся температурный режим охлаждающего воздуха; тепловая нагрузка, тип (состав) и параметры (расход, температура, давление) охлаждаемой рабочей среды; термическое сопротивление загрязнений; допустимые гидравлические потери, минимальный запас площади поверхности теплообмена.

Пользователь может сам выбирать единицы измерения различных величин в соответствии со своими задачами. Так, расход среды можно задавать в тоннах в час или килограммах в секунду, тепловую мощность – киловаттах или гикалориях в час, давление – паскалях или

атмосферах. При изменении единиц измерения ранее введенные величины корректно пересчитываются: программа хранит значения во внутренних единицах, не зависящих от выбора пользователя.

Программа ТиГРА может осуществлять расчет АВО для охлаждения потоков сред, имеющихся в базе данных (дизельное топливо, бензин, природный газ, мазут, трансформаторное масло и др.), а также для других сред с известными теплофизическими характеристиками. В последнем случае параметры задаются в специальном модуле, в котором пользователь может выбрать размерность теплофизических величин (рис. 6). При этом существуют следующие варианты процесса охлаждения потока: однофазная среда (газ или жидкость), двухфазная (смесь жидкости и газа), среда с фазовым переходом (охлаждение газа с конденсацией (полной или частичной), а затем охлаждение жидкости или смеси жидкости и газа).

Теплотехнические параметры среды в заданном диапазоне температур

☒ охлаждение газа

Теплоемкость	4,2	Дж/кг·°C	☐ другая размерность
Плотность	9,5	кг/м ³	
Вязкость	1,71	10 ⁻⁶ м ² /с	☐ другая размерность
Теплопроводность	0,157	Вт/м·°C	☐ другая размерность

☒ конденсация

Температура кипения	105	°C	
Давление кипения (абс)	125	кПа	
Теплота парообразования	319	кДж/кг	☐ другая размерность
Плотность конденсата	743	кг/м ³	
Вязкость конденсата	0,73	10 ⁻⁶ м ² /с	☐ другая размерность
Теплопроводность	0,14	Вт/м·°C	☐ другая размерность
Массовое содержание	100	%	

☒ охлаждение жидкости/газа

Теплоемкость	2150	2150	Дж/кг·°C	☐ другая размерность
Плотность	751	15	кг/м ³	
Вязкость	0,73	0,73	10 ⁻⁶ м ² /с	☐ другая размерность
Теплопроводность	0,14	0,117	Вт/м·°C	☐ другая размерность

Продолжить

Рис. 6. Ввод параметров для охлаждения среды с известными теплофизическими характеристиками

Методики расчета тепловых и гидравлических параметров АВО основаны на российских нормах, приведенных в нормативно-технических документах [8] с принципиальными дополнениями и уточнениями [3–5]. Корректность задания параметров, а также выполнения условий применимости методик теплового и

гидравлического расчетов проверяется программой на этапе ввода – в случае обнаружения проблемы выдается соответствующее диагностическое сообщение.

Программа ТиГРА позволяет оптимизировать компоновочные параметры теплообменного пучка. Для этого имеются функции «Частный расчет» и «Обобщенный расчет», которые задаются пользователем.

Особенность функции «Частный расчет» заключается в том, что здесь применяются уравнения подобия для теплоотдачи и сопротивления, осуществляемых по воздушной стороне, для конкретного типа поверхности теплообмена с ее геометрическими и компоновочными параметрами, которые в большинстве случаев являются собственностью разработчиков программы или заводов-изготовителей АВО, для которых создается программа. Данные уравнения получены на основании целевых продувок пучков в аэродинамической трубе, и погрешность расчета по ним приведенного коэффициента теплоотдачи α_2 и перепада давления воздуха не превышает $\pm 5\%$. Диапазоны характеристик оребрения, для которых получены критериальные уравнения, заложены в библиотеку компоновочных параметров пучка. В случае если параметры пучка не соответствуют заданным диапазонам, программа автоматически включает функцию «Обобщенный расчет».

Функция «Обобщенный расчет» позволяет выполнять расчеты теплоаэродинамических характеристик пучка в широком диапазоне геометрических и компоновочных параметров, но на основе уравнений, имеющих погрешность до 20%. Особенностью функции «Обобщенный расчет» является задание исходных взаимовлияющих параметров (шаг и диаметр оребрения, число труб в каждом ряду, шаги разбивки пучка, площадь фронтального сечения и др.) теплообменного аппарата в едином многооконном диалоге (рис. 5). Определение компоновочных параметров пучка (количество и расположение труб, коэффициент загромождения, коэффициент оребрения) автоматизировано.

Еще одной особенностью программы является форма представления результата: пользователь получает полный протокол расчета, включая промежуточные параметры и ссылки на примененные методики. Этим достигаются две цели: пользователь имеет возможность контролировать весь ход расчета и анализировать полученные результаты. Отчеты формируются на основе шаблонов, заполненных пользователем, что позволяет быстро получить результаты расчета в требуемом виде, а также изменять их в Microsoft Excel.

Алгоритм оптимизации конструкции АВО. Расчеты АВО, выполняемые в программе ТиГРА, могут быть двух типов:

– поверочный – пользователь проверяет реализацию тепловых нагрузок АВО, выбранного из имеющегося номенклатурного ряда выпускаемых аппаратов;

– конструкторский – пользователь проектирует конструкцию АВО под определенные тепловые режимы.

При проведении поверочного расчета АВО пользователь с помощью диалогового окна задает определенную конструкцию аппарата (рис. 4), а при конструкторском – позволяет программе выбирать длину труб, число рядов и ходов секции (режим «авто»).

Оптимизацию конструкции теплообменных аппаратов можно производить путем решения системы математических уравнений с ограничениями. Но в данном случае при небольшом количестве вариантов (менее 20) конструктивного исполнения параметров АВО задачу проще решить простым перебором всех вариантов, начиная с варианта с наименьшей длиной трубы, наименьшим числом поперечных рядов и наибольшим числом ходов. Алгоритм оптимизации конструкции АВО представлен на рис. 7.

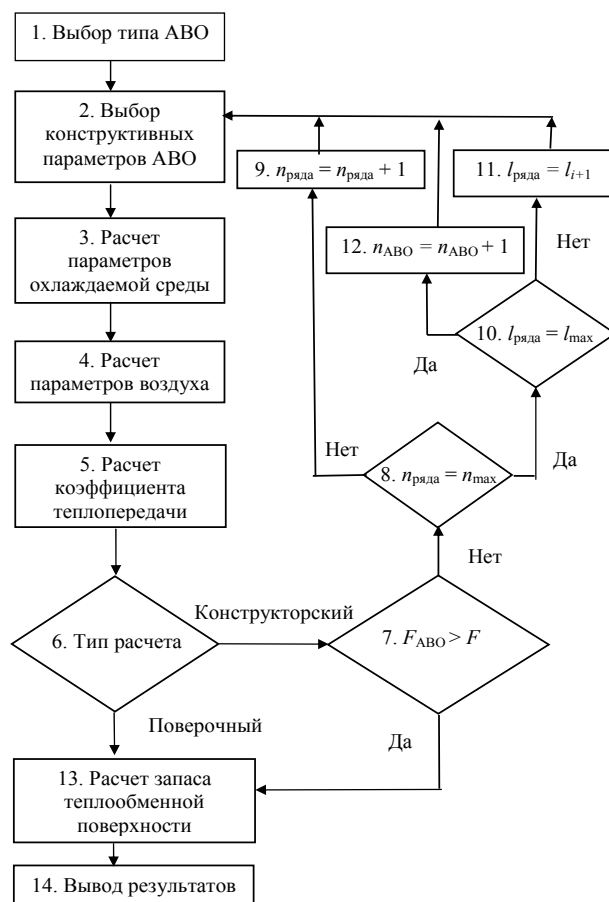


Рис. 7. Алгоритм оптимизация конструкции АВО

Четвертый и пятый этапы решаются методом схождения через цикл. Четвертый этап заключается в решении системы уравнений аэродинамических характеристик воздушного тракта АВО и вентилятора

$$\begin{cases} H_{\text{в. АВО}} = f(V_{\text{в. АВО}}), \\ H_{\text{вент}} = f(V_{\text{вент}}), \end{cases} \quad (1)$$

где H – напор воздуха; V – объемный расход воздуха.

Пятый этап заключается в определении термического сопротивления контакта оребрения с основной трубой R_k через неявную связь с коэффициентом теплопередачи k

$$k = \frac{1}{\frac{\varphi d_0}{d_1} \left(\frac{1}{\alpha_1(t_1)} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + R_k(t_k) + \frac{d_1}{d_k} \frac{\delta_2}{\lambda_2} \right) + \frac{1}{\alpha_2(t_2)}}, \quad (2)$$

где α_1 – коэффициент теплоотдачи от охлаждаемой среды к несущей трубе; δ_1, λ_1 – толщина и коэффициент теплопроводности материала несущей трубы; δ_2, λ_2 – толщина и коэффициент теплопроводности материала оребрения; α_2 – приведенный коэффициент теплоотдачи от воздуха к оребрению; t_1, t_2, t_k – средняя температура соответственно охлаждаемой среды, воздуха и контакта основной трубы и оребрения.

Для конструкторского расчета оптимизация конструкции АВО выполняется сначала на основе теплотехнического расчета (критерием соответствия является теплопередающая поверхность $F_{\text{АВО}}$ аппарата), а затем на основе гидравлического (критерием соответствия являются допустимые потери давления по тракту охлаждаемой среды).

Если расчетная площадь теплопередающей поверхности F больше площади теплопередающей поверхности $F_{\text{АВО}}$ выбранного АВО, то программа сначала увеличивает число поперечных рядов секции $n_{\text{ряда}}$, а затем длину труб l пучка (рис. 4). При отсутствии необходимого результата программа увеличивает количество аппаратов.

Если потери давления по тракту охлаждаемой среды превышают допустимое значение, то программа первоначально уменьшает число ходов, а затем увеличивает количество параллельно подключенных аппаратов.

Результатом расчета является подбор АВО из имеющегося номенклатурного ряда выпускаемых аппаратов с учетом накладываемых требований, а также определение всех конструктивных и энергетических параметров. Затем осуществляется уточнение тепловых параметров, которое заключается в нахождении действительной тепловой нагрузки и темпера-

туры на выходе охлаждаемой среды (с учетом полученного коэффициента запаса теплопередающей поверхности) и (или) определении оптимального угла установки лопастей вентилятора, при котором коэффициент запаса равен нулю.

Заключение. Разработана функциональная модель программы для теплового и гидравлического расчета аппаратов воздушного охлаждения, позволяющая выполнять следующие задачи:

- определять коэффициент теплопередачи, запас поверхности, гидравлические сопротивления по охлаждаемому и воздушному тракту для различных вариантов конструкционного исполнения стандартизованных АВО и режимов работы вентилятора;

- оптимизировать компоновочные параметры теплообменного пучка и конструкцию аппарата под определенные теплотехнические и гидравлические нагрузки;

- рассчитывать АВО для охлаждения различных однофазных и двухфазных сред, а также среды с фазовым переходом.

Литература

1. Шмеркович, В. М. Аппараты воздушного охлаждения для технологических установок нефтеперерабатывающих и химических заводов: обзорн. информ. / В. М. Шмеркович. // Опыт проектирования нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1971. – 111 с.
2. Машины и аппараты химических производств: примеры и задачи: учеб. пособие / И. В. Доманский [и др.]; под общ. ред. В. Н. Соколова. – Л.: Машиностроение, 1982. – 384 с.
3. Основы расчета и проектирования теплообменников воздушного охлаждения: справочник / под общ. ред. В. Б. Кунтыша, А. Н. Бессонного. – СПб.: Недра, 1996. – 512 с.
4. Примеры расчетов нестандартизованных эффективных теплообменников / под ред. В. Б. Кунтыша, А. Н. Бессонного. – СПб.: Недра, 2000. – 300 с.
5. Кунтыш, В. Б. Тепловой и гидравлический расчет теплообменников воздушного охлаждения / В. Б. Кунтыш, Н. М. Кузнецов. – СПб.: Энергоатомиздат, 1992. – 280 с.
6. Стандартизованные аппараты общего назначения: каталог. – М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1973. – 24 с.
7. Аппараты воздушного охлаждения: каталог / А. Н. Бессонный [и др.]. – М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1992. – 17 с.
8. Методика теплового и аэродинамического расчета аппаратов воздушного охлаждения. – М.: ВНИИнефтемаш, 1981. – 101 с.

Поступила 31.03.2010

УДК 621.565

А. А. Андрижиевский, д-р техн. наук (БГТУ); А. П. Вороницкая, аспирант (БГТУ);
А. Е. Синкевич, канд. техн. наук (ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси)

МЕТОДОЛОГИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕСТОВЫХ ИСПЫТАНИЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОДУЛЬНЫХ ПЛАСТИНЧАТЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ

Приведена методика определения эффективного коэффициента гидравлического сопротивления в виде функции от числа Рейнольдса. Алгоритм построен на основе гидродинамических характеристик теплообменника по горячей и холодной сторонам. Экспериментальные данные, на основе которых проведен анализ гидродинамических параметров теплообменного аппарата, получены при испытании пластинчатого теплообменника в научно-исследовательской лаборатории Объединенного института энергетических и ядерных исследований – Сосны. Гидродинамические характеристики теплообменника, рассчитанные по предложенной модели, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

The technique of definition of effective factor of hydraulic resistance in the form of function from Reynolds's number is resulted. The algorithm is constructed on the basis of hydrodynamic characteristics of the heat exchanger on the hot and cold parties. Experimental data on which basis the analysis of hydrodynamic parameters heat exchange device is carried out, are received at test of the lamellar heat exchanger in research laboratory of Joint institute of power engineering and nuclear researches. The hydrodynamic characteristics of the heat exchanger calculated on offered model, will well be coordinated with experimental data.

Введение. На рынке энергетического оборудования Республики Беларусь имеется широкий спектр теплообменных устройств, отличающихся как назначением, так и конфигурацией теплообменных поверхностей и способами их компоновки.

Так, в последнее время преимущественно для систем автономного теплоснабжения и тепловых пунктов зданий и сооружений предлагаются модульные малогабаритные пластинчатые теплообменники, удобные в эксплуатации и монтаже. Основным элементом таких теплообменников являются штампованные гофрированные пластины различной конфигурации и размеров.

В большинстве случаев проходные сечения и конфигурация каналов по горячей и холодной сторонам идентичны, хотя способ сборки холодной сторонам идентичны, хотя способ сборки теплообменника позволяет делать разные проходные сечения по горячей и холодной сторонам.

Одним из условий продвижения пластинчатых теплообменников на рынке энергетического оборудования Республики Беларусь является аттестация их тепловых и гидродинамических параметров. Вместе с тем указанное разнообразие форм поверхностей теплообмена требует индивидуальных стендовых испытаний (как производственных, так и аттестационных), что, безусловно, увеличивает их рыночную стоимость и сдерживает модельное обновление.

Одним из способов сокращения производственных издержек и упрощения процедуры продвижения на рынок данного типа теплообменных устройств может быть разработка ме-

тодов расчетного анализа их тепловых и гидродинамических характеристик с использованием образцов теплообменных поверхностей.

Подобные методы позволят значительно сократить весь производственный цикл от проектирования до внедрения.

Основная часть. В Объединенном институте энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси периодически проводятся гидродинамические испытания различных теплообменников пластинчатого типа.

Ниже приведены результаты испытаний одноходового пластинчатого теплообменника, собранного из 45 гофрированных пластин с поверхностью $0,14 \text{ м}^2$ и толщиной пластины $0,6 \text{ мм}$. Общая поверхность теплообмена составляет $6,3 \text{ м}^2$. Теплоноситель в каналах теплообменного аппарата движется по противоточной схеме.

Геометрические характеристики данного теплообменника приведены ниже:

- эквивалентный диаметр – $4,7 \text{ мм}$;
- средняя ширина канала – $2,52 \text{ мм}$;
- эффективная длина канала – 832 мм ;
- диаметр коллектора – 50 мм ;
- расстояние между входным и выходным коллекторами – 882 мм ;
- эффективная ширина канала – $168,3 \text{ мм}$;
- проходное сечение одного канала – 424 мм^2 ;
- число каналов на один ход – 22 шт.

Испытания теплообменника проводились в соответствии с методикой теплогидравлических испытаний теплообменников, прошедшей метро-

логическую экспертизу в РУП «Белорусский государственный институт метрологии» [1]. Технологическая схема испытательного стенда, предназначенного для осуществления теплогидравлических испытаний теплообменного оборудования, и измерительного комплекса приведена на рис. 1.

При проведении испытаний теплообменник подключается к испытательному стенду по горя-

чей и холодной сторонам. Теплоноситель (нагревающая среда) с помощью насосов 1 подается на электронагреватели 2, 3 и далее на вход горячей стороны 4.1 испытываемого теплообменника 4. При этом выполняются измерения температуры T_{11} и давления p_{11} . С выхода горячей стороны 4.2 теплообменника 4 теплоноситель поступает в рабочую емкость 6 и через фильтр 7 вновь на

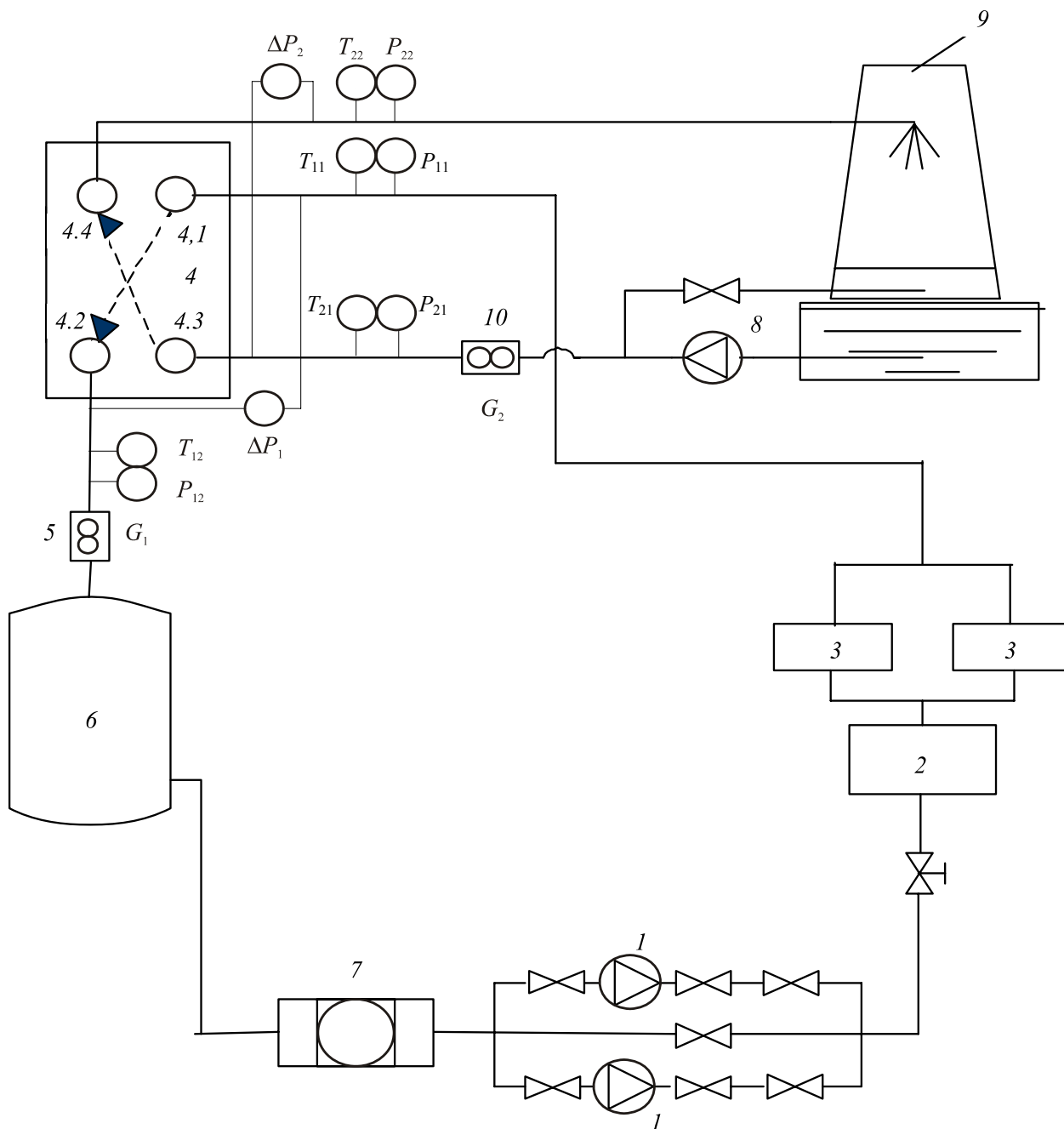


Рис. 1. Технологическая схема испытательного стенда и измерительного комплекса:

1 – насосная группа; 2 – основной прямоканальный нагреватель; 3 – вспомогательные электронагреватели; 4 – испытываемый теплообменник (4.1, 4.2 – вход и выход горячей стороны; 4.3, 4.4 – вход и выход холодной стороны); 5 – расходомерное устройство; 6 – рабочая емкость; 7 – фильтр; 8 – насос градирни; 9 – градирня; 10 – расходомерное устройство; T – средства измерения температуры; p – средства измерения давления; Δp – средства измерения перепада давления

насосную группу 1. При этом выполняются измерения расхода теплоносителя G_1 , температуры теплоносителя T_{12} и давления p_{12} . Перепад давления по горячей стороне Δp_1 измеряется между входом 4.1 и выходом 4.2 горячей стороны испытываемого теплообменника 4.

Одновременно с помощью насоса 8 теплоноситель (нагреваемая среда) подается из градирни 9 на вход холодной стороны 4.3 теплообменника 4. При этом выполняются измерения расхода, температуры и давления – G_2 , T_{21} , P_{21} . С выхода холодной стороны 4.4 теплообменника 4 теплоноситель подается в градирню 9. При этом производятся измерения температуры и давления T_{22} , p_{22} . Перепад давления по холодной стороне Δp_2 измеряется между входом 4.3 и выходом 4.4 холодной стороны испытываемого теплообменника 4.

Экспериментальное определение гидродинамических параметров пластинчатых теплообменников предусматривает измерение значений перепада давления при различных расходах теплоносителя. Графическая интерпретация зависимости перепада давления от расхода $\Delta P = f(G)$ представлена на рис. 2. Поскольку каналы по горячей и холодной сторонам теплообменника имеют идентичную форму, результаты гидродинамических испытаний по обоим сторонам помещены на один график.

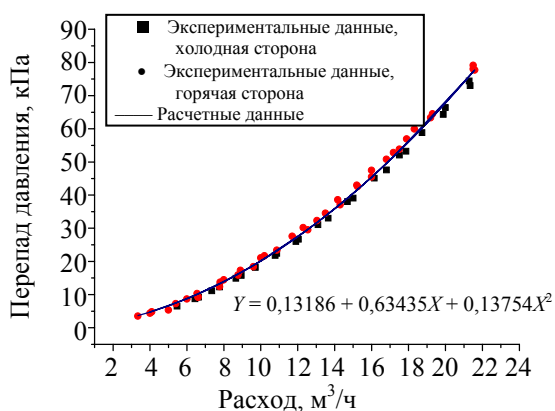


Рис. 2. Зависимость перепада давления от расхода теплоносителя

Из рис. 2 видно, что экспериментальные данные по перепаду давления в теплообменнике хорошо аппроксимируются квадратичной зависимостью

$$\Delta p_{\text{экс}} = A_0 + A_1 G + A_2 G^2. \quad (1)$$

где $\Delta p_{\text{экс}}$ – экспериментальное значение падения давления, кПа; G – расход теплоносителя, м³/ч.

Значения коэффициентов A_0 , A_1 , A_2 данной аппроксимирующей функции определяются методом наименьших квадратов. Из физиче-

ских соображений следует, что при нулевом значении расхода перепад давления также должен быть равен нулю. Небольшие отличия коэффициента A_0 от нулевого значения обусловлены статистической погрешностью, которую можно учесть, если все опытные данные по перепаду давления скорректировать путем алгебраического вычитания из соответствующих режимных измерений постоянного коэффициента A_0 . С учетом этого фактора аппроксимирующая зависимость перепада давления от расхода будет иметь вид

$$\Delta p_p = B_1 G + B_2 G^2$$

или

$$\Delta p / G = B_1 + B_2 G, \quad (2)$$

где G – расход теплоносителя, кг/с; $\Delta p / G$ – гидродинамический параметр.

График зависимости гидродинамического параметра от расхода для данного теплообменника приведен на рис. 3.

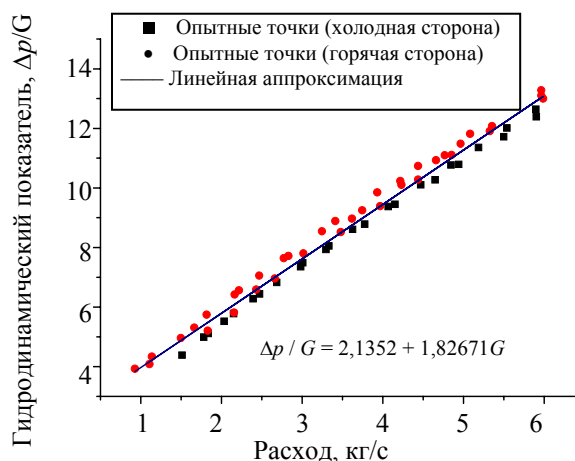


Рис. 3. График зависимости гидродинамического параметра от расхода

Из результатов линейной аппроксимации определяются значения коэффициентов $B_1 = 2,14$ и $B_2 = 1,83$.

При анализе гидродинамических характеристик теплообменника по горячей и холодной сторонам используется эффективный коэффициент гидравлического сопротивления $\xi_{\text{эф}}$.

Введение эффективного коэффициента гидравлического сопротивления вызвано тем, что при экспериментальном измерении значений падения давления результат включает в себя как падение давления, обусловленное конструктивными параметрами теплообменника, так и падение давления за счет сопротивления трения. Таким образом,

значение перепада давления может быть определено как

$$\Delta p = \xi_{\text{эф}} \frac{z l \rho W^2}{d_3^5}, \quad (3)$$

где $\xi_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент гидравлического сопротивления, z – число ходов, l – расстояние между входными и выходными коллекторами, мм; d_3 – эквивалентный диаметр, мм; ρ – плотность теплоносителя, кг/м³; W – скорость теплоносителя, кг/с.

При переходе от скоростей теплоносителя к расходам выражение (3) преобразуется к более удобному для практических расчетов виду

$$\Delta p = K_0 \xi_{\text{эф}} G^2, \quad (4)$$

где $K_0 = \frac{z l}{d_3^5} \frac{1}{2 S_{\text{п}}^2 \rho}$; $S_{\text{п}}$ – живое сечение теплообменника по одному ходу.

Из соотношений (2), (4) следует выражение для определения коэффициента гидравлического сопротивления

$$\xi_{\text{эф}} = \frac{B_2}{K_0} \left(1 + \frac{B_1}{B_2 G} \right). \quad (5)$$

Более удобным является выражение коэффициента гидравлического сопротивления не через расход, а через число Рейнольдса [2]

$$\text{Re} = \frac{W d_3}{\nu} = K_R G, \quad (6)$$

где ν – коэффициент кинетической вязкости [3], м²/с;

$$K_R = \frac{d_3}{\rho S_{\text{п}} \nu}.$$

Используя (5), (6), получим следующее выражение для коэффициента гидравлического сопротивления как функции числа Рейнольдса:

$$\xi_{\text{эф}} = \xi_0 \cdot \left(1 + \frac{K_1}{\text{Re}} \right), \quad (7)$$

где $\xi_0 = \frac{1000 B_2}{K_0}$; $K_1 = \frac{B_1}{B_2} K_R$.

Для исследуемого теплообменника

$$K_R = 480,8; K_0 = 1080,1; \xi_0 = 1,7; K_1 = 562.$$

И соответственно

$$\xi_{\text{эф}} = 1,7 \left(1 + \frac{562}{\text{Re}} \right)$$

Среднее отклонение экспериментальных данных по значениям эффективного коэффициента гидравлического сопротивления от расчетных не превышает 2,05%.

Авторы считают, что данное соотношение может быть с высокой степенью достоверности распространено на большинство пластинчатых теплообменников на основе гофрированных поверхностей теплообмена.

Заключение. 1. Одним из способов сокращения производственных издержек и упрощения процедуры продвижения на рынок модульных пластинчатых теплообменных устройств может быть разработка методов расчетного анализа их тепловых и гидродинамических характеристик с использованием образцов теплообменных поверхностей.

Подобные методы позволят значительно сократить весь производственный цикл от проектирования до внедрения.

2. В рамках данного исследования предложен метод анализа гидродинамических характеристик рассматриваемого типа поверхностей теплообмена на основе типовых соотношений с использованием эффективного коэффициента гидравлического сопротивления в форме

$$\xi_{\text{эф}} = \xi_0 \cdot \left(1 + \frac{K_1}{\text{Re}} \right),$$

учитывающего как реальную конфигурацию данной поверхности (коэффициент формы), так и потери напора за счет сопротивления трения.

Литература

1. Теплогидравлические испытания выпускаемых теплообменников и проведение исследований на предмет соответствия их параметров требованиям ТУ: отчет о НИР / ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси. – Минск, 2002. – № 66.
2. Идельчик, И. Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям / И. Е. Идельчик. – М.: Машиностроение, 1975.
3. Ривкин, С. Л. Теплофизические свойства воды и водяного пара / С. Л. Ривкин, А. А. Александров. – М.: Энергия, 1980.

Поступила 31.03.2010

УДК 502.3:630.20

А. А. Андрижиевский, д-р техн. наук (БГТУ); А. Г. Трифонов, д-р техн. наук (БГТУ);
Э. А. Михалычева, науч. сотрудник (БГТУ); В. В. Радкевич, мл. науч. сотрудник
(ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси)

МОДЕЛИРОВАНИЕ МИГРАЦИИ ТЕПЛОВЫХ И АЭРОЗОЛЬНЫХ ВЫБРОСОВ В ИНФРАСТРУКТУРЕ АТОМНОЙ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ И НА ПРИЛЕГАЮЩИХ ТЕРРИТОРИЯХ

В статье приводятся результаты применения многомерного компьютерного моделирования для анализа миграции тепловых и аэрозольных выбросов атомной электростанции. Рассматривается нижний приземный ярус воздушных масс, ответственный за выброс и локализацию атмосферного загрязнения. Полученные данные предполагается в дальнейшем использовать для расчета дозовых нагрузок и оценки риска.

The results of application of multidimensional computer modeling for the analysis of migration of thermal and aerosol emissions at the Nuclear Power Plant are resulted. It is considered the bottom layer of air mass responsible for emission and localization of atmospheric pollution. It is supposed further the obtained data to use for radiation dose calculation and risk estimation.

Введение. В настоящее время достаточно остро стоят вопросы атомной энергетики. Развитие данной отрасли экономики в первую очередь определяется успешной реализацией проблем безопасности и экономической эффективности АЭС. В связи с этим возникла задача ограничения загрязняющих выбросов в воздушный и водный бассейны, а также более полного использования их естественной рассеивающей способности.

Анализ проблемы. Выделяют такие основные виды воздействия от АЭС, как радиационное, тепловое и химическое.

В процессе эксплуатации АЭС возможно образование различных примесных веществ.

Воздействие выбросов может рассматриваться в двух аспектах:

– локальное воздействие – для того или иного участка земли за тот или иной промежуток времени;

– глобальное воздействие – общее воздействие в целом с учетом нарастающих темпов во времени.

Локальное воздействие выбросов в атмосферу применительно к типовым параметрам АЭС (мощность выбросов, высота вентиляционных труб) оценивается в округе диаметром участка 20–50 км на краткосрочных промежутках времени и даже при разовых поступлениях загрязнений.

Глобальное воздействие выбросов оценивается в масштабе крупных регионов, отдельных стран и планеты в целом на длительных исторических периодах.

Особенности этих воздействий зависят от того, в какую именно сферу поступают вредные выбросы и как они взаимодействуют друг с другом.

Газообразные отходы выделяются при дегазации различных протечек теплоносителя, в бассейнах выдержки отработанного топлива, при дегазации растворов в баках выдержки. Отводи-

мые из контура и технологического оборудования газы состоят обычно из азота и водорода, содержат примеси водяного пара и газообразные продукты деления – радионуклиды Kr, Xe, Ar.

Могут также образовываться радиоактивные отходы в форме аэрозолей – микрокапли жидких радиоактивных сред и уносимые газовой потоком твердые микрочастицы.

Аэрозоли могут появляться в результате протечек теплоносителя.

Радиоактивные аэрозоли и изотопы радиоактивного йода, которые чаще всего возникают при истечении теплоносителя, удаляются из помещений вентиляционными системами.

В случае ввода станции в эксплуатацию ожидается дополнительное ежегодное поступление в атмосферу радиоактивных выбросов (в расчете на один год непрерывной работы на номинальной мощности одного энергоблока) в количестве более 50 ТБк (таблица) [1].

Нормализованные выбросы в атмосферу от работы одного блока ВВЭР-1000

Виды радиоактивных выбросов	Суммарная активность, ТБк/(ГВт·год)
1. Радиоактивные благородные газы	48
2. Тритий	2,8
3. Долгоживущие радионуклиды	1
4. Углерод-14	0,2
5. Йод-131	1,2
<i>Всего</i>	53,2

Моделирование аэрозольной дисперсии. Перенос радиоактивных веществ в атмосфере и осаждение их на поверхности земли представляет собой достаточно сложную и многогранную задачу. Распространение радиоактивного облака подвержено влиянию различных факторов, таких как климатические, орографические и т. д.

Одной из характеристик состояния климатической системы является общая циркуляция атмосферы, которая оказывает большое влияние на формирование климатического режима отдельных регионов. К основным объектам общей циркуляции атмосферы относятся области пониженного (циклоны) и повышенного (антициклоны) давления.

Атмосферные процессы являются основным фактором, определяющим рассеивающую способность атмосферы (РСА) над любым пунктом территории. Состоянием циркуляции обусловлены аэроклиматические параметры и характеристики пункта, в том числе: повторяемость, мощность и интенсивность температурных инверсий (приземных, когда повышение температуры непосредственно начинается с поверхности земли, и приподнятых – повышение температуры начинается с некоторой высоты от поверхности), направление и скорость ветра на высотах, которые необходимы для расчета РСА.

Ветровой режим является главным фактором, определяющим рассеивание примесей. С ветром связан горизонтальный перенос загрязняющих веществ, удаление их от источника выбросов и вынос за пределы 30-километровой зоны.

Неблагоприятные для рассеивания примесей и самоочищения атмосферы условия формируются при слабых ветрах со скоростью до 2 м/с и штилях.

Одной из основных климатических характеристик, отражающих особенности термического режима района, является средняя месячная температура воздуха. Годовой ход ее зависит от радиационных условий и сезонных изменений циркуляции атмосферы и характеризуется небольшими колебаниями от месяца к месяцу зимой и летом и резкими – в переходные сезоны (весной и осенью).

Влажность воздуха определяется содержанием в воздухе водяных паров. От влажности воздуха зависят природные процессы – интен-

сивность испарения с поверхности водоемов и почвы, транспирация влаги растениями, возникновение заморозков, образование туманов.

Влажность воздуха характеризуется следующими показателями: парциальным давлением водяного пара, относительной влажностью, дефицитом насыщения.

Годовой ход относительной влажности воздуха характеризуется наибольшими значениями в холодный период года и наименьшими – в теплый, тогда как годовой ход парциального давления и дефицита насыщения повторяет годовой ход температуры воздуха, то есть наибольшие значения этих показателей наблюдаются в наиболее жаркие летние месяцы, а наименьшие – в зимние месяцы.

В настоящее время для анализа состояния приземного слоя преимущественно используются методики расчета на основе гауссовых моделей рассеивания примеси. Они содержат рекомендации для определения дисперсий по входным метеорологическим параметрам. Однако проведение детальных компьютерных расчетов сталкивается с рядом ограничений по использованию гауссовых моделей рассеивания [2]:

- в гауссовых моделях примесь распространяется только по прямой, а скорость ветра при этом равна константе;
- гауссовы модели «ломаются» при низкой скорости ветра. Для достижения устойчивого счета скорость ветра в моделях должна быть более 0,5–1,0 м/с;
- рассматриваются только прямые траектории, т. е. не учитывается их кривизна;
- пространственно условия должны быть однородными;
- достоверность расчета достигается только в достаточно «малой» расчетной области;
- существуют трудности по внесению начальных граничных условий на основе предыдущих расчетов. Нет «памяти» о предыдущих расчетах.

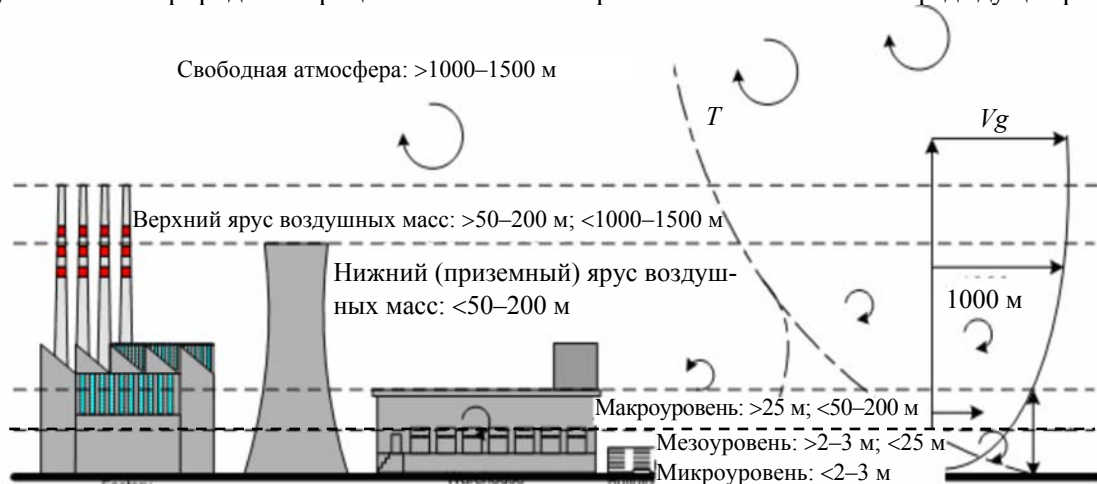


Рис. 1. Структура приземного слоя атмосферы для городских территорий

Основная система уравнений комплексной модели имеет вид [3]:

– уравнение сохранения количества движения:

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} + g\beta \vartheta \delta_{i3} + \\ + \frac{\partial (v \frac{\partial U_i}{\partial x_j} - U_j' U_i')}{\partial x_j} + J_i;$$

– уравнение сохранения массы:

$$\frac{\partial U_j}{\partial x_j} = 0;$$

– уравнение сохранения энергии:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U_j \frac{\partial T}{\partial x_j} = \frac{L\Phi}{C_p} + \frac{\partial (\lambda \frac{\partial U_i}{\partial x_j} - U_j' T_j')}{\partial x_j} + J_T;$$

– уравнение переноса радионуклидов:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + U_j \frac{\partial C_k}{\partial x_j} - W_{gk} \frac{\partial C_k}{\partial x_3} = \\ = \frac{\partial (D \frac{\partial C_k}{\partial x_j} - U_j' C_k)}{\partial x_j} - \lambda_k C_k + J_{Ck}.$$

Практически во всех промышленно развитых странах осуществляется управление состоянием окружающей среды в смысле ограничения выбросов вредных веществ, в том числе и в атмосферу. Для эффективного управления необходим специальный контроль качества воздуха, который включает ряд ограничений на допустимый объем выбросов, исходя из текущего состава атмосферы. В свою очередь состав воздуха определяется путем непрерывных и периодических измерений в локальных пунктах, а также на мобильных станциях, т. е. путем мониторинга. Даже очень хорошо организованная сеть станций наблюдения не может обеспечить достоверную информацию о качестве воздуха во всем физическом объеме в данном регионе. Необходимо иметь подходящую модель, чтобы распространить данные наблюдения на области, в которых отсутствуют станции мониторинга. Таким образом, возникает проблема математического моделирования качества атмосферного воздуха, тесно связанная с решением задачи о диффузии примесей в атмосфере при заданной величине эмиссии.

Основная задача, которая возникает в связи с моделированием качества воздуха вблизи АЭС, – это расчет турбулентного течения загрязняющих веществ. В данной работе в качестве расчетной модели турбулентного пограничного слоя в приземном слое атмосферы используется модифицированная «к – ε» модель, в которой приняты во

внимание силы плавучести, что важно при моделировании стратифицированных течений.

Поскольку в рамках развиваемой теории турбулентности удастся правильно описать влияние стратификации на средние параметры турбулентного пограничного слоя, полученные результаты используют для моделирования турбулентного переноса примесей в приземном слое атмосферы.

В настоящее время существует достаточно большое количество программных комплексов с возможностью проведения многомерного компьютерного моделирования. Однако каждый конкретный случай применения программных комплексов требует специфических мер по достижению адекватных результатов моделирования при существующих вычислительных средствах. При этом основное внимание уделяется замыкающим соотношениям и получению «устойчивых» расчетов.

Модели рассеивания в атмосфере представляют собой компьютерные программы, которые используют математические алгоритмы для моделирования поведения загрязняющих веществ в атмосфере [2].

Эти модели требуют входные данные, которые включают:

1) метеорологические условия, такие как скорость и направление ветра, атмосферная турбулентность, температура воздуха;

2) параметры выбросов, такие как месторасположение источника и его высота, диаметр вентиляционной трубы и скорость выхода, температура и скорость потока;

3) расположение и высота препятствий (например, зданий и других структур) на пути потока.

Наиболее распространены следующие модели [3]:

- 1) AERMOD;
- 2) НОСТРАДАМУС;
- 3) ЭКОЛОГ;
- 4) COMSOL.

В данной работе использовался программный комплекс COMSOL.

Результаты применения модели описания радионуклидных дисперсий. Была принята следующая схема моделирования:

1. Прорисовка расчетной области.
2. Формирование расчетной решетки на основе метода конечных элементов.
3. Связь уравнений сохранения и граничных условий с геометрическими параметрами расчетной области.

4. Расчет гидродинамических параметров.

Пример схемы расчетной области и расчетной решетки приведены на рис. 2, 3. На рис. 2 представлена площадка АЭС:

- 1 – градирни;
- 2 – реакторы;
- 3 – вентиляционные трубы;
- 4 – лес (представляется в виде пористой среды);
- 5 – вспомогательные здания;
- 6 – трансформаторная площадка.

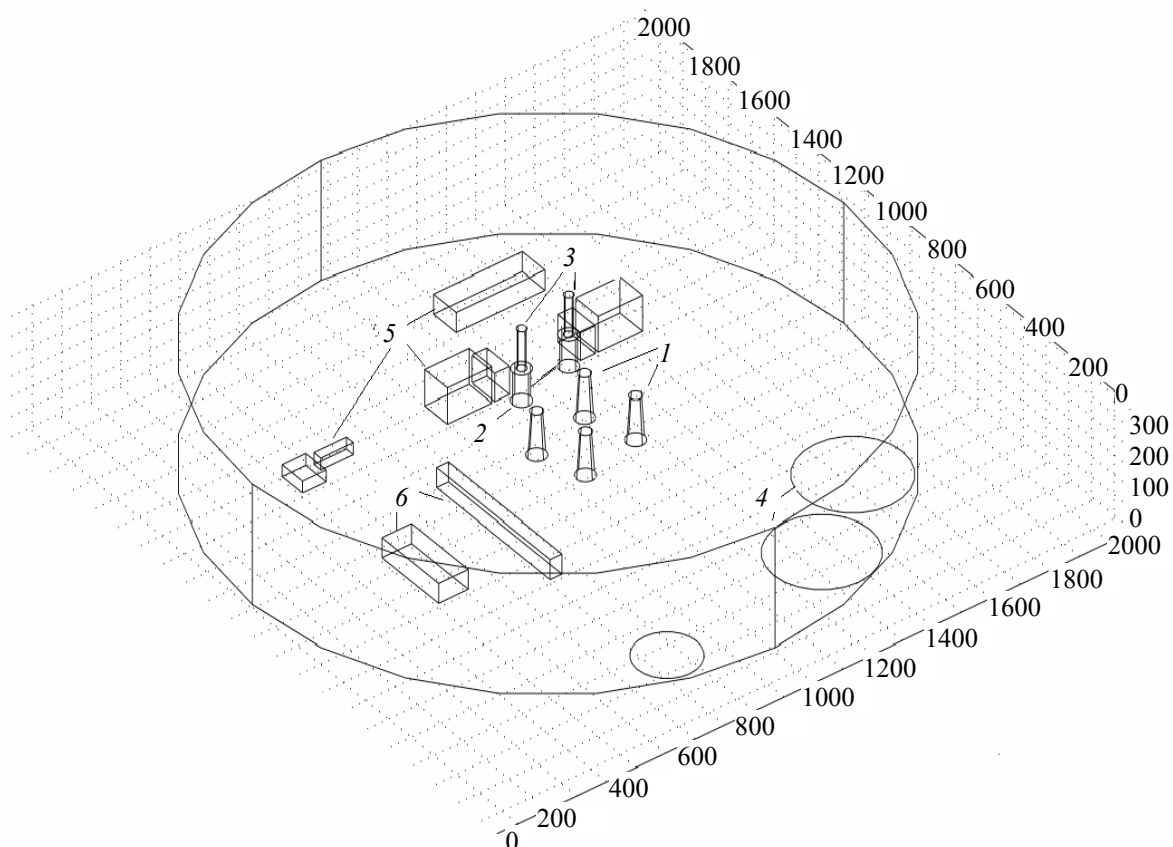


Рис. 2. Пример схемы расчетной области (площадка АЭС)

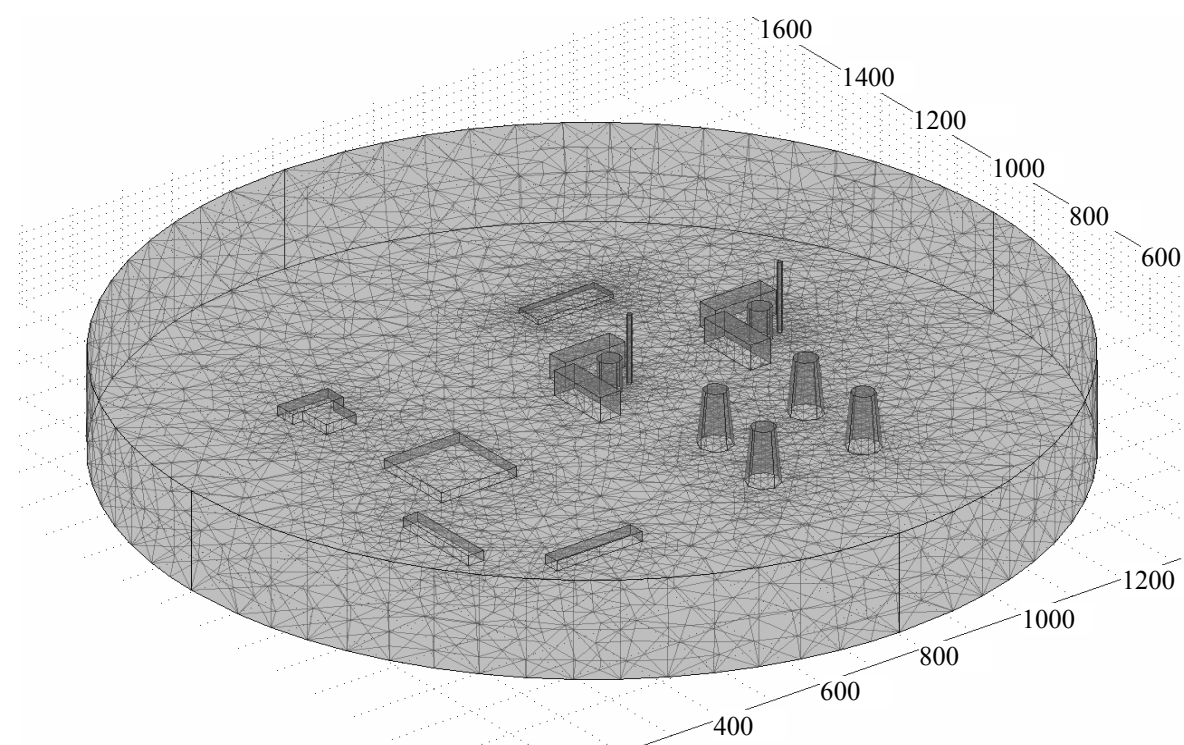


Рис. 3. Пример схемы расчетной решетки с прорисовкой элементов инфраструктуры АЭС

Плотность узлов расчетной сетки увеличивалась с приближением к объектам инфраструктуры. Размеры расчетных ячеек могут быть использованы для оценки точности моделирования. При этом предельно мини-

мальные размеры ячеек должны соответствовать с возможностями вычислительной техники.

Результаты модельных расчетов по данной схеме представлены на рис. 4, 5.

Как следует из данных рисунков, основная масса аэрозольных выбросов АЭС осажается на территории размещения и, соответственно, инфраструктуре АЭС. Это в

свою очередь приводит к необходимости анализа дозовых нагрузок и оценки риска здоровью персонала АЭС и населения на прилегающих территориях.

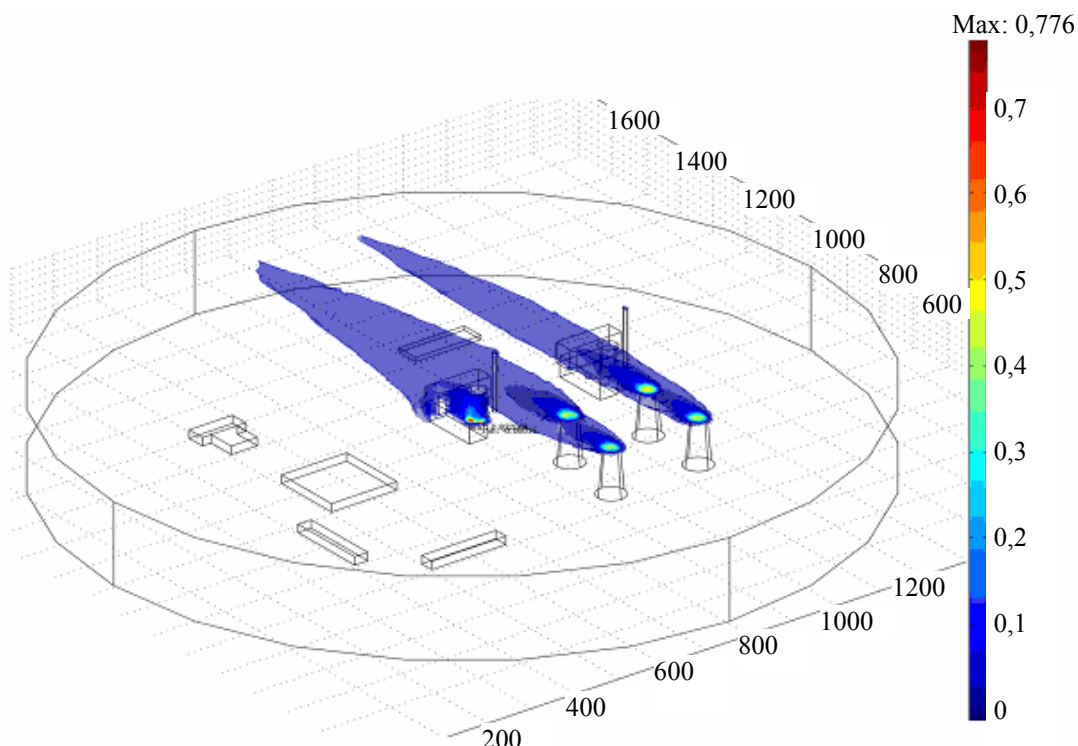


Рис. 4. Результаты расчета дисперсии канцерогенных веществ при нормальных условиях эксплуатации АЭС с углом направления ветра 90°

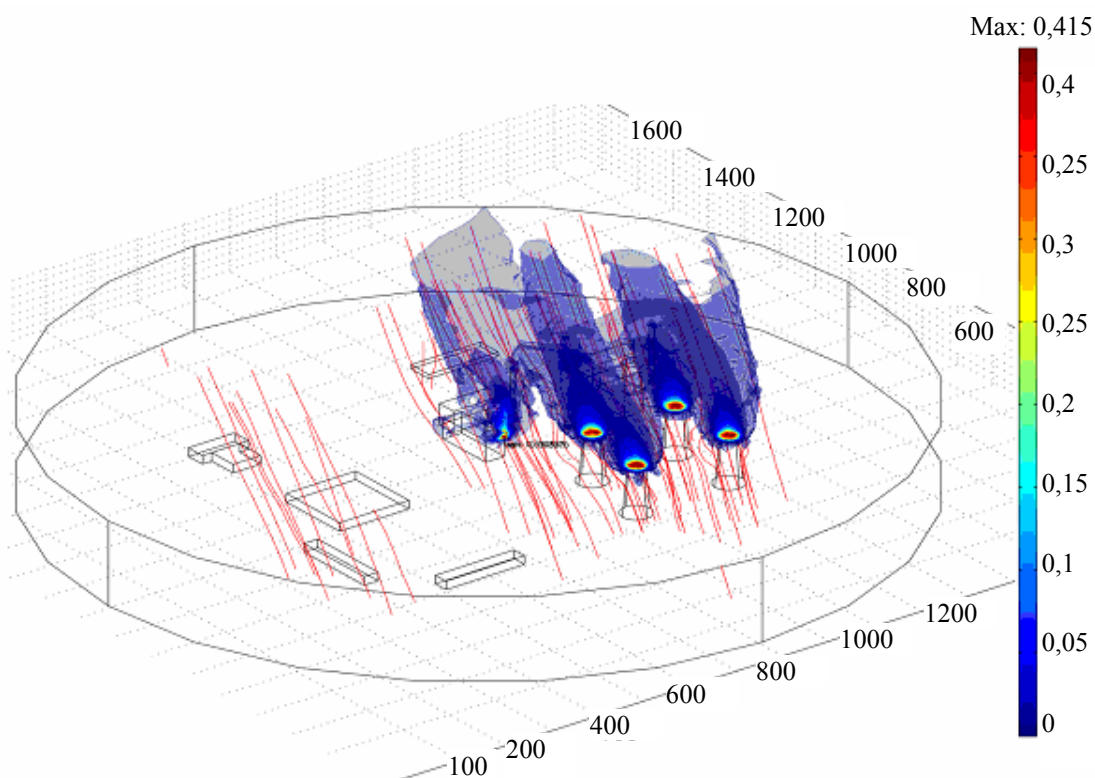


Рис. 5. Результаты расчета дисперсии канцерогенных веществ при аварийных ситуациях в работе АЭС с углом направления ветра 60°

Заключение. 1. В работе представлена модель миграции тепловых и аэрозольных выбросов АЭС на территории площадки и прилегающих территориях.

2. Разработанные программные модули можно использовать для оценки тепломассообменных процессов и распространения радиоактивности на территории площадки.

3. Метод компьютерного моделирования позволяет учесть географические и климатические особенности выбранной площадки, что заложит базу для последующего уточнения регламентов эксплуатации энергетического объекта.

4. Предлагаемая модель предназначена для программно-информационного обеспечения анализа экологической обстановки в окрестности АЭС в штатных и нештатных режимах ее работы.

5. Полученные данные предполагается в дальнейшем использовать для расчета дозовых нагрузок и оценки риска здоровью пер-

сона АЭС и населения на прилегающих территориях, а также анализа возможных климатических изменений в районе размещения АЭС.

Литература

1. Стерман, Л. С. Тепловые и атомные электрические станции: учеб. для ВУЗов / Л. С. Стерман, В. М. Ладыгин, С. Г. Тишин. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – С. 79–85.

2. Иванова, Л. А. Использование модели атмосферного пограничного слоя для расчета ветровых характеристик и оценки ветровых ресурсов / Л. А. Иванова, Е. Д. Надежина, А. В. Стеризат // Метеорология и гидрология. – 1997. – № 6. – С. 75–78.

3. Методы математического моделирования распространения радиоактивных выбросов АЭС. – Минск: ИЯЭ АН БССР, 1990. – С. 20.

Поступила 31.03.2010

УДК 621.928.37+621.928.93

Д. И. Мисюля, аспирант (БГТУ); В. В. Кузьмин, доцент (БГТУ); В. А. Марков, профессор (БГТУ)

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ РАСКРУЧИВАЮЩЕГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ ЦИКЛОНОВ

В статье представлена новая конструкция раскручивающего устройства, основным элементом которого являются изогнутые по направлению вращения газового потока полые лопасти для выпрямления отмеченного потока и, как результат, снижения гидравлического сопротивления циклонных аппаратов. Исследовано влияние числа и длины лопастей раскручивателя, а также удлинения выхлопной трубы на потери давления в циклоне. Применение раскручивающего устройства с рециркуляцией и удлинение наружной части выхлопной трубы позволяет снизить гидравлическое сопротивление циклонов ЦН-15 на 13–15%. Также приведены данные о степени снижения гидравлического сопротивления циклона при различном числе и высоте лопастей. Данное раскручивающее устройство может использоваться в гидроциклонах, батарейных циклонах, вихревых пылеуловителях и других аппаратах, в которых выходящий поток закручен.

In article the new design of the untwisting device which basic element are blades bent in a direction of the rotations of a gas stream for straightening of a stream and decrease in hydraulic resistance of cyclonic devices is presented. Influence of quantity and length of curved blades of the untwisting device, and also lengthening of an exhaust pipe on hydraulic resistance of a cyclone apparatus is investigated. Application of the given untwisting device with the extended exhaust pipe allows to lower power inputs at carrying out of processes of clearing of gases to as much as 13–15%. Data on efficiency of decrease in cyclone pressure drop with different heights and numbers of straightening vanes are also reported. It also can be used in hydrocyclones, multicyclones, vortical dedusters and other devices, in which effluent stream is twirled.

Введение. Циклонные аппараты, благодаря дешевизне, простоте устройства и обслуживания, сравнительно небольшому сопротивлению и высокой производительности, являются самым распространенным типом пылеуловителей. Наиболее широкое применение получили цилиндрические циклоны конструкции НИИОГАЗа, среди которых, в свою очередь, чаще всего используются циклоны типа ЦН-15. Гидравлическое сопротивление циклонов обычно составляет существенную часть общих потерь давления в сетях систем очистки газов [1]. Поэтому оценка сопротивления циклонных аппаратов и изыскание путей его снижения представляют большой практический интерес.

Сопротивление циклонов зависит от потерь кинетической энергии вращательного движения в выхлопной трубе. Чтобы снизить коэффициент сопротивления, применяют раскручивающие устройства, позволяющие преобразовать эту энергию в статическое давление.

В ряде исследований [2–4] показано, что гидравлические потери в циклоне можно снизить с помощью раскручивающих устройств, устанавливаемых внутри или на выходе из циклона, без изменения степени очистки.

Существуют также и другие способы снижения сопротивления циклонов [5–7].

С учетом возрастающей значимости проблемы энергосбережения и постоянного повышения стоимости энергии нами предложена новая конструкция раскручивающего устройства для снижения энергозатрат при очистке газа в циклонах.

Основная часть. Для правильного и полного учета общего сопротивления циклона потери дав-

ления определяли следующим образом [8]: циклон устанавливался на нагнетательной линии вентиляторной установки, а газовый поток из выхлопной трубы выпускался в атмосферу. При этом определялась разность между полным давлением на входе в циклон и на выходе из него (в атмосферу).

Схема экспериментальной установки для исследования влияния раскручивающего устройства на гидравлическое сопротивление циклона представлена на рис. 1.

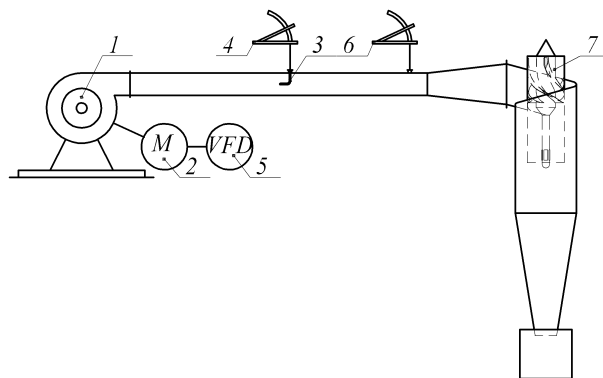


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:
1 – вентилятор; 2 – электродвигатель; 3 – трубка Пито; 4, 6 – микроманометры; 5 – регулятор частоты; 7 – раскручивающее устройство

Для транспортировки воздуха через установку использовался радиальный вентилятор 1, приводимый в движение электродвигателем 2. Расход воздуха измерялся с помощью трубки Пито 3 и соединенного с ней микроманометра 4.

Регулирование расхода воздуха осуществлялось путем изменения числа оборотов рабочего колеса вентилятора при помощи регулятора частоты 5.

Исследования гидравлического сопротивления проводили на незапыленном атмосферном воздухе на циклоне ЦН-15, изготовленном из оргстекла, с внутренним диаметром 0,24 м, с регламентированной длиной выхлопной трубы [9] и выхлопной трубой, удлинненной с наружной стороны на величину, равную диаметру циклона (0,24 м). Условная скорость газа изменялась в пределах от 2,5 до 4,0 м/с.

Объектом исследований являлось раскручивающее устройство, конструкция, место установки и 3D-модель которого представлены на рис. 2.

Раскручивающее устройство, расположенное в выхлопной трубе циклона, состоит из центральной цилиндрической части 1, лопастей 2, рециркуляционной трубы 3 и завихрителя 4. Пустотелые лопасти 2, расположенные между внутренней поверхностью выхлопной трубы и центральной частью 1, снабжены щелевыми отверстиями 5, которые сообщаются с рециркуляционной трубой 3.

Принцип работы раскручивающего устройства следующий. Запыленный газовый поток поступает через входной патрубок циклона в его корпус и закручивается. Возникающее поле центробежных сил отбрасывает частицы к стенкам корпуса, и они перемещаются в его нижнюю часть. Очищенный газ постепенно переходит во

внутренний вихревой поток и поступает в выхлопную трубу, в которой расположено раскручивающее устройство. На лопастях 2 происходит плавное равномерное выпрямление газового потока. Частицы, захваченные этим восходящим вихревым потоком и движущиеся вдоль внутренней поверхности выхлопной трубы, попадают в щелевые отверстия 5, затем в рециркуляционную трубу 3 и по ней возвращаются в основную сепарационную зону циклона на дополнительное улавливание. Для интенсификации этого процесса на выходе из рециркуляционной трубы 3 установлен завихритель 4, направление закрутки потока в котором соответствует направлению крутки в циклоне.

При установке раскручивающего устройства таким образом, что верхний край его лопастей расположен на одном уровне с верхней кромкой выхлопной трубы, как показано на рис. 2, а, ее удлинение (рис. 2, б) способствует равномерному распределению потока на все сечение выхлопной трубы.

Опыты также подтвердили наличие описанной выше циркуляции части газа с неуловленными частицами от внутренней поверхности выхлопной трубы через полости лопастей и рециркуляционную трубу обратно в центральную зону циклона.

Влияние раскручивающего устройства на сопротивление циклона оценивали с помощью параметра ϵ , %, определяемого по формуле

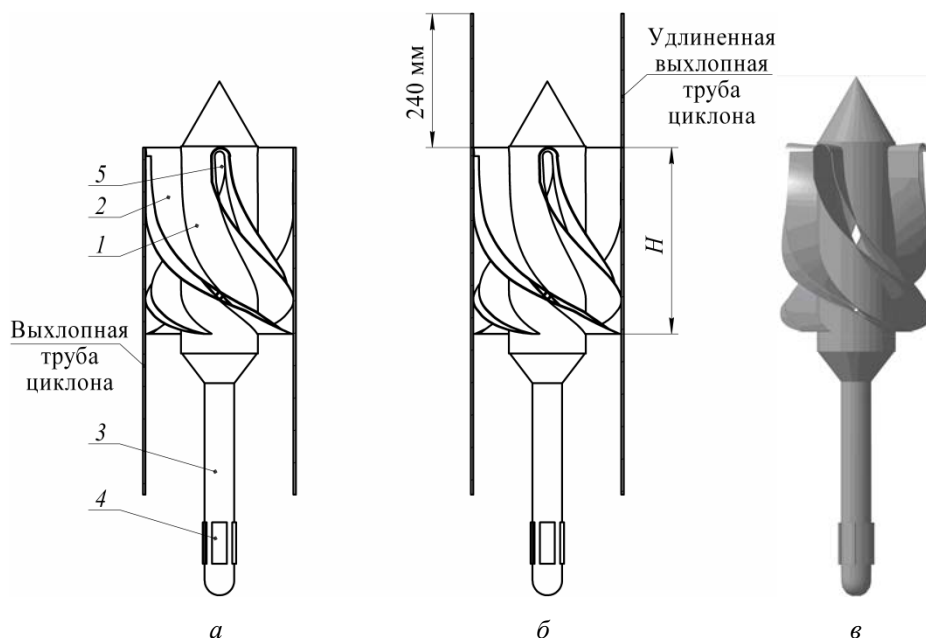


Рис. 2. Конструкция и место установки раскручивающего устройства:
 а – в регламентированной выхлопной трубе [9]; б – в удлинненной выхлопной трубе;
 в – 3D-модель раскручивающего устройства:
 1 – центральная часть; 2 – лопасти; 3 – рециркуляционная труба; 4 – завихритель;
 5 – щелевые отверстия; H – высота лопастей раскручивающего устройства, см

$$\varepsilon = 100(1 - \Delta p_p / \Delta p),$$

где Δp_p , Δp – гидравлическое сопротивление циклона с раскручивающим устройством и без него соответственно.

Зависимость параметра ε , %, от скорости газа w , м/с, в циклоне при различной высоте лопастей H показана на рис. 3, а от числа лопастей N при условной скорости газа $w = 3,5$ м/с приведена на рис. 4.

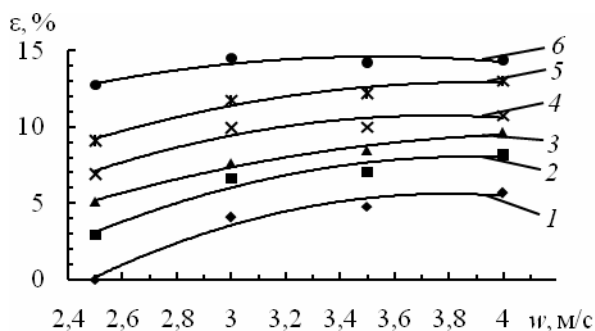


Рис. 3. Влияние четырехлопастного ($N = 4$) раскручивающего устройства с различной высотой лопастей H , см, и удлинения наружной части выхлопной трубы на ε , %:

1 – $H = 6$; 2 – 12; 3 – 6, циклон с удлиненной выхлопной трубой; 4 – 18; 5 – 12, с удлиненной выхлопной трубой; 6 – 18, с удлиненной выхлопной трубой

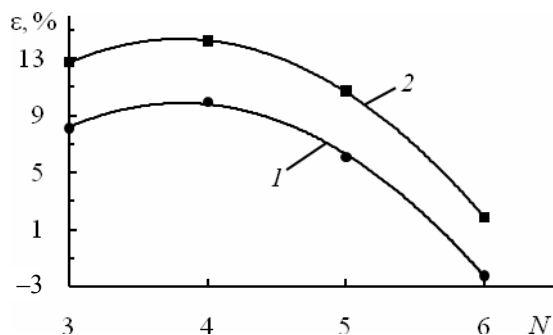


Рис. 4. Влияние числа лопастей N раскручивающего устройства на ε , %:

1 – с регламентированной выхлопной трубой [9]; 2 – с удлиненной выхлопной трубой

С увеличением высоты лопастей раскручивающего устройства сопротивление циклона уменьшается, что можно объяснить более полным раскручиванием выходящего газового потока.

Полученные зависимости показывают, что наибольшее снижение сопротивления циклона достигается с помощью четырехлопастного раскручивателя, высота лопастей которого 18 см, позволяющего восстановить до 15% затрачиваемой энергии.

Применение удлиненной выхлопной трубы (стабилизационного участка) при установке раскручивающего устройства также положительно

влияет на снижение гидравлического сопротивления циклона. Газовый поток выходит из раскручивателя в виде струй, количество которых равно числу лопастей. Благодаря стабилизационному участку поток заполняет все сечение выхлопной трубы, что и снижает сопротивление циклона.

Влияние числа лопастей раскручивающего устройства на потери давления в циклоне можно охарактеризовать следующим образом. С ростом числа лопастей уменьшается проходное сечение между ними, что увеличивает гидравлическое сопротивление проходу газового потока. Однако при уменьшении числа лопастей снижается эффективность выпрямления потока вследствие менее плавного изменения направления движения газа. С практической точки зрения более предпочтительным является применение раскручивающего устройства с меньшим числом лопастей, поскольку сужение проходного сечения в данном случае будет происходить медленнее вследствие меньшей поверхности для отложения пыли.

Раскручивающее устройство с тонкими лопастями (без рециркуляции) представлено на рис. 5.

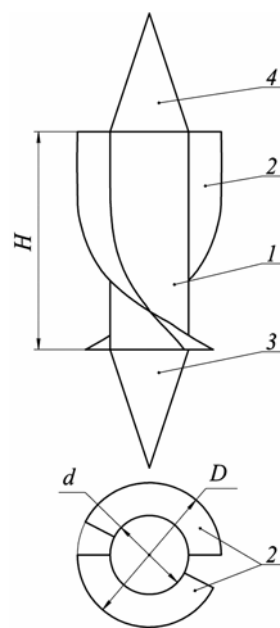


Рис. 5. Раскручивающее устройство с тонкими лопастями (без рециркуляции):

1 – центральная цилиндрическая часть (сердечник); 2 – лопасти; 3, 4 – нижний и верхний конические обтекатели соответственно; d – диаметр сердечника, см; D – внутренний диаметр выхлопной трубы, см; H – высота лопастей, см

Профиль лопастей (рис. 6), имеющих высоту H , см, соответствует дуге окружности радиусом R с углом входа 30° , определяемым аэродинамикой газового потока в выхлопной трубе циклона [10], и углом выхода 90° , соответствующим прямолинейному движению газа.

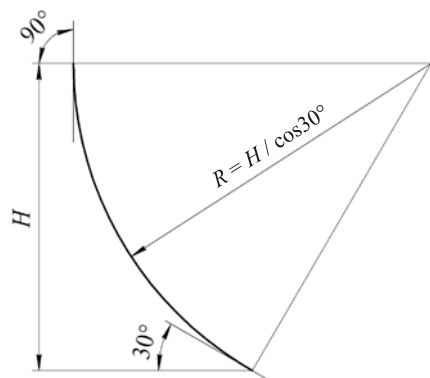


Рис. 6. Профиль лопастей раскручивающего устройства с тонкими лопастями

Наибольшее снижение сопротивления циклонов ЦН-15 достигается с помощью двух- или трехлопастного раскручивателя без рециркуляции с высотой лопастей $H = (1,27-1,48)D$. Немного меньшего эффекта можно добиться с помощью однолопастного раскручивающего устройства, однако высота лопасти при этом, как и высота цилиндрической части, увеличивается на 70%, что приводит к существенному увеличению его габаритов и затрат материала на изготовление. Поэтому, на наш взгляд, оптимальной является конструкция двухлопастного раскручивающего устройства с высотой лопастей $H = 1,27D$.

Влияние скорости газа в циклоне с раскручивающим устройством без рециркуляции на ε , %, представлено на рис. 7.

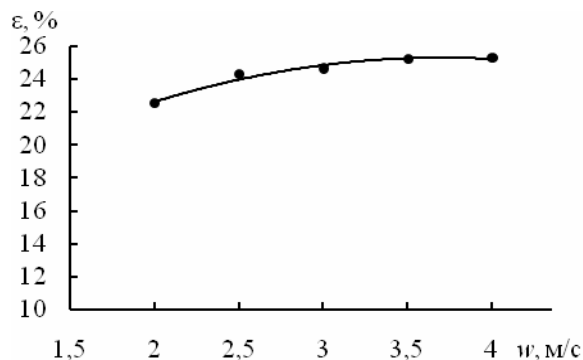


Рис. 7. Влияние скорости газа w , м/с, на ε , %

С увеличением скорости газа в циклоне эффективность работы устройства возрастает, т. е. чем сильнее закручен поток, тем больший эффект дает раскручиватель.

Заключение. Применение раскручивающего устройства с рециркуляцией и удлинение наружной части выхлопной трубы позволяют снизить гидравлическое сопротивление циклонов ЦН-15 на 13–15%. С помощью раскручивающего устройства с тонкими лопастями можно восстановить 22–25% теряемой энергии.

В дальнейшем предполагается определение влияния геометрических характеристик и места расположения раскручивающего устройства на эффективность работы циклона.

Литература

1. Коузов, П. А. Коэффициенты гидравлического сопротивления сухих циклонов / П. А. Коузов // Научные труды институтов охраны труда ВЦСПС: сборник. – 1969. – Вып. 58. – С. 3–12.
2. Идельчик, И. Е. Гидравлическое сопротивление циклонов НИИОГАЗ / И. Е. Идельчик, А. Д. Мальгин // Промышленная энергетика. – 1969. – № 8. – С. 45–48.
3. Кирпичев, Е. Ф. Усовершенствование одинокных и батарейных циклонов и создание золоуловителей с прямоточными циклонными элементами / Е. Ф. Кирпичев // Очистка дымовых газов электростанций от золы: сборник. – БТИ ОРГРЭС, 1962. – С. 100–111.
4. Циклонные сепараторы для очистки воздуха от пыли / А. А. Первов [и др.] // Сборник докладов научно-технической конференции по промышленной очистке газов / Семибратовский филиал НИИОГАЗа, Ярослав. ЦБТИ и НТО нефтегазовой промышленности. – Ярославль, 1969. – С. 44–52.
5. Ludewig, H. Modellversuche am Zyklon über den Einfluß der Tauchrohrtiefe auf Abscheidegrad und Druckverlust / H. Ludewig // Maschinenbautechnik. – 1958. – Bd. 7, № 8. – S. 416–421.
6. Griffiths, A. J. The Use of Centre Bodies and De-swirl Vanes in the Exhaust of Cyclone Dust Separators / A. J. Griffiths, P. Yazdabadi, N. Syred // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. – 1996. – Vol. 210. – P. 193–203.
7. Wang, L. Z. Reducing Pressure Drop in Cyclones by a Stick / L. Z. Wang, L. Ye // Aerosol Science and Technology. – 1999. – Vol. 31, № 2–3. – P. 187–193.
8. Идельчик, И. Е. Гидравлическое сопротивление циклонов, его определение, величина и пути снижения / И. Е. Идельчик // Механическая очистка промышленных газов / НИИОГАЗ; под ред. Б. Ф. Подошевникова. – М.: Машиностроение, 1974. – С. 135–159.
9. Циклоны НИИОГАЗ. Руководящие указания по проектированию, изготовлению, монтажу и эксплуатации. – Ярославль, 1970. – 95 с.
10. Первов, А. А. Аэродинамические исследования циклонов НИИОГАЗа с устройствами для снижения гидравлического сопротивления / А. А. Первов // Механическая очистка промышленных газов / НИИОГАЗ; под ред. Б. Ф. Подошевникова. – М.: Машиностроение, 1974. – С. 160–170.

Поступила 31.03.2010

УДК 628.58

А. Г. Трифонов, д-р техн. наук (БГТУ); Ю. Е. Крюк, канд. биол. наук
(ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси)

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДОЗ ОБЛУЧЕНИЯ РАБОТНИКОВ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ И ДРУГИХ РАДИАЦИОННЫХ ОБЪЕКТОВ

В статье проанализированы современные международные подходы к установлению пределов доз облучения персонала. Показано, что существующая сегодня мировая тенденция ужесточения допустимых дозовых пределов для работников связана не с насущной необходимостью снижения негативных последствий облучения, а с техническими, экономическими, социальными аспектами и возможностями каждой отдельной страны. Проведенный сравнительный анализ показал, что наименее облученной категорией персонала являются работники современных АЭС с реакторами типа ВВЭР-1000.

The analysis of the modern international tendencies in radiation dose limits was done. It's shown that the new restriction of dose limits doesn't connect with negative consequences of radiation exposure and depends on technical, economical and social conditions. The workers dose exposure was researched for different types of NPP and non-nuclear industrial projects. Comparatives analysis has shown the radiation safety level for workers of modern NPP is high then for other professionals.

Введение. При современном уровне знаний деятельность человека, связанная с источниками ионизирующего излучения (ИИИ), является одной из наиболее перспективных в плане ее дальнейшего практического использования для удовлетворения потребностей населения. Роль ионизирующего излучения в качестве источника энергии будет только возрастать по мере истощения запасов органического топлива. Постоянно растущий спрос на энергию в этих условиях вынуждает многие страны пересматривать национальные энергостратегии и делать ставку на ядерную энергетику. Жесткие квоты на выброс парниковых газов в атмосферу, рост цены на традиционные энергоносители только укрепляют основу для возрождения атомной энергетики во всем мире. В настоящее время во многих странах разработаны и реализуются проекты строительства атомных электростанций. Наряду с Россией новые энергоблоки активно строятся в Китае, Индии, США, Канаде, Японии, Иране, Финляндии и других странах. О своих намерениях развивать атомную энергетику заявили еще ряд стран, таких как Польша, Вьетнам, Турция, Марокко. В том числе и Республика Беларусь находится на пороге строительства новой атомной электростанции, несмотря на то что почти 25 лет этот процесс был заморожен.

Атомная энергетика должна удовлетворять запросы общества, соответствовать конкретным показателям безопасности, т. е. действующие станции должны постоянно подтверждать достигнутые уровни безопасности, а будущие – их непрерывно совершенствовать. Соответствие доз облучения работников установленным требованиям и рекомендациям по безопасности в отношении защиты от профессионального облучения вне зависимости от сферы деятельности является важнейшим компонентом, свидетель-

ствующим о достигнутых уровнях радиационной безопасности. Анализ величин профессионального облучения работников АЭС в сравнении с дозами облучения работников других организаций, использующих ИИИ, дает возможность соотнести достигнутые величины в атомной энергетике с дозами облучения в неядерной сфере и оценить тем самым уровень безопасности современных АЭС.

Материалы и методы. Профессиональное облучение может происходить в результате различных видов человеческой деятельности. К этим видам относятся работы, связанные со стадиями ядерного топливного цикла, с использованием радионуклидных источников в медицине, научных исследованиях, сельском хозяйстве и промышленности, а также профессиональная деятельность, в которой применяются материалы, содержащие повышенные концентрации природных радионуклидов. Радиационный контроль этой деятельности основывается на оценке величин соответствующих доз облучения.

Фундаментальной физической величиной в радиационной защите является поглощенная доза [1], определяемая как средняя энергия, переданная ионизирующим излучением массе вещества

$$D = \frac{\partial \varepsilon}{\partial m}, \quad (1)$$

где D – поглощенная доза, Гр; $\partial \varepsilon$ – средняя энергия, переданная ионизирующим излучением веществу, находящемуся в элементарном объеме, Дж; ∂m – масса вещества в этом элементарном объеме, кг.

Поглощенная доза – измеримая величина, и для ее измерения существуют первичные эталоны. Однако распределение поглощенной дозы в организме человека может быть крайне

неравномерным и зависит от особенностей органа или ткани и самого вида излучения.

Для связи дозы излучения и вреда, который она может нанести организму человека, используют эквивалентную и эффективную дозы.

Эквивалентная доза является мерой дозы на ткань или орган, предназначенной для отражения количества наносимого вреда

$$H_t = \sum_r w_r D_{tr}, \quad (2)$$

где H_t – эквивалентная доза на орган или ткань t , Зв; w_r – весовой множитель излучения для излучения типа r ; D_{tr} – поглощенная доза от излучения типа r , усредненная по ткани или органу t , Гр.

Эффективная доза – это мера дозы, отражающая степень радиационного ущерба, который может быть получен от дозы

$$E = \sum_t w_t \sum_r w_r D_{tr}, \quad (3)$$

где E – эффективная доза, Зв; w_t – тканевый весовой множитель для ткани t .

Эффективная доза связана с величиной риска, установленной на основе изучения последствий облучения всего тела.

Величины эквивалентной и эффективной доз называют защитными [2] и используют для установления пределов дозы, обеспечивающих удержание выхода стохастических эффектов ниже приемлемых уровней, и предотвращения тканевых реакций. Определения этих величин основаны на средней поглощенной дозе в объеме данного органа или ткани (или в другом заданном отделе – мишени организма) при воздействии излучения определенного вида. Излучение задается своим видом и энергией и может быть падающим на поверхность тела снаружи – внешнее облучение, или быть испущенным радионуклидами, находящимися внутри организма – внутреннее облучение. Для оценки суммарного облучения с учетом всех путей внутреннего и внешнего облучения используют эффективную дозу. Определение эффективной дозы как меры вреда позволило применить ее в качестве инструмента защиты: существующие ограничения, дозовые пределы представлены в единицах эффективной дозы условного человека, непревышение которых гарантирует отсутствие детерминированных эффектов от воздействия ИИИ.

Пределы доз – верхняя граница приемлемости вредного воздействия ИИИ на человека [1].

В соответствии с рекомендациями Международной Комиссии по Радиологической защите (МКРЗ) и МАГАТЭ радиационную защиту необходимо оптимизировать таким образом,

чтобы получаемые на практике дозы облучения были ниже пределов на столько, насколько это будет оправдано с учетом экономических и социальных затрат на защиту [1, 2, 3].

Требованием оптимизации является и необходимость уменьшать число людей, подвергающихся облучению. Для соотнесения в процессе оптимизации получаемых индивидуальных доз и количества привлекаемого к работам персонала используют понятие коллективной эффективной дозы, представляющей собой произведение средней эффективной дозы в данной группе на число лиц в группе

$$S = \sum_i E_i N_i, \quad (4)$$

где S – коллективная эффективная доза, чел/Зв; E_i – средняя эффективная доза на группу i , Зв; N_i – число людей в группе i .

Использование в анализе рассмотренных дозовых величин и учет их соответствия принятым дозовым пределам дает возможность сравнивать достигнутые уровни радиационной безопасности в различных сферах использования ИИИ.

Анализ пределов доз облучения персонала. За исторически короткий промежуток времени, с начала открытия радиоактивности, допустимые уровни профессионального облучения были снижены более чем в 150 раз.

В первые годы процесс снижения шел очень быстро. В 1902 г., т. е. спустя 6 лет после открытия радиоактивности, безопасным считалось воздействие, соответствующее уровню ~100 мЗв/сут. В 1934 г. МКРЗ рекомендовала принять в качестве допустимой дозу в 2 мЗв/сут. Два года спустя это значение было снижено в два раза, т. е. в 100 раз ниже первоначального уровня. Рекомендованный годовой предел составил 300 мЗв/год.

Накопление радиобиологических данных, особенно по действию хронического облучения, привело к дальнейшему снижению дозовых пределов. В 1948 г. МКРЗ рекомендует снизить предельно допустимую дозу до 150 мЗв/год и уже в 1958 г. принимает решение об утверждении новых предельно допустимых уровней профессионального облучения в 50 мЗв/год, что позволяет учесть и вероятность возникновения генетических последствий. В СССР этот норматив был введен в 1960 г.

Введение дозового предела для персонала в 50 мЗв/год стало важным этапом на пути развития системы радиационной защиты. Многолетняя тенденция к снижению уровней профессионального облучения вывела систему радиационной защиты на этап, который призван исключить негативные последствия профессионального облучения. Указанный дозо-

вый предел действовал на протяжении 40 лет, вплоть до конца прошлого века.

В настоящее время основной дозовый предел для персонала составляет 20 мЗв/год в среднем за пять последовательных лет, но не более 50 мЗв в отдельно взятый год [4]. Этот предел рекомендован МКРЗ в 1990 г., однако в разных странах установление предела происходило в разное время. В нашей республике предел в 20 мЗв/год получил официальный статус с принятием норм радиационной безопасности НРБ-2000, в России и Украине – НРБ-99.

Дальнейшее снижение ограничений доз облучения работников было предпринято Европейской Комиссией и касалось рекомендаций по ограничению доз облучения персонала для вновь вводимых в эксплуатацию АЭС [5]. На сегодняшний день рекомендованные значения составляют 5 мЗв/год. В Российской Федерации, где существует разделение работников на две категории – А и Б, в новейшей редакции норм радиационной безопасности НРБ-2009 для категории А (лица, работающие с техногенными источниками излучения) устанавливается предел в 20 мЗв/год, для категории Б (лица, находящиеся по условиям работы в сфере воздействия источников) – 5 мЗв/год [6].

В США и Китае по-прежнему придерживаются норматива 50 мЗв/год, полагая, что его изменение не имеет под собой достаточно веских научных оснований и экономически нецелесообразно.

Таким образом, если в первые годы работы отрасли ужесточение нормативов было обусловлено насущной необходимостью снижения негативных последствий для здоровья персонала, то в настоящее время при снижении дозовых пределов в большей степени руководствуются иными обстоятельствами — техническими, экономическими, социальными аспектами и возможностями страны.

Анализ доз облучения персонала АЭС. Ни МАГАТЭ, ни другие международные организации не ведут точной статистики по количеству людей, занятых в атомной отрасли.

По существующим оценкам на 2007 г. на всех АЭС, действующих в мире, было занято в общей сложности 250 тыс. человек, а суммарное количество людей, связанных с атомной тематикой, составляло свыше 1 млн.

В связи с отсутствием сегодня в Беларуси атомной энергетики рассмотрим дозы облучения работников АЭС на примере соседних стран – России и Украины. Общее историческое прошлое с нашей страной и развитая атомная энергетика этих государств позволяют выявить тенденции в облучении персонала АЭС и сделать прогноз для условий нашей республики.

Согласно данным Росэнергоатома, в Российской Федерации в атомной отрасли работает около 350 тыс. человек [7]. Средние годовые индивидуальные дозы облучения персонала на разных АЭС варьируются от 0,07 мЗв/год до 5,20 мЗв/год и сопоставимы по величине с дозами облучения населения от природных источников (рис. 1). Средневзвешенное значение доз облучения персонала АЭС составляет 2,8 мЗв/год, а среднее мировое значение облучения населения составляет 2,4 мЗв/год.

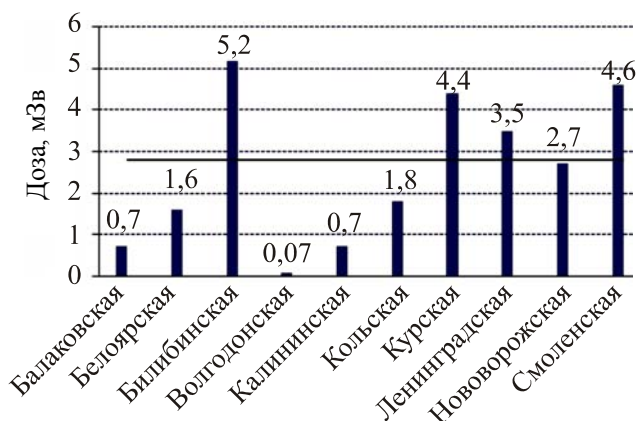


Рис. 1. Средние годовые индивидуальные дозы облучения персонала на АЭС России

При этом наиболее высокие значения доз облучения получают работники атомных станций с реакторами типа РВМК-1000, таких как Курская, Ленинградская, Смоленская, а также Билибинская (с водно-графитовыми гетерогенными реакторами канального типа).

Облучение работников станций с реакторами типа ВВЭР-1000 соответствуют значениям, допустимым для облучения населения.

Еще один важный показатель – коллективная доза на один работающий блок. Это общемировой показатель, по которому сравнивается работа атомных станций всех стран. В среднем по атомной энергетике России он равен 1,9 чел/Зв. Для сравнения: на АЭС Германии – 1,2 чел/Зв, на американских – 1,4 чел/Зв, на шведских – 0,5–0,6 чел/Зв.

Количество персонала на атомных электростанциях Украины составляет 48 598 человек [8]. Значения индивидуальных доз облучения работников Запорожской, Ровенской, Южно-Украинской и Хмельницкой АЭС в Украине не превышает 2 мЗв/год, что практически соответствует допустимому пределу для облучения населения (рис. 2).

Большинство этих станций с реакторами ВВЭР-1000, а Ровенская АЭС включает четыре блока с реакторами ВВЭР-440.

Следовательно, как в Российской Федерации, так и в Украине дозы облучения персонала соответствуют новейшим международным и европейским требованиям.

При этом наиболее высокие уровни безопасности работников достигнуты на АЭС с реакторами типа ВВЭР-1000.

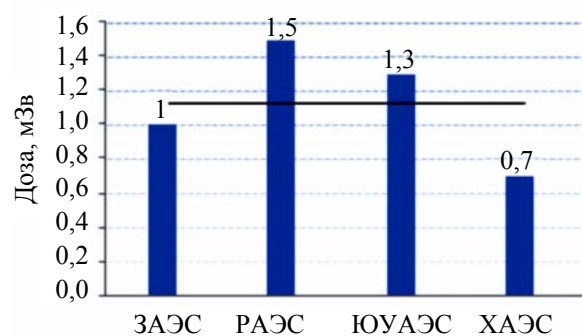


Рис. 2. Средние годовые индивидуальные дозы облучения персонала на АЭС Украины

Облучение персонала Беларуси. На сегодняшний день в нашей стране зарегистрировано 2048 человек, находящихся на индивидуальном дозиметрическом контроле. Из них 82% являются сотрудниками лечебно-профилактических организаций, остальные – работники различных отраслей промышленности и научно-исследовательских институтов. На рис. 3 по информации Регионального центра контроля и учета индивидуальных доз представлены среднегодовые дозы облучения на одного работника.

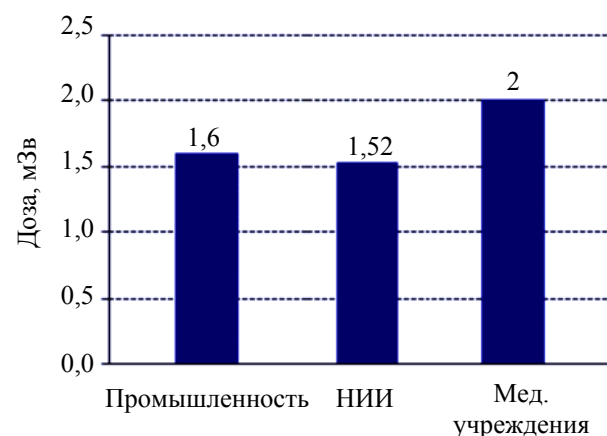


Рис. 3. Средние годовые индивидуальные дозы облучения персонала в Республике Беларусь

Средневзвешенное значение облучения персонала Беларуси равно 1,7 мЗв/год. Это значительно ниже существующего сегодня в нашей стране предела в 20 мЗв/год. Однако в сравнении с дозами облучения работников

АЭС с реакторами типа ВВЭР-1000 эта цифра выше.

Заключение. В данной работе проведен сравнительный анализ доз облучения работников АЭС и других спецподразделений, который показал, что существующие мировые тенденции направлены на ужесточение пределов доз облучения для работников АЭС. При этом ужесточение связано не с насущной необходимостью снижения негативных последствий облучения, а с техническими, экономическими, социальными аспектами и возможностями каждой отдельной страны.

Достигнутый на АЭС с реакторами типа ВВЭР-1000 уровень доз облучения работников в соседних государствах – России и Украине – свидетельствует о возможности реализации самых жестких требований к безопасности современных АЭС. Проанализировав существующую ситуацию профессионального облучения в Республике Беларусь, можно сделать вывод, что дозы, планируемые для персонала первой Белорусской АЭС, будут ниже, чем у работников других спецподразделений.

Литература

1. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection / Annals of the ICRP Publication; ed. J. Valentin [et al.]. – Oxford: Elsevier, 1991. – № 60. – P. 201.
2. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection / Annals of the ICRP Publication; ed. J. Valentin [et al.]. – Oxford: Elsevier, 2007. – № 103. – P. 332.
3. Оптимизация радиационной защиты при контроле облучения персонала / Серия докладов по безопасности МАГАТЭ; ed. R. T. Hogan [et al.]. – Вена: МАГАТЭ, 2003. – № 21. – P. 81.
4. Нормы радиационной безопасности (НРБ-2000). – Минск, 2000. – С. 115.
5. Revision of European commission technical recommendations on individual monitoring of external radiation exposure // Radiation Protection Dosimetry. – 2009. – № 133 (3). – P. 127–129.
6. Нормы радиационной безопасности (НРБ-2009). – Москва, 2009. – С. 115.
7. Соловьев, В. Н. Ближайшие медицинские последствия радиационных инцидентов за полувекторный период деятельности атомной отрасли / В. Н. Соловьев, Л. А. Ильин, А. А. Баранов // Бюл. по атомной энергии. – 2003. – № 9. – С. 50–52.
8. Бережная, Т. А. Безопасность АЭС: влияние на человека и окружающую среду / Т. А. Бережная // Энергоатом Украины. – 2009. – № 1 (27). – С. 30–32.

Поступила 31.03.2010

УДК 697.987

С. В. Здитовецкая, ассистент (БГТУ); В. И. Володин, профессор (БГТУ)

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕПЛОУТИЛИЗАЦИОННЫХ УСТРОЙСТВ В СИСТЕМЕ ПРИТОЧНО-ВЫТЯЖНОЙ ВЕНТИЛЯЦИИ

Рассмотрена возможность использования теплового насоса и теплообменного аппарата в системе вентиляции для утилизации теплоты вытяжного воздуха. Показано влияние характеристик воздуха на энергетическую эффективность теплоутилизационных устройств. Особенностью использования теплового насоса является то, что источник вторичной теплоты имеет более высокую температуру, чем потребитель. Получены результаты параметров теплового насоса и теплообменного аппарата, характеризующие эффективность их применения в системе вентиляции.

The possibility of thermal pump and heat-exchange device use is considered for the ventilation system with the purpose of exhaust air warmth recycling. The influence of air characteristics on the heat-recycling devices power efficiency is shown. Feature of the thermal pump use is that the secondary warmth source has higher temperature, than the consumer. Results of thermal pump and heat exchange device parameters, characterising their applications efficiency for the ventilation system are received.

Введение. Для утилизации теплоты вытяжного воздуха в системах приточно-вытяжной вентиляции могут использоваться различные теплоутилизационные устройства. К ним относятся теплоутилизаторы-теплообменники непосредственного действия и тепловые насосы, обеспечивающие увеличение потенциала теплоты рабочей среды. Особенностью использования теплового насоса в системах вентиляции является то, что источник низкопотенциальной теплоты имеет более высокую температуру, чем потребитель.

В данной работе проведен сравнительный анализ эффективности использования пароконпресссионного теплового насоса и теплообменного аппарата для утилизации теплоты вытяжного воздуха в системе приточно-вытяжной вентиляции. В литературе рассматривается принципиальная возможность применения тепловых насосов в системе вентиляции, однако проблема проработана недостаточно. В [1, 2] имеется описание схем, которое, к сожалению, не содержит данные, свидетельствующие об эффективности использования. В настоящей работе получены количественные данные, позволяющие определить эффективность применения теплоутилизатора-теплообменника и теплового насоса в системе приточно-вытяжной вентиляции.

Объект и метод исследования. Исследуется работа рекуперативного теплоутилизатора и теплового насоса путем проведения вычислительного эксперимента. В качестве теплоутилизатора использовался пластинчато-ребристый теплообменный аппарат. Такие аппараты собираются из гладких пластин, образующих плоские каналы (рис. 1, а). Между ними устанавливаются ребристые поверхности треугольного, U- и П-образного или другого профиля (рис. 1, б, в, г), что увеличивает поверхность теплообмена без увеличения объема аппарата.

Активная поверхность исследуемого теплообменника собрана из пластин, между которыми

расположено оребрение, образующее каналы в виде равнобедренных треугольников с гранью 11,55 и толщиной 0,15 мм. Расстояние между пластинами $l_3 = 10$ мм. Площадь теплообменной поверхности составляет $86,9 \text{ м}^2$, площадь живого сечения для прохода воздуха – $0,14 \text{ м}^2$, эквивалентный диаметр каналов $D_3 = 6,43 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Размеры фронтальных сечений аппарата $0,7 \times 0,7 \text{ м}$, глубина $l = 0,3 \text{ м}$. Схема движения сред – противоточная.

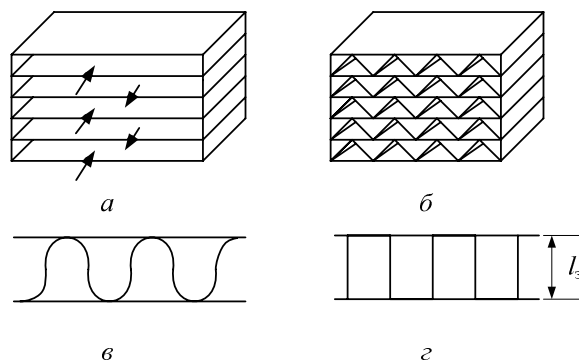


Рис. 1. Схема потоков воздуха и поверхностей теплообмена теплоутилизатора с пластинами:

а – гладкими; б – треугольными;
в – U-образными; г – П-образными

Исследуемая теплонасосная установка включает воздушные испаритель и конденсатор (рис. 2). Испаритель устанавливается в вытяжном воздуховоде, конденсатор – в приточном. Их поверхности теплообмена набраны из биметаллических ребристых труб (БРТ), расположенных в шахматном порядке, с несущей стальной трубой и винтовыми ребрами из алюминия. В испарителе БРТ состоит из трубы $14 \times 1 \text{ мм}$ с ребрами высотой 8 мм, толщиной 0,5 мм, шагом оребрения 6,3 мм. Число рядов труб по ходу воздуха равно 10. В конденсаторе БРТ включает трубу $12 \times 1 \text{ мм}$, с ребрами толщиной 0,3 мм, высотой

7 мм, шагом оребрения 0,3 мм и шестью рядами труб по ходу воздуха. Скорость воздуха в сжатом сечении трубного пучка составляет 6,5–7,0 м/с. В состав установки входит компрессор ХГВ-14, работающий на хладагенте R22.

Источником теплоты является вытяжной воздух с температурой 24°C. Нагреваемая среда – приточный воздух с переменной температурой от –10 до +6°C, которая зависит от текущих климатических условий в холодный период года. Расход приточного и вытяжного воздуха поддерживается постоянным.

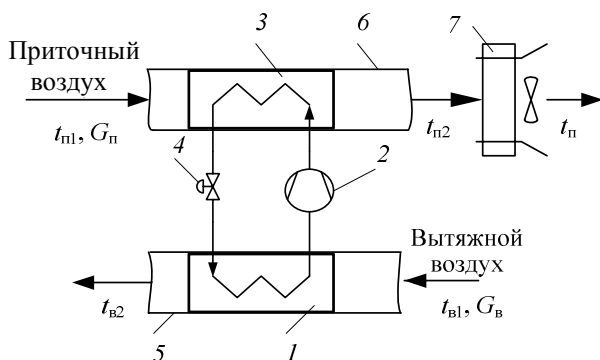


Рис. 2. Схема установки для утилизации теплоты вытяжного воздуха:

1 – испаритель; 2 – компрессор; 3 – конденсатор;
4 – терморегулирующий вентиль; 5 – вытяжной воздухопровод; 6 – приточный воздухопровод;
7 – резервный калорифер

Расчет параметров исследуемых устройств проводился на основе разработанного комплексного метода численного анализа пароконвексионных трансформаторов тепла и теплообменников [3, 4], позволяющего проводить как совместный, так и отдельный расчет параметров цикла и теплообменников. Метод анализа реализован в виде пакета прикладных программ на языке Фортран.

При расчете пластинчато-ребристого рекуператора для определения коэффициента теплоотдачи и аэродинамических сопротивлений при движении рабочих сред были использованы уравнения подобия [5]

$$Nu = 1,99 Re^{0,09} \left(\frac{l}{D_3} \right)^{-0,934} Pr^{0,33}; \quad (1)$$

$$\Delta p = c_f \left(\frac{\rho v^2}{2} \right) \frac{l}{D_3}, \quad (2)$$

где Nu – число Нуссельта; Re – число Рейнольдса; l – длина канала, м; D_3 – эквивалентный диаметр каналов, м; Pr – число Прандтля; Δp – потери давления, Па; c_f – коэффициент сопротивления [5]; ρ – плотность, кг/м³; v – скорость, м/с.

Результаты вычислительного эксперимента. Рассмотрим эффективность использования теплового насоса и теплообменного аппарата для утилизации теплоты вытяжного воздуха.

На рис. 3 показано изменение температуры нагретого воздуха. Приточный воздух с температурой $t_{п1}$ от –10 до +6°C нагревается до температуры $t_{п2}$. При использовании теплообменника он нагревается от 17,8 до 20,6°C. В тепловом насосе температура приточного воздуха изменяется от –1,8 до 15,5°C, что является недостаточным, т. к. значение должно соответствовать 18°C. В этом случае воздух должен дополнительно нагреваться в резервном калорифере (рис. 2).

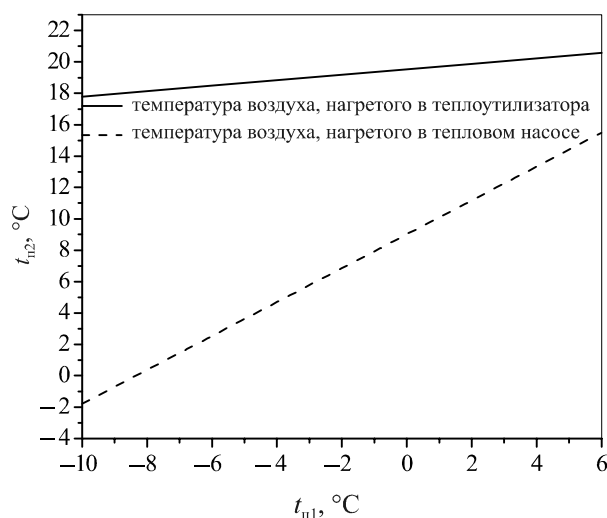


Рис. 3. Изменение температуры нагретого воздуха

На рис. 4 показано изменение теплового потока теплообменника и теплопроизводительности теплового насоса. Видно, что с ростом температуры приточного воздуха от –10 до 6°C теплопроизводительность увеличивается соответственно с 13,7 до 16,1 кВт. Тепловой поток теплоутилизатора изменяется с 48,0 до 24,9 кВт.

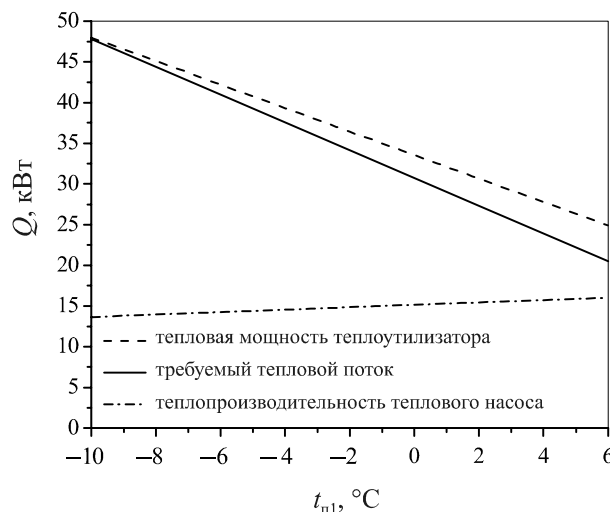


Рис. 4. Изменение теплового потока

Теплопроизводительность теплового насоса растет, т. к. уменьшается степень сжатия в компрессоре. Снижение теплового потока теплоутилизатора-теплообменника связано с падением температурного напора и происходит по мере увеличения температуры наружного воздуха. Теплопроизводительности теплового насоса недостаточно, чтобы обеспечить помещение необходимым теплом, и требуется дополнительный подогрев воздуха в резервном калорифере. Теплоутилизатор обеспечивает необходимый тепловой поток. Однако тепловой насос имеет высокий коэффициент преобразования ϕ (рис. 5), значение которого составляет 6,02–4,20, что указывает на его энергетическую эффективность.

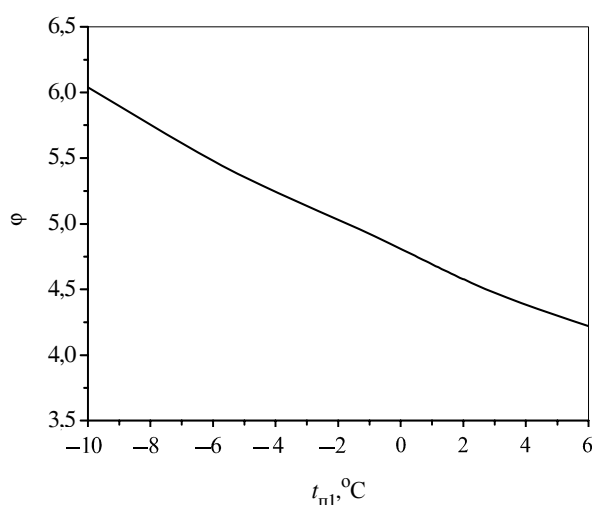


Рис. 5. Изменение коэффициента преобразования

Уровень подогрева воздуха в конденсаторе теплового насоса определяется температурой хладагента на выходе компрессора и соотношением теплоты перегрева и конденсации. Температура хладагента после компрессора увеличивается с 30,3 до 53,2 $^{\circ}\text{C}$ при росте температуры приточного воздуха с -10 до +6 $^{\circ}\text{C}$. При этом перегрев пара на входе в конденсатор во всем диапазоне составляет ~22,9 $^{\circ}\text{C}$. Основной вклад в тепловую нагрузку конденсатора вносит теплота конденсации, в то же время доля теплоты перегрева при росте температуры вытяжного воздуха в среднем увеличивается на 3–4% [6].

Влияние на подогрев приточного воздуха оказывает температура конденсации, которая изменяется пропорционально температуре хладагента на выходе компрессора. В связи с этим температура конденсации является ограничи-

вающим фактором для достижения требуемой теплопроизводительности.

При использовании теплового насоса для достижения требуемого нагрева приточного воздуха необходима установка большей мощности и с регулируемой производительностью. Второй путь предусматривает уменьшение расхода приточного воздуха с учетом регламента работы вентиляции.

Закключение. В процессе применения теплового насоса в системе приточно-вытяжной вентиляции для обеспечения требуемого теплового потока необходим дополнительный подогрев воздуха в калорифере. При этом тепловой насос позволяет снизить энергозатраты на его работу примерно на 30–80%. При использовании теплоутилизатора-теплообменника необходимость в дополнительном подогреве отсутствует. Таким образом, в качестве утилизационного устройства предпочтительней применять рекуперативный пластинчато-ребристый теплообменник.

Литература

1. Бубялис, Э. Процессы энергопереноса в тепловых насосах / Э. Бубялис, В. Макарявичус; под ред. А. Жукаускаса. – Вильнюс: Мокслас, 1990. – 186 с.
2. Жидович, И. С. Применение тепловых насосов для теплоснабжения объектов жилищно-коммунального хозяйства / И. С. Жидович // Энергоэффективность. – 1998. – № 11. – С. 16–18.
3. Володин, В. И. Комплексный подход к расчету параметров компрессионной холодильной машины / В. И. Володин // Холодильная техника. – 1998. – № 2. – С. 8–10.
4. Здитовецкая, С. В. Пакет прикладных программ для комплексного анализа компрессионных тепловых насосов / С. В. Здитовецкая, В. И. Володин // Энергетика (Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ). – 2009. – № 5. – С. 85–90.
5. Богословский, В. Н. Теплофизика аппаратов утилизации тепла систем отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха / В. Н. Богословский, М. Я. Поз. – М.: Стройиздат, 1980. – 295 с.
6. Здитовецкая, С. В. Утилизация теплоты в системе приточно-вытяжной вентиляции с использованием теплового насоса / С. В. Здитовецкая, В. И. Володин // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 171–173.

Поступила 31.03.2010

УДК 66.021.3

И. А. Люtareвич, ассистент (БГТУ); В. А. Марков, профессор (БГТУ);
А. И. Вилькоцкий, ст. преподаватель (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССООБМЕНА В РОТОРНОМ ДИСПЕРСИОННО-ПЛЕНОЧНОМ АППАРАТЕ

Проведенные исследования процесса массообмена в роторном дисперсионно-пленочном аппарате показали высокую эффективность. Для определения объемного коэффициента массоотдачи в газовой фазе применялась методика, основанная на адиабатическом испарении воды в воздушный поток. Использование закрученного газожидкостного потока в роторном дисперсионно-пленочном аппарате позволило увеличить эффективность массообмена и производительность по газу по сравнению с аналогичными роторными аппаратами. Получены аналитические зависимости для расчета массообменных характеристик.

The carried out researches of process of a mass transfer in the rotor dispersion-film apparatus have shown high efficiency. In probes of a mass transfer performances in a gas phase the technique, founded on an adiabatic evaporation of water in an air flow utilised. Use twirled of the gas-liquid stream in the rotor dispersion-film apparatus has allowed to increase efficiency of a mass transfer and productivity on gas in comparison with analogous of rotor apparatuses. Analytical dependences for calculation of a mass transfer characteristics are received.

Введение. Основным и определяющим критерием работы массообменного аппарата является эффективность процесса массообмена, зависящая от конструктивных параметров, гидродинамических характеристик, скорости газа, плотности орошения. Зная массообменные характеристики одного аппарата, можно проводить сравнительную оценку эффективности его работы в зависимости от существующих конструкций. В качестве сравниваемых параметров в большинстве случаев используют коэффициент массоотдачи β или массопередачи K и эффективность массообмена E , т. к. эти характеристики являются основными при расчете числа ступеней контакта фаз и высоты массообменного аппарата.

Важными характеристиками, определяющими число ступеней и высоту массообменного аппарата, являются эффективность ступени контакта и коэффициент массопередачи.

Ранее на кафедре процессов и аппаратов химических производств была разработана конструкция роторного дисперсионно-пленочного аппарата [1] для локальной очистки газовых потоков и проведены исследования процесса массообмена при десорбции диоксида углерода из воды в воздух. Взаимодействие фаз осуществлялось в закрученном потоке. Сравнительный анализ по результатам экспериментальных данных показал, что эффективность массообмена в разработанном аппарате выше, чем для ситчатых тарелок и прямоточных центробежных устройств.

Настоящие исследования роторного дисперсионно-пленочного аппарата направлены на изучение процесса массообмена в газовой фазе с последующей сравнительной оценкой работы аналогичных аппаратов.

Метод исследования. Для экспериментального определения объемного коэффициента массоотдачи в газовой фазе в настоящее время широко применяется методика, основанная на адиабатическом испарении воды в воздушный поток [2], которая принята в качестве стандартной для сравнительной оценки эффективности контактных устройств массообменных аппаратов.

Для вычисления относительной влажности воздуха до и после контактирования в аппарате использовался термогигрометр «ИВА-6Б2».

Коэффициент массоотдачи в газовой фазе, отнесенный к рабочему объему аппарата, рассчитывался по формуле

$$\beta_{\text{гв}} = \frac{G}{V} \ln \frac{x^* - x_{\text{н}}}{x^* - x_{\text{к}}}, \quad (1)$$

где G – расход жидкой фазы, м³/с; V – рабочий объем аппарата, м³; x^* – влагосодержание насыщенного воздуха, кг/кг; $x_{\text{н}}$, $x_{\text{к}}$ – начальное и конечное влагосодержание воздуха на входе в аппарат и на выходе из него соответственно, кг/кг.

В ходе проведения опытов относительная влажность воздуха изменялась не более чем на 0,5%. Температура воздуха и жидкости была равна 15–18°C. Диапазон изменения плотности орошения составлял 3–8 м³/(м²·ч). Среднерасходная скорость газа в аппарате изменялась от 2 до 3 м/с.

Для каждого режимного параметра работы аппарата замерялись начальная и конечная относительная влажность воздуха и температура. Эффективность массопередачи при испарении воды рассчитывалась по формуле [3]

$$E_y = \frac{x_k - x_n}{x^* - x_n} \quad (2)$$

Результаты экспериментальных данных.

Полученные значения обработаны и представлены в виде графических зависимостей на рис. 1–4.

На рис. 1 изображена зависимость объемного коэффициента массоотдачи в газовой фазе от средней скорости газа для разных плотностей орошения. Установлено, что объемный коэффициент массоотдачи растет с увеличением скорости газа и плотности орошения. Это можно объяснить следующими причинами. Как известно [4], плотность орошения не оказывает существенного влияния на дисперсный состав жидкой фазы, но с ее увеличением в объеме массообменного аппарата в любой момент времени будет находиться большее количество жидкости и, следовательно, образуется большее количество капель, имеющих приблизительно тот же размер, что и при низкой плотности орошения. В результате происходит турбулизация потоков взаимодействующих фаз и интенсификация массообменного процесса.

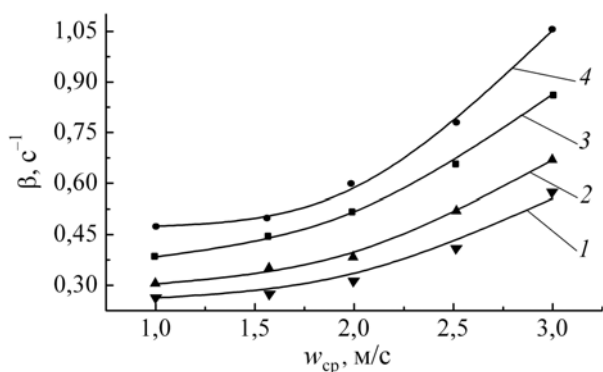


Рис. 1. Зависимость объемного коэффициента массоотдачи от средней скорости газа при $n = 1400 \text{ мин}^{-1}$:
1 – $q = 3,3 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; 2 – 5,0; 3 – 6,4; 4 – 8,0

Так как число оборотов ротора n является одним из важнейших параметров работы роторного аппарата, оказывающих влияние на дисперсный состав, то получена графическая зависимость объемного коэффициента массоотдачи от средней скорости при различных n (рис. 2). Согласно результатам исследований [4], повышение числа оборотов ротора при постоянстве прочих параметров работы аппарата приводит к увеличению размеров капель, образующихся под действием центробежных сил в процессе диспергирования жидкости при ее истечении через отверстия в стенке полого вращающегося цилиндра. Кроме того, повышение n приводит к росту окружных скоростей вращения диспергирующего цилиндра и, следовательно, к возрастанию скоростей движения капель жидкости. В целом

перечисленные факторы способствуют интенсификации массообмена. Из приведенных графиков также видно, что приращение числа оборотов ротора при высоких скоростях газа в аппарате приводит к увеличению объемного коэффициента массоотдачи на большую величину, чем при низких. В данном случае, кроме вышеуказанных причин, интенсификация массообмена достигается за счет дополнительной турбулизации взаимодействующих фаз закрученным газовым потоком.

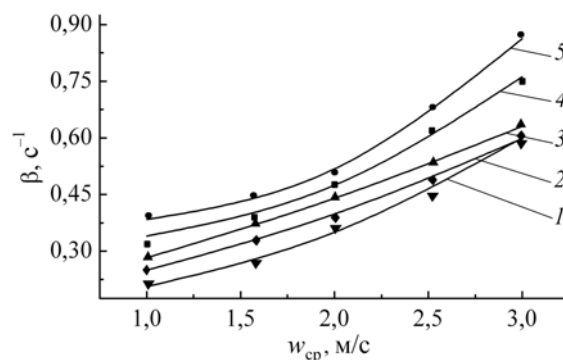


Рис. 2. Зависимость объемного коэффициента массоотдачи от средней скорости газа при $q = 5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$:
1 – $n = 600 \text{ мин}^{-1}$; 2 – 800; 3 – 1000; 4 – 1200; 5 – 1400

Зависимости эффективности массообмена от скорости газа в аппарате для различных плотностей орошения и чисел оборотов ротора представлены на рис. 3, 4. Как видно из графиков, с увеличением скорости газового потока эффективность массообмена снижается за счет сокращения времени пребывания газа в аппарате. Вместе с тем каждое последующее увеличение скорости газа на одинаковую величину приводит к большему снижению эффективности по сравнению с предыдущим (наклон линий к оси абсцисс увеличивается) вследствие интенсивного уноса жидкости из аппарата.

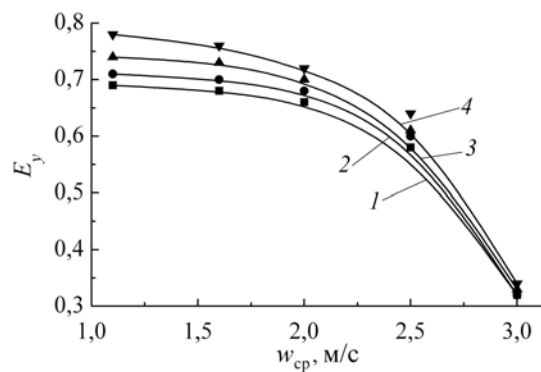


Рис. 3. Зависимость эффективности массообмена от средней скорости газа при $n = 1400 \text{ мин}^{-1}$:
1 – $q = 3,3 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; 2 – 5,0; 3 – 6,4; 4 – 8,0

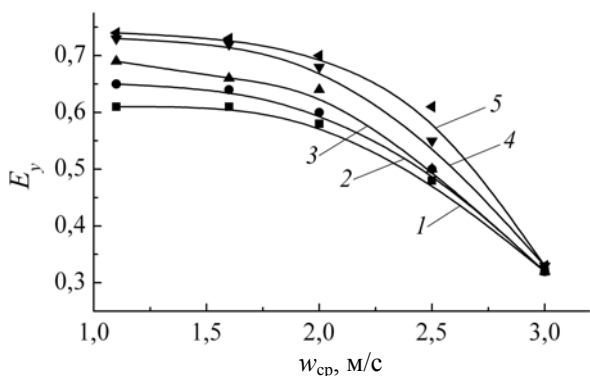


Рис. 4. Зависимость эффективности массообмена от средней скорости газа при $q = 5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$: 1 – $n = 600 \text{ мин}^{-1}$; 2 – 800; 3 – 1000; 4 – 1200; 5 – 1400

Увеличение числа оборотов ротора способствует увеличению эффективности массообмена в силу указанных выше причин (рис. 5).

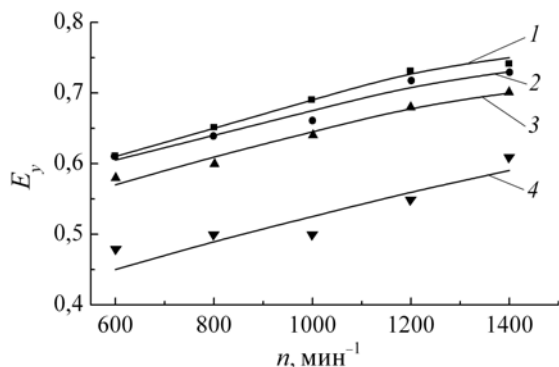


Рис. 5. Зависимость эффективности массообмена от числа оборотов ротора при $q = 5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$: 1 – $w_{cp} = 1,1 \text{ м/с}$; 2 – 1,6; 3 – 2,0; 4 – 2,5

В работе [4] изучался процесс массообмена при испарении воды в воздух для конструкций аппаратов с насадочным ротором и набором коаксиальных перфорированных цилиндров при взаимодействии фаз в перекрестноточном режиме. Эффективность процесса массообмена E_y для этих аппаратов достигала 74%. Скорость газового потока при максимальных значениях E_y не превышала 1 м/с. Для исследуемой конструкции аппарата такая эффективность достигалась и при больших скоростях газа (1,5–2,0 м/с). Это объясняется взаимодействием фаз в закрученном потоке, что позволяет интенсифицировать процесс массообмена, сократить как унос жидкости, так и капитальные затраты на изготовление аппарата и увеличить пропускную способность по газовой фазе.

Таким образом, определяющее влияние на объемный коэффициент массоотдачи β_{vy} и эффективность массообмена E_y оказывают скорость газа w_{cp} , м/с, плотность орошения q , $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, и число оборотов ротора n , мин^{-1} . Результаты исследований по массообмену аппроксимированы следующими зависимостями:

$$\beta_{vy} = 8,695 \cdot 10^{-3} w_{cp}^{0,756} q^{0,657} n^{0,34}, \quad (3)$$

$$E_y = 0,143 w_{cp}^{-0,255} q^{0,112} n^{0,206}. \quad (4)$$

Разница между рассчитанными по формулам (3), (4) и определенными экспериментально объемным коэффициентом массоотдачи в газовой фазе и эффективностью процесса массообмена не превышает 11 и 13% соответственно.

Заключение. 1. Исследования процесса массообмена при испарении воды в воздух показали высокую эффективность процесса массообмена для роторного дисперсионно-пленочного аппарата.

2. Использование закрученного газожидкостного потока в роторном дисперсионно-пленочном аппарате позволило увеличить эффективность массообмена и производительность по газу по сравнению с аналогичными роторными аппаратами.

3. Предложены аналитические зависимости для расчета объемного коэффициента массоотдачи в газовой фазе и эффективности массообмена.

Литература

1. Люতারевич, И. А. Исследование массообмена в роторном дисперсионно-пленочном аппарате / И. А. Люতারевич // Инженерно-физический журнал. – 2006. – Т. 80, № 2. – С. 144–148.
2. Олевский, В. М. Пленочная тепло- и массообменная аппаратура / В. М. Олевский [и др.]; под общ. ред. В. М. Олевского. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
3. Вайтехович, П. Е. Разработка и исследование вихревых массообменных аппаратов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / П. Е. Вайтехович. – Минск, 1982. – 211 л.
4. Волков, В. К. Закономерности движения и взаимодействия фаз в роторных массообменных аппаратах: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / В. К. Волков. – Минск, 1993. – 182 л.

Поступила 31.03.2010

УДК 621.928.3/9:66.04.37

С. К. Протасов, доцент (БГТУ); А. А. Боровик, доцент (БГТУ); А. П. Яровой, аспирант (БГТУ)

СЕПАРАЦИОННОЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ МАССООБМЕННЫХ КОЛОННЫХ АППАРАТОВ ТАРЕЛЬЧАТОГО ТИПА

В работе рассмотрена новая конструкция сепарационного устройства для массообменных тарелок с невысоким гидравлическим сопротивлением. При скорости газа до 2,6 м/с на сечение колонны капельный брызгоунос из сепарационного устройства практически отсутствует, а на скорости газовой фазы 3 м/с брызгоунос в пределах допустимого. На основании экспериментальных исследований получены уравнения для определения относительного брызгоуноса и гидравлического сопротивления массообменной тарелки в зависимости от скорости газа и плотности орошения.

In work the new design separation devices for mass-transfer plates with rather low hydraulic resistance is considered. Till speeds of gas of 2,6 m/s on column section drop ablation from separation devices practically is absent, and at speeds of a gas phase to 3 m/s carry-over of liquid rather moderated. On the basis of the spent experimental researches the settlement equations for definition relative carry-over of liquid and hydraulic resistance mass-transfer plates depending on speed of gas and irrigation density are received.

Введение. При прохождении газа (пара) через слой жидкости на контактных тарелках массообменных аппаратов образуются капли, которые уносятся газовым потоком. При повышенных нагрузках по газу капельный брызгоунос становится массовым, нарушается противоточное движение фаз и существенно уменьшается движущая сила процессов переноса, а также возрастают потери ценных продуктов. Для снижения брызгоуноса увеличивают диаметр колонн либо межтарельчатое расстояние, т. е. габариты аппарата, что приводит к возрастанию капитальных и энергетических затрат. С целью снижения капельного уноса без существенного увеличения размеров аппарата над (или под) массообменными тарелками устанавливают сепараторы различных конструкций (каплеотбойники, брызгоуловители и др.).

Основная часть. После проведенного анализа существующих конструкций брызгоуловителей и каплеотбойников в БГТУ на кафедре процессов и аппаратов химических производств разработана новая конструкция сепаратора для массообменных тарелок (рис. 1, а и б), являющаяся развитием устройства, описанного в работах [2, 3].

Сепаратор состоит из ряда параллельных горизонтально расположенных плоских пластин 5, установленных друг над другом таким образом, что над полотном 2 массообменной тарелки образуются два и более одинаково ориентированных скатов с проходами между отбойными пластинами для газожидкостного потока. Кроме того, в отличие от конструкции тарелки для теплообменного аппарата [2] сепаратор включает разделительную перегородку б.

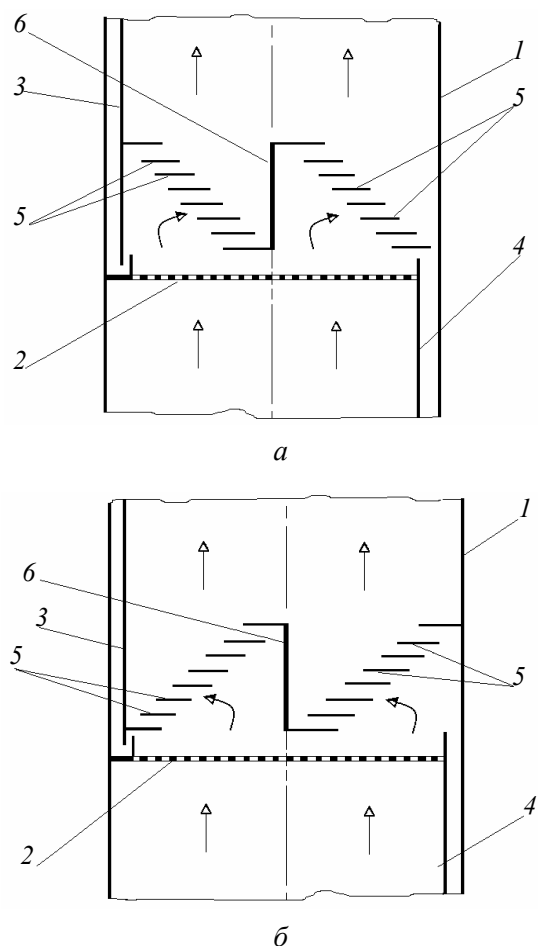


Рис. 1. Массообменная тарелка с сепарационным устройством:

- а – прямая ориентация скатов;
- б – обратная ориентация скатов;
- 1 – цилиндрический корпус; 2 – полотно массообменной тарелки; 3 – переливное устройство вышерасположенной тарелки; 4 – переливное устройство для слива жидкости; 5 – плоские пластины; б – разделительные перегородки

Массообменная тарелка 2, установленная в цилиндрическом корпусе 1 колонны содержит переливное устройство 3 вышерасположенной тарелки и переливное устройство 4 для слива жидкости. Жидкость из переливного устройства 3 поступает на полотно тарелки 2 и по нему перетекает к переливному устройству 4.

Газовая фаза поднимается по колонне снизу вверх и барботирует через слой жидкости на тарелке с образованием пены и капель. При этом часть капель жидкости уносится вверх газовым потоком в виде газожидкостного потока. Попадая в зазоры между пластинами 5, газожидкостной поток дважды меняет направление своего движения. Благодаря большей инерционности, чем газ, одна часть капель ударяется о пластины и, отражаясь от них, возвращается на полотно тарелки. Другая часть капель образует на поверхности пластин 5 пленку, которая под действием проходящего в зазорах между пластинами 5 газового потока выбрасывается из скатов в виде капель и струек. Причем для тарелки, схема которой представлена на рис. 1, *а*, выбрасываемая жидкость движется к поверхности корпуса 1 или к поверхности разделительной перегородки 6, достигнув которых стекает вниз в виде пленки. Жидкая пленка,двигающаяся по поверхности корпуса 1, проходит зазор, образованный корпусом колонны и нижней отбойной пластиной крайнего ската, и удаляется по переливному устройству 4 на нижележащую тарелку. Жидкость, стекающая по поверхности разделительной перегородки 6, достигает нижней отбойной пластины ската, откуда сливается на полотно тарелки 2. Для контактной тарелки, схема которой представлена на рис. 1, *б*, выбрасываемая из скатов жидкость в виде капель и струек движется к поверхности переливного устройства 3 либо к поверхности разделительной перегородки 6, попадая на которые, стекает вниз в виде пленки и по нижним отбойным пластинам 5 каждого ската сливается на полотно тарелки 2. Очищенный от жидкости газ, имеющий значительно меньшую плотность, плавно поворачивается и уходит на вышележащую тарелку, где взаимодействие фаз повторяется.

При этом разделительная перегородка 6 препятствует проскоку газокapельного потока между скатами сепаратора и полностью направляет его в зазоры между пластинами 5. Кроме того, перегородка 6 не позволяет жидкости, отделенной от газа одним скатом, попасть в зону сепарации другого ската. Таким образом организуется циркуляция (возврат) унесенной газом жидкости на массообменной тарелке. Причем направление движения отсепарированной жидкости совпадает с общим направлением движения жидкой фазы на полотне тарелки 2 для схемы *а*

и противоположно для схемы *б* (рис. 1). Следовательно, время пребывания в зоне контакта на полотне тарелки 2, возвращаемой сепарационным устройством жидкости, существенно больше для тарелки, выполненной по схеме *б*, чем по схеме *а*. Поэтому схема *б* предпочтительнее для массообменных процессов, в которых основное диффузионное сопротивление переносу вещества сосредоточено в жидкой фазе (например, при абсорбции плохо растворимых газов). В противном случае рекомендуется использовать схему *а*. Кроме того, совместное движение и взаимодействие газа и жидкости в сепараторе создают дополнительную зону контакта фаз и интенсифицируют массообмен. Применение двух или более скатов небольшой высоты уменьшает высоту сепаратора и колонны в целом, что позволяет снизить капитальные затраты.

Вторым этапом работы стало исследование рабочих характеристик массообменной тарелки с установленным над ней сепаратором. Одним из основных параметров, характеризующих эффективность разделения газовой и жидкой фаз в сепараторе, является относительный унос жидкости, который представляет собой отношение массового расхода унесенной из сепаратора жидкости к массовому расходу газового потока, проходящего через поперечное сечение колонны. Другой важной рабочей характеристикой является гидравлическое сопротивление массообменной тарелки с сепаратором, поскольку именно гидравлическое сопротивление, т. е. потери давления в газе, характеризует энергетические затраты на проведение процесса и определяет изменение условий (давления) по высоте колонны.

Исследования относительного брызгоуноса и гидравлического сопротивления были проведены на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 2. В качестве массообменной тарелки использовалась барботажная тарелка 2 ситчатого типа, широко применяемого в промышленных колонных аппаратах. Сепарационное устройство было установлено по схеме *а* рис. 1 и размещено на высоте 0,07 м над полотном тарелки 2. При этом угол наклона скатов сепаратора составил 45°, а расстояние между пластинами 5 (рис. 1, *а*) – 0,01 м. Доля свободного сечения тарелки – 7%, а периметр перелива – 0,168 м. Исследования проводились на системе воздух – вода при температуре 20°C в колонном аппарате с внутренним диаметром 240 мм. При этом скорость газа по сечению колонны изменялась в пределах от 0,6 до 3,4 м/с, а линейная плотность орошения – от 1 до 9 м³/(м·ч). Установка работает следующим образом. Жидкость подается в аппарат из емкости 5 с помощью насоса 4. Регулирование и

определение расхода жидкости осуществляется с помощью крана 6 и ротаметра 7 соответственно. Газ в колонну нагнетается газодувкой 8. Расход газовой фазы регулируется задвижкой 9 и определяется с помощью дифференциального манометра 10, сопряженного с измерительной диафрагмой 11. Гидравлическое сопротивление массообменной тарелки с сепаратором измеряется с помощью дифференциального манометра 14. Унесенная из сепаратора жидкость отделяется от газа в объемном сепараторе 12, а ее объем определяется с помощью мерного сосуда 13.

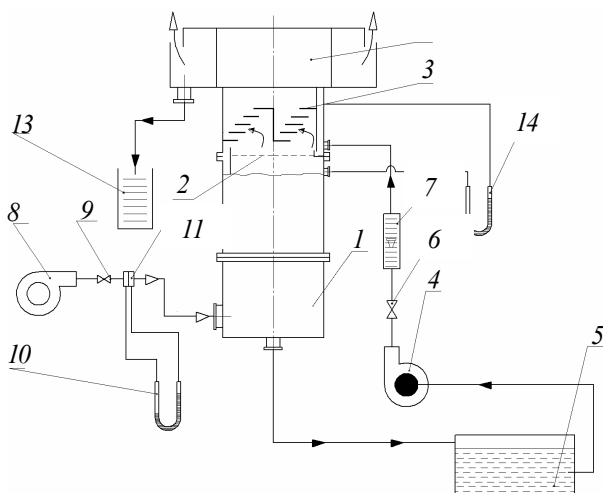


Рис. 2. Схема экспериментальной установки:

1 – цилиндрический корпус; 2 – полотно массообменной тарелки; 3 – плоские пластины; 4 – насос; 5 – емкость с жидкостью; 6 – кран; 7 – ротаметр; 8 – газодувка; 9 – задвижка; 10, 14 – дифференциальные манометры; 11 – диафрагма; 12 – объемный сепаратор; 13 – мерная емкость

Брызгоунос жидкости. Экспериментально исследовали влияние средней скорости газа W_r в колонне и линейной плотности орошения q на величину капельного уноса жидкости. Результаты исследований представлены на рис. 3 в логарифмических координатах в виде графической зависимости относительного брызгоуноса e от средней скорости газа W_r в аппарате при различных плотностях орошения q . Можно отметить, что с возрастанием W_r брызгоунос жидкости увеличивается, что связано с ростом динамического давления газового потока на капли. С увеличением плотности орошения брызгоунос возрастает, что вызвано уменьшением проходного сечения для газовой фазы, а значит, возрастанием скорости воздуха в зазорах между каплями и его динамического давления на жидкую фазу.

Опытные данные обработаны с применением ЭВМ и получена аппроксимационная зависи-

мость для расчета относительного брызгоуноса e в зависимости от средней скорости газа W_r и плотности орошения q

$$e = 5,82 \cdot 10^{-5} W_r^{4,5} q^{2,58}. \quad (1)$$

Среднее квадратичное отклонение опытных и расчетных величин составляет 32,3%.

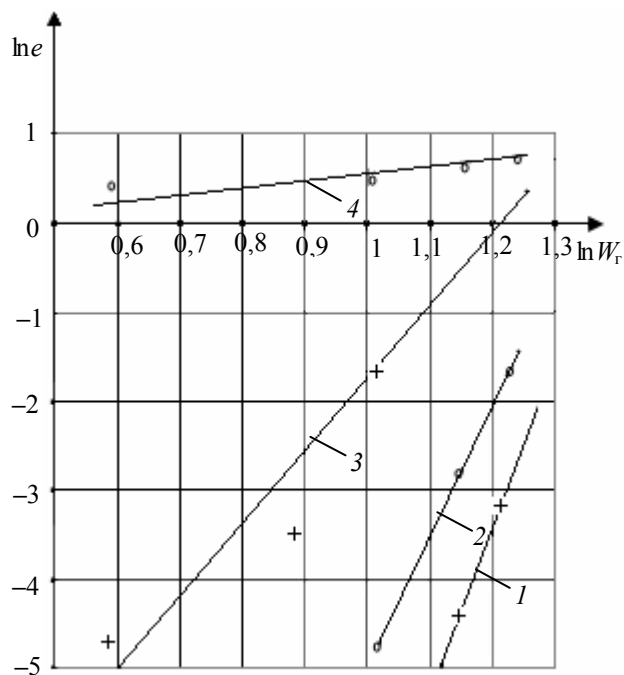


Рис. 3. Зависимость относительного уноса от скорости газа на массообменной тарелке с сепаратором при различной плотности орошения q , $\text{м}^3/(\text{м} \cdot \text{ч})$:
1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 7

Визуально установлено, что при повышенных скоростях газа ($W_r > 3 \text{ м/с}$) значительная часть капель жидкости, выбрасываемых из зазоров между отбойными пластинами 5 левого ската (рис. 1, а), перебрасывается через разделительную перегородку 6 и попадает в зону сепарации правого ската. Увеличение массы жидкости в этой зоне приводит к уменьшению проходного сечения для газа и существенному росту брызгоуноса, что снижает эффективность разделения фаз в сепарационном пространстве. Поэтому с целью снижения указанного отрицательного эффекта предлагается увеличить высоту разделительной перегородки 6, что позволит не допустить попадания отделяемых от газа капель жидкости в другую зону сепарации. Кроме того, для снижения вторичного уноса перегородку 6 предлагается выполнить перфорированной.

Гидравлическое сопротивление. Гидравлическое сопротивление массообменной тарелки с сепаратором исследовали при различных

скоростях газа W_r на сечение аппарата и плотностях орошения q .

Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 4 в виде графической зависимости потерь давления ΔP от средней скорости газа W_r в аппарате для различных плотностей орошения q . При этом установлено, что увеличение скорости газа приводит к росту гидравлического сопротивления тарелки: это объясняется увеличением динамического давления газового потока на жидкую фазу. С увеличением плотности орошения потери давления возрастают, что вызвано уменьшением проходного сечения для газа и ростом его динамического давления на жидкую фазу.

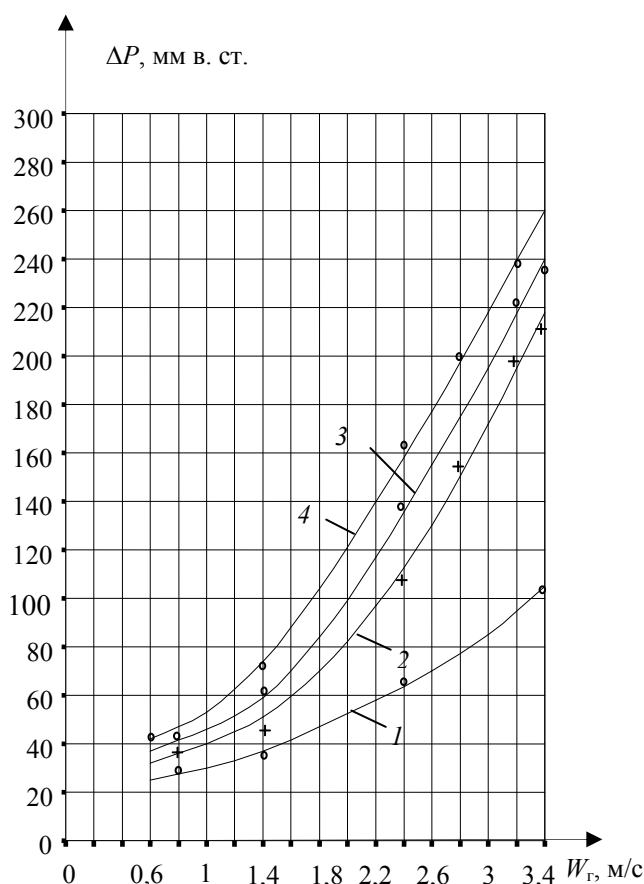


Рис. 4. Зависимость гидравлического сопротивления массообменной тарелки с сепаратором от скорости газа при плотности орошения q , $\text{м}^3 (\text{м} \cdot \text{с})$:
1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 7

При аппроксимации опытных данных на ЭВМ получена зависимость для расчета гидравлического сопротивления ΔP , мм в. ст., ситчатой тарелки с сепарационным устройством в зависимости от средней скорости газа W_r и плотности орошения q

$$\Delta P = 31,19 W_r^{1,09} q^{0,354}. \quad (2)$$

Среднее квадратичное отклонение экспериментальных и расчетных данных составляет 15,5%.

Заклучение. Разработана новая конструкция сепаратора для массообменных тарелок. Сепарационное устройство не только эффективно разделяет фазы при скоростях газа до 3 м/с на сечение колонны, но и создает дополнительную поверхность фазового контакта, а также организует направленное (прямое или обратное) циркуляционное движение жидкости на лотне тарелки при относительно невысоком гидравлическом сопротивлении тарелок.

На основании проведенных экспериментальных исследований построены графические зависимости относительного брызгоуноса и гидравлического сопротивления от скорости газа и плотности орошения. При обработке опытных данных на ЭВМ получены расчетные зависимости для нахождения относительного брызгоуноса и потерь давления в газовой фазе.

Визуально установлено, что при повышенных нагрузках по газовой фазе значительная часть отделяемых от газа капель перебрасывается через разделительную перегородку и попадает в другую зону сепарации. Для устранения данного эффекта предлагается увеличить высоту разделительной перегородки, а ее саму изготавливать перфорированной.

В дальнейшем предполагается экспериментально исследовать брызгоунос и гидравлическое сопротивление тарелки с сепаратором, установленным по схеме б рис. 1, а также изучить их массообменные характеристики.

Литература

- Боровик, А. А. Исследование гидродинамических параметров ситчатой тарелки с коническим пластинчатым отбойником / А. А. Боровик, С. К. Протасов, Д. И. Мисюля // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – Минск: БГТУ, 2007. – Вып. XV. – С. 122–126.
- Тарелка для теплообменного аппарата: патент на вынаходства № 12315 / С. К. Протасов, А. А. Боровик.
- Протасов, С. К. Исследование гидродинамических параметров ситчатой тарелки с новым каплеотбойником / С. К. Протасов, А. А. Боровик, Н. П. Матвейко // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 25–27 ноября 2009 г.: в 2 ч. – Минск, 2009. – Ч. 1. – С. 47–50.

Поступила 31.03.2010

УДК 66.067.34

А. А. Боровик, доцент (БГТУ); С. К. Протасов, доцент (БГТУ)

НОВАЯ МЕТОДИКА РАСЧЕТА ФИЛЬТРОВ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ С ДВИЖУЩЕЙСЯ ПОВЕРХНОСТЬЮ ФИЛЬТРОВАНИЯ

В работе выполнен анализ современных методов расчета процесса фильтрования при постоянной разности давлений в аппаратах с движущейся поверхностью фильтрования. Отмечено, что существующие методы расчета не учитывают изменения толщины слоя осадка твердых частиц на фильтрующей поверхности от входа в зону фильтрования до выхода из нее. Все это приводит к снижению точности вычислений. С применением элементов дифференциального исчисления получены расчетные зависимости, позволяющие определить частоту вращения либо производительность непрерывно действующих аппаратов барабанного и ленточного типов по получаемому фильтрату с учетом изменения толщины осадка.

In work the analysis of existing methods of calculation of process of filtering at constant difference of pressure in devices with a moving surface of filtering. It is noticed that existing design procedures do not consider change of thickness of layer of deposit of firm particles on filtering surface from an input in zone of filtering to an exit from it. It leads to essential decrease in accuracy of calculations. With application of elements in differential calculus settlement dependences allowing are received to define frequency of rotation or productivity of continuously operating devices of drum-type and tape types on a received filtrate taking into account change of thickness of deposit.

Введение. В химической, нефтехимической, пищевой и других смежных с ними отраслях промышленности нашли широкое применение процессы фильтрования.

Фильтрование – это процесс разделения неоднородных систем с твердой дисперсной фазой пористыми перегородками, способными пропустить жидкость или газ и задерживать твердые частицы.

При разделении суспензий способом фильтрования получается осадок твердых частиц и фильтрат – жидкая фаза, прошедшая через пористую перегородку. При фильтровании газов на перегородке образуется осадок твердых частиц, а за перегородкой – очищенный от пылевых частиц газ. Движущей силой процесса является разность давлений ΔP по обе стороны пористой перегородки. При фильтровании достигается высокая разделительная способность по фазам даже при работе с тонкодисперсными неоднородными системами, что является несомненным достоинством данного процесса.

В промышленности фильтрование проводят в фильтрах периодического или непрерывного действия.

В периодически действующих фильтрах фильтровальная перегородка неподвижна, а все стадии (собственно фильтрование, промывка, продувка и выгрузка осадка) осуществляются в одном месте (аппарате), но в разное время. В фильтрах непрерывного действия фильтрующая поверхность, как правило, перемещается, причем все стадии процесса происходят одновременно, но в разных местах аппарата.

Фильтры периодического действия работают при постоянной или переменной разности давлений, а непрерывно действующие

фильтры – в режиме постоянного перепада давлений.

При расчете стадии фильтрования суспензий в периодически действующих фильтрах, работающих при постоянной разности давлений ΔP , используется известное уравнение [1, 2, 3]

$$V_F^2 + CV_F = K\tau, \quad (1)$$

где V_F – объем фильтрата, прошедший через единицу площади фильтрующей поверхности; C – константа фильтрования, характеризующая гидравлическое сопротивление фильтровальной перегородки; K – константа фильтрования, учитывающая физико-химические свойства осадка и жидкости, а также величину движущей силы процесса ΔP ; τ – время фильтрования. При этом C и K могут быть найдены с помощью следующих зависимостей:

$$C = \frac{R_{\phi.п}}{r_0 x_0}; \quad (2)$$

$$K = \frac{2 \Delta P}{\mu r_0 x_0}, \quad (3)$$

где $R_{\phi.п}$ – сопротивление фильтровальной перегородки; r_0 – удельное объемное сопротивление слоя осадка; x_0 – отношение объема осадка к объему получаемого фильтрата; μ – коэффициент динамической вязкости фильтрата.

При дифференцировании выражения (1) получено уравнение для определения скорости фильтрования

$$\frac{dV_F}{d\tau} = \frac{K}{2(V_F + C)}. \quad (4)$$

Из (4) следует, что скорость фильтрования уменьшается с ростом объема полученного фильтрата, что вызвано увеличением толщины, а значит, и сопротивления осадка твердых частиц.

Уравнения (1) и (4) в общем случае справедливы лишь при условии одинаковой толщины слоя осадка на всей поверхности фильтрования в любой момент времени.

Вместе с тем зависимость (1) применяется и для расчета непрерывно действующих фильтров с подвижной поверхностью фильтрования, например, барабанных и ленточных [1, 2, 3]. При этом на основании практических наблюдений задается наименьшая допустимая толщина слоя осадка h_{oc} , выходящего из зоны собственно фильтрования, чем обеспечивается наибольшая производительность и устойчивое удаление осадка с поверхности фильтрования.

Эту высоту слоя осадка принимают одинаковой по всей поверхности фильтрования.

Для заданных h_{oc} и площади фильтрованной поверхности S находят удельный объем пропускаемого через перегородку фильтрата

$$V_F = \frac{h_{oc}}{x_0}. \quad (5)$$

Затем с помощью уравнения (1) определяют время фильтрования τ , т. е. время нахождения элемента фильтрующей поверхности в зоне фильтрования, в течение которого на нем образуется осадок толщиной h_{oc} . При этом в [2] сопротивлением фильтровальной перегородки пренебрегают, т. е. $R_{ф.п} = 0$. Далее на основании найденной τ рассчитывают скорость движения фильтровальной ткани (для цилиндрических поверхностей фильтрования барабанных фильтров – угловую скорость ω или частоту вращения n).

Однако в действительности толщина слоя осадка увеличивается от нуля на входе элемента фильтрующей поверхности в зону фильтрования до максимального значения на выходе указанного элемента из зоны фильтрования. Причем увеличение толщины осадка не является линейным. Это означает, что нельзя воспользоваться также средним значением высоты осадка $h_{oc}/2$. Следовательно, методики расчета производительности фильтра и скорости движения фильтрующей поверхности, представленные в [1–3], являются приближенными. Причем ошибка вычислений увеличивается с уменьшением скорости движения поверхности фильтрования.

Основная часть. В связи с этим разработана усовершенствованная методика расчета непрерывно действующих фильтров, учитывающая изменение толщины слоя осадка на любом

фильтрующем элементе от входа в зону фильтрования до выхода из указанной зоны.

Рассмотрим вначале процесс непрерывного фильтрования на цилиндрической поверхности барабанного фильтра, вращающегося вокруг своей оси с постоянной угловой скоростью ω (рис. 1).

Выделим на поверхности фильтрования элементарный участок площадью dF . Толщину осадка твердых частиц на поверхности этого участка можно считать величиной постоянной во всех точках в данный момент времени.

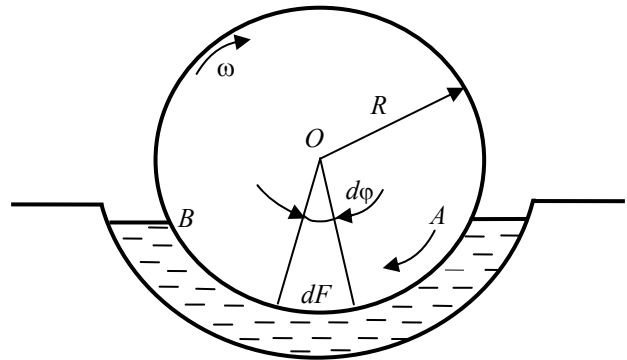


Рис. 1. Схема процесса фильтрования на барабанном фильтре

Запишем для выделенного участка dF уравнение фильтрования (1)

$$V_F + 2CV_F = K\tau_{\phi}. \quad (6)$$

Следовательно,

$$V_F = \sqrt{C^2 + K\tau_{\phi}} - C. \quad V_F = \frac{dV}{dF}. \quad (7)$$

При этом

$$V_F = \frac{dV}{dF}. \quad (8)$$

В уравнениях (6), (7), (8) dV – объем фильтрата, прошедшего через фильтрующий элемент площадью dF за время нахождения в зоне фильтрования τ_{ϕ} ; C и K – константы фильтрования, полученные для неподвижной поверхности барабана, погруженной в данную суспензию. Кроме того,

$$\tau_{\phi} = \frac{m_d}{n}, \quad (9)$$

где m_d – доля поверхности фильтрования, т. е. отношение длины участка фильтрования AB ко всей длине окружности; n – частота вращения барабана. Тогда

$$V_F = \frac{dV}{dF} = \sqrt{C^2 + \frac{m_d K}{n}} - C. \quad (10)$$

Однако

$$dF = h dL, \quad (11)$$

где h – ширина фильтровальной ленты, обтягивающей поверхность барабана; dL – элементарная длина выделенного участка фильтрования.

$$dL = R d\varphi, \quad (12)$$

где R – радиус поверхности фильтрования; $d\varphi$ – элементарный центральный угол.

Выразим $d\varphi$ следующим образом:

$$d\varphi = 2\pi n d\tau_\phi, \quad (13)$$

где $d\tau_\phi$ – элементарный промежуток времени фильтрования. Тогда

$$dL = R 2\pi n d\tau_\phi, \quad (14)$$

$$dL = h R 2\pi n d\tau_\phi, \quad (15)$$

$$V_F = \frac{dV}{dF} = \frac{dV}{h R 2\pi n d\tau_\phi} = \sqrt{C^2 + \frac{m_d K}{n}} - \tilde{N}. \quad (16)$$

Но $dV/d\tau_\phi = Q$ – объемная производительность фильтра по фильтрату. Таким образом, искомая зависимость примет вид

$$Q = \frac{dV}{d\tau_\phi} = \left(\sqrt{C^2 + \frac{m_d K}{n}} - C \right) 2\pi n h R. \quad (17)$$

Далее рассмотрим процесс непрерывного фильтрования на плоской поверхности ленточного фильтра,двигающейся с постоянной скоростью W .

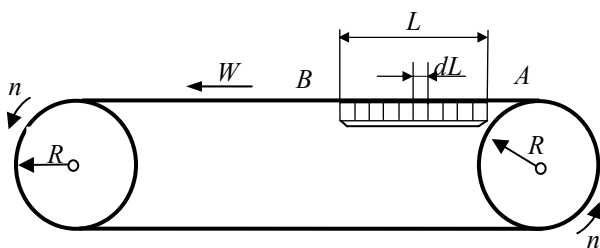


Рис. 2. Схема процесса фильтрования на ленточном фильтре

Аналогичным образом выделим на поверхности фильтрования AB (рис. 2) элементарный участок площадью dF , для которого запишем уравнение фильтрования (7)

$$V_F = \frac{dV}{dF} = \sqrt{C^2 + K \tau_\phi} - C. \quad (18)$$

При этом

$$dF = h dL, \quad (19)$$

$$dL = W R d\tau_\phi = 2\pi n R d\tau_\phi, \quad (20)$$

$$dF = h 2\pi n R d\tau_\phi. \quad (21)$$

Время τ_ϕ нахождения фильтрующего элемента в зоне фильтрования определим как

$$\tau_\phi = \frac{L}{W} = \frac{L}{2\pi n R}. \quad (22)$$

Тогда

$$V_F = \frac{dV}{h 2\pi n R d\tau_\phi} = \sqrt{C^2 + \frac{KL}{2\pi n R}} - C, \quad (23)$$

и уравнение для определения объемной производительности по фильтрату примет вид

$$Q = \frac{dV}{d\tau_\phi} = \left(\sqrt{\frac{KL}{2\pi n R}} - C \right) h 2\pi n R. \quad (24)$$

Таким образом, задаваясь частотой вращения n , с помощью зависимостей (17) и (24) можно определить объемный расход Q получаемого фильтрата либо по заданному технологией объемному расходу Q вычислить соответствующую частоту вращения барабана n .

Заключение. В работе проведен анализ существующих методов расчета процесса фильтрования при постоянной разности давлений в аппаратах с движущейся поверхностью фильтрования. Отмечено, что существующие методы расчета не учитывают изменения толщины слоя осадка твердых частиц на фильтрующей поверхности, поэтому являются приближенными. С применением элементов дифференциального исчисления получены расчетные зависимости, позволяющие определить частоту вращения либо производительность непрерывно действующих аппаратов барабанного и ленточного типов по получаемому фильтрату с учетом изменения толщины осадка.

Литература

1. Павлов, К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: учеб. пособие для ВУЗов / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. – М., 2007. – 576 с.
2. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М., 1973. – 752 с.
3. Жужиков, В. А. Фильтрование. Теория и практика разделение суспензий / В. А. Жужиков. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1980. – 398 с.

Поступила 31.03.2010

УДК 621.928.37+621.928.93

Д. И. Мисюля, аспирант (БГТУ)

СНИЖЕНИЕ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ В ЦИКЛОНАХ

В статье представлен аналитический обзор существующих способов снижения гидравлического сопротивления циклонов, приведена их условная классификация. Описаны основные достоинства и недостатки различных раскручивающих устройств и других конструкций. Применение специальных раскручивателей позволяет снизить потери давления в циклонах на 20% без изменения коэффициента очистки. Энергопотребление циклонов может быть уменьшено более чем на 50%, однако эффективность разделения при этом ухудшится, что, как правило, недопустимо в промышленности.

In the article the short literary review of existing ways of decrease energy consumption of cyclones is resulted, and also conditional classification of these ways is given. The basic designs blade deswirlers and untwisting devices, established on an exit from a cyclone are described. Examples of updating of an exhaust pipe for decrease cyclone pressure drop are shown. The basic advantages and demerits of the resulted designs are analyzed. Installation of the untwisting device allows to lower energy losses in a cyclone by as much as 20% without change of factor of clearing. Pressure drop across the cyclone can be lowered on 50% and above, however efficiency of gas treating thus decreases, that, as a rule, is inadmissible in the industry.

Введение. Циклоны – наиболее распространенные аппараты газоочистки, широко применяемые для отделения пыли от газов и воздуха, в том числе аспирационного. При небольших капитальных затратах и эксплуатационных расходах циклоны обеспечивают очистку газов от частиц пыли размером более 10 мкм с эффективностью 80–95% [1].

Энергопотребление циклонов напрямую зависит от их гидравлического сопротивления, которое составляет существенную часть общих потерь в системах очистки газа. Поэтому снижение потерь энергии в этих аппаратах является весьма актуальной задачей.

Основная часть. Сопротивление циклонных аппаратов связано главным образом с вращательным движением газа и потерей кинетической энергии выходящего вихревого потока [2]. Однако коэффициент сопро-

тивления циклона также зависит от его геометрических параметров, состояния внутренней поверхности стенок, скорости, вязкости и запыленности газа (концентрации и крупности взвешенных частиц) [3]. В связи с этим существующие способы снижения сопротивления условно можно разделить на следующие группы:

- 1) применение специальных раскручивающих устройств;
- 2) модификация выхлопной трубы;
- 3) другие способы снижения гидравлических потерь в циклонах.

Снижение потерь энергии в циклонах с помощью специальных раскручивающих устройств. Во многих случаях для уменьшения интенсивности крутки в выхлопной трубе применяются лопастные раскручиватели, представленные на рис. 1.

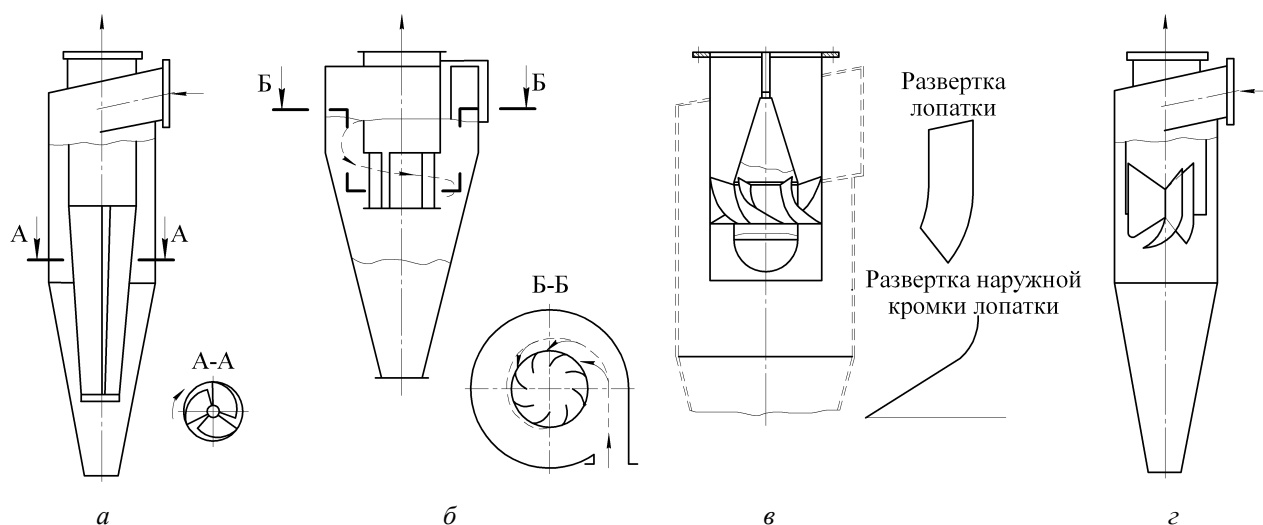


Рис. 1. Циклоны с лопастными раскручивателями:

а – коническим; б – в виде профилированных лопаток; в – винто-лопастным; з – радиально-лопастным

Конический раскручиватель (рис. 1, а) снизил потери давления в циклонах ЦН-24 на 16–18% и увеличил степень очистки с 74 до 77% [4]. Оборудование циклона ЦН-15 коническим раскручивателем уменьшает гидравлическое сопротивление на 18–20% и сохраняет качество очистки. Однако в циклоне ЦН-11, наряду с уменьшением сопротивления, он приводит к снижению эффективности очистки на 1–2% [4]. Причина в том, что удлинение выхлопной трубы в виде конуса с продольными щелями обеспечивает равномерный расход газа по длине циклона, выравнивает радиальные токи и несколько снижает вращательную скорость.

В подобной конструкции [5] выхлопная труба циклона (рис. 1, б) снабжена профилированными лопатками, опущенными в корпус циклона. Чтобы газовый поток поступал на лопатки сбоку, основание под ними закрыто листом.

Винто-лопастной раскручиватель (рис. 1, в) позволяет снизить сопротивление аппаратов ЦН-15 на 20%, а ЦН-11 на 22–24% без изменения коэффициента очистки [4].

С помощью радиально-лопастного раскручивателя (рис. 1, г) достигается восстановление 30–40% затрачиваемой энергии, однако его использование приводит к ухудшению качества очистки на 1,5–2,5% из-за изменения структуры восходящего потока [4].

В качестве раскручивающих устройств, устанавливаемых на выходе из циклона (рис. 2), предложены кольцевые диффузоры, отвод и улитка [6].

При установке кольцевого диффузора (рис. 2, а) сопротивление циклонов снижается. При этом чем сильнее закручивание потока в циклоне, тем больший эффект дает диффузор. Так, если для одиночного циклона ЦН-15 снижение сопротивления составляет примерно 14%, то для циклона типа ЦНС-8, в котором крутка потока интенсивнее, это снижение составляет 15%. В случае группового циклона, состоящего из аппаратов ЦН-15, снижение гидравлических потерь составляет 13%, а для аппаратов ЦНС-8 – 17% [6].

Установка кольцевого диффузора целесообразна не только при работе на выхлоп, но и в сети. В последнем случае диаметр участка за диффузором принимается равным диаметру его выходного сечения. В обоих случаях полезно в широком сечении участка за диффузором дополнительно установить радиальные пластины (рис. 2, б).

Оптимальное число пластин для кольцевого диффузора с направляющим устройством равно трем. Сопротивление циклона может быть еще больше снижено, если пластины будут на входе плавно загнуты по направлению вращающегося потока [6].

Поскольку кольцевой диффузор устанавливается за циклоном, он не влияет на эффективность очистки, что является его основным достоинством перед раскручивающими устройствами, снижающими вместе с сопротивлением также и коэффициент очистки.

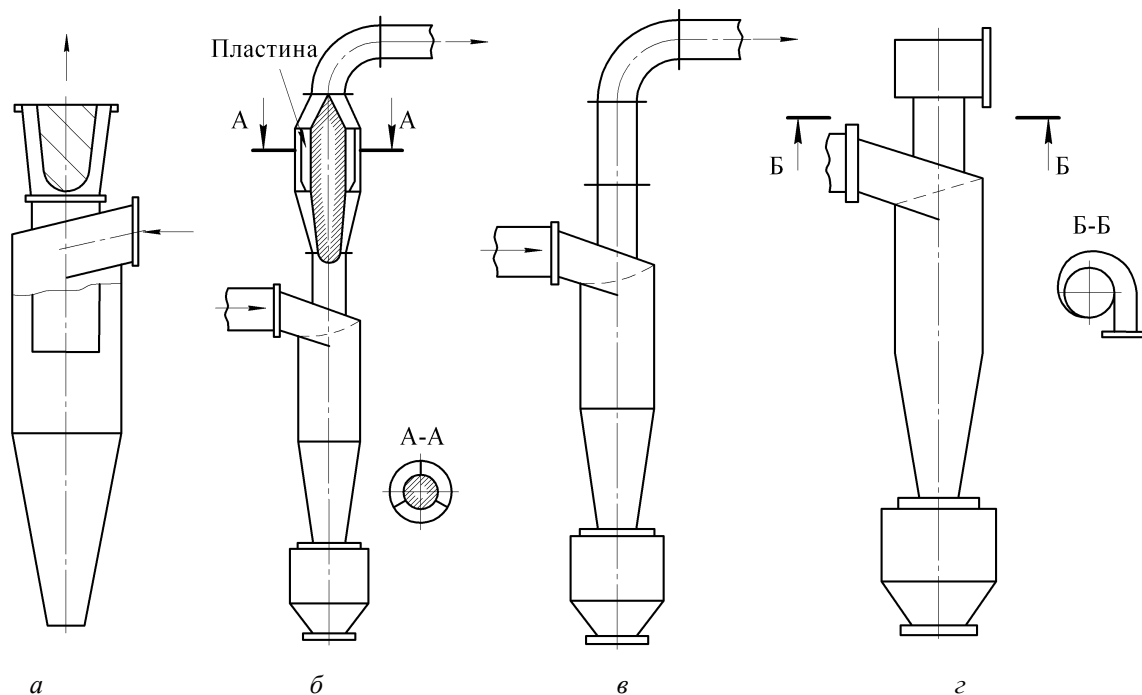


Рис. 2. Циклоны с раскручивающими устройствами, устанавливаемыми на выходе из выхлопной трубы: а – кольцевой диффузор; б – кольцевой диффузор с радиальными пластинами и отводом; в – отвод; г – улитка

Установка отвода (рис. 2, б, в) способствует дополнительному раскручиванию потока за циклоном, и, наоборот, одностороннее вращение потока за циклоном гасит в некоторой степени вторичные токи (парные вихри) в отводе. Расположение отвода под углом 90° после кольцевого диффузора, следующего за циклоном (рис. 2, б), не повышает суммарное сопротивление, а даже несколько снижает его.

Улитка (рис. 2, г), установленная на выходе из выхлопной трубы, снижает коэффициент сопротивления на 4–5% [6].

Уменьшение энергопотребления циклонов за счет модификации выхлопной трубы. Для снижения энергопотребления циклонных пылеуловителей Стейрмандом [7] было предложено использовать коническую расходящуюся выхлопную трубу (рис. 3, а). Такое решение с целью уменьшения осевой скорости газового потока в выхлопной трубе является весьма эффективным средством и по мнению других ученых [8].

Людвиг [9] установил, что использование выхлопной трубы с прорезями (рис. 3, б) позволяет снизить гидравлические потери в циклоне на 35%.

Аналогичной конструкции циклон представлен на рис. 3, в [10], на выхлопной трубе которого расположены вырезы, направленные по образующей.

Использование перфорированной выхлопной трубы с открытым нижним основанием практически не влияет на сопротивление ци-

клона, а применение той же трубы но с закрытым нижним основанием – уменьшает потери давления на 10% [11]. Аналогичный способ снижения энергопотребления циклонов был предложен и ранее [12].

Специалисты объединенного машиностроительного завода Аугсбурга и машиностроительного общества Нюрнберга разработали для снижения гидравлического сопротивления конструкцию циклона с перегородками в выхлопной трубе, представленную на рис. 3, г [13].

Запыленный газ через спиралеобразный входной патрубок 2 поступает в цилиндрическую часть корпуса 1 циклона, движется по спирали вниз и очищается от пыли, которая отбрасывается к стенке корпуса 1 аппарата и падает вниз. Очищенный воздух входит в расположенные в нижней части выхлопной трубы 3, подобные турбине направляющие перегородки 4, которые согнуты вверх и внутрь таким образом, что направляют газ отдельными потоками вверх параллельно друг другу, плавно изменяя их движение. Далее в постепенно расширяющемся канале 5 происходит преобразование части кинетической энергии газа в давление.

Сопоставление различных конструктивных решений, основанных на применении специальных раскручивающих устройств и модификации выхлопной трубы, приведено на рис. 4, на котором в относительных единицах указаны потери давления в сравнении с цилиндрической выхлопной трубой [14].

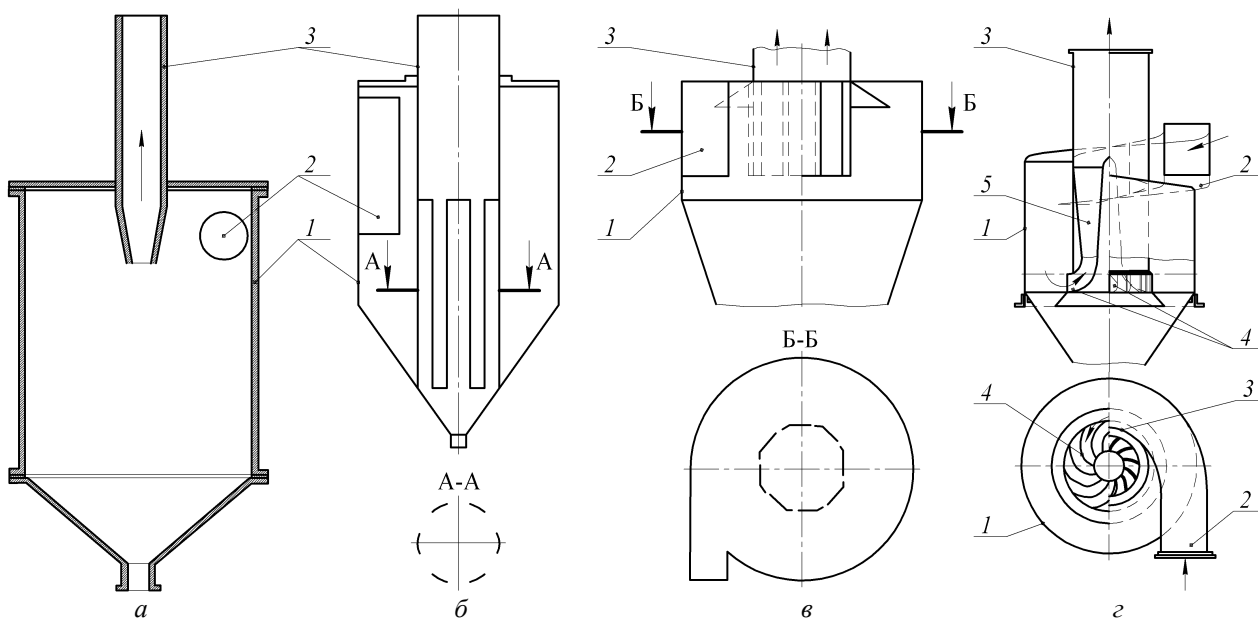


Рис. 3. Конструкции циклонов с различными по исполнению выхлопными трубами:

а – с конически расширяющейся; б – с прорезями; в – с вырезами; г – с перегородками;

1 – корпус; 2 – входной патрубок; 3 – выхлопная труба; 4 – перегородки; 5 – расширяющийся канал

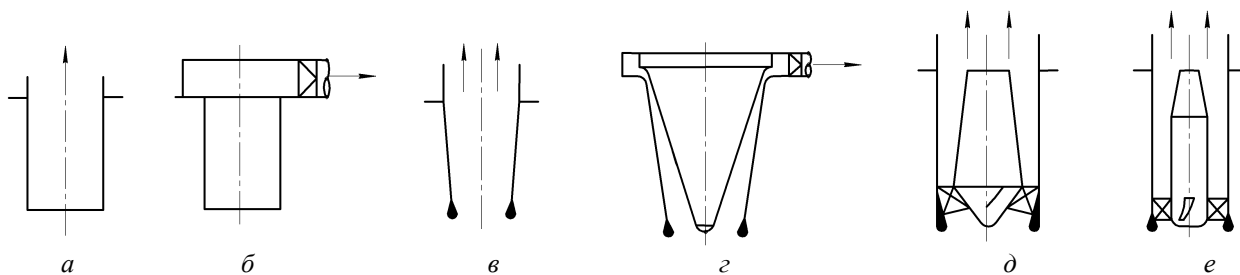


Рис. 4. Относительные величины коэффициентов потерь давления при различных конструкциях выхлопной трубы и вставок (значения даны по отношению к цилиндрической выхлопной трубе):

$a - 1,00$; $b - 0,88$; $v - 0,69$; $z - 0,60$; $d - 0,56$; $e - 0,38$

Другие способы снижения гидравлических потерь в циклонах. Китайские ученые из Пекинского университета [15–17] разработали более простой и практичный способ снижения гидравлических потерь, который применим для любого циклона и заключается в установке специального стержня определенного поперечного сечения и длины (рис. 5, а), увеличивающего сопротивление внешнему потоку и снижающего внутреннему. При сохранении эффективности очистки стержень с эллиптическим поперечным сечением уменьшает потери энергии в циклоне до 20%. При установке цилиндрического стержня сопротивление может быть снижено более чем на 50%, однако эффективность разделения при этом падает на 4,8%. Применение стержня прямоугольной формы в сравнении с цилиндрической дает больший эффект в снижении потерь давления в циклонных аппаратах.

Россман [18] установил, что, увеличивая шероховатость внутренней поверхности корпуса циклона (рис. 5, б), можно снизить гидравличе-

ские потери в нем на 37%, в то время как эффективность остается постоянной или уменьшается незначительно. Дополнительное увеличение шероховатости внутренней поверхности входного патрубка, выхлопной трубы и отвода твердого материала вызывает усиление эффекта понижения сопротивления.

Как средство для увеличения производительности циклонов (снижения гидравлического сопротивления) используют комбинированную подачу запыленных потоков на вход аппарата и вдоль оси навстречу друг другу [19]. Схема циклона СИОТ-М1 с комбинированной подачей запыленного газа показана на рис. 5, в. В результате взаимодействия основного потока со стенкой корпуса вблизи оси аппарата образуется зона пониженного давления. При соединении данной зоны с источником пылеобразования происходит подсос дополнительного потока запыленного газа, который получает закрутку в сторону вращения основного потока.

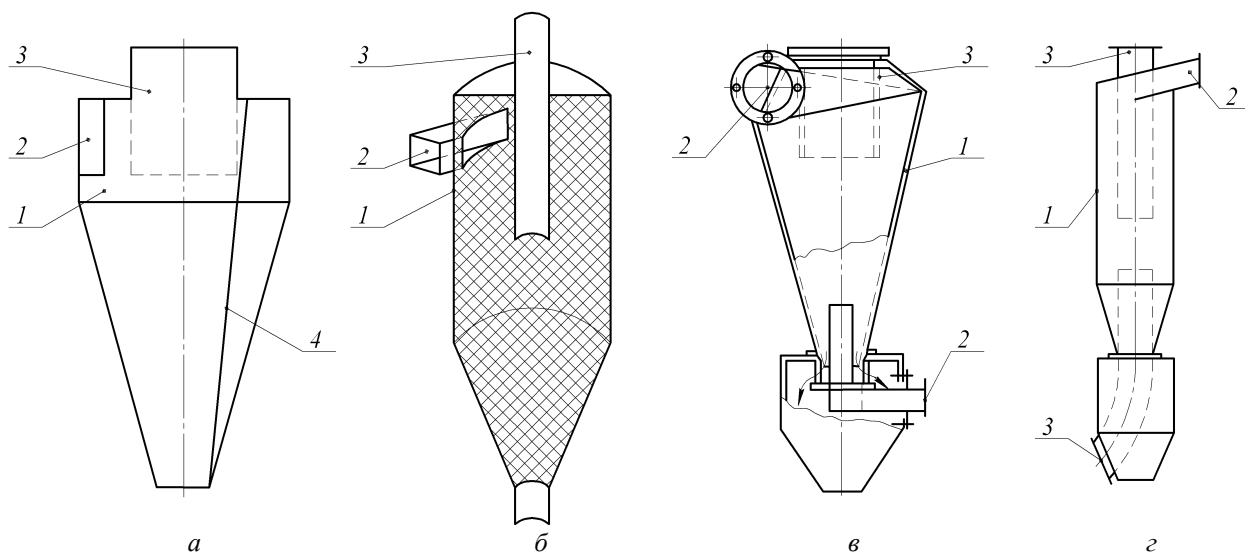


Рис. 5. Конструкции циклонов:

а – со стержнем; б – с повышенной шероховатостью внутренней поверхности корпуса;
в – с комбинированной подачей запыленного газа; г – с двойным выводом очищенного газа;
1 – корпус; 2 – патрубок для входа газа; 3 – патрубок для отвода газа; 4 – стержень

Отметим, что при одних и тех же потерях давления коэффициент местного сопротивления сухих циклонов с комбинированной подачей запыленного воздуха снижается в 2,0–2,5 раза в сравнении с нормализованными конструкциями, за счет чего производительность по газу может быть повышена в 1,4–1,5 раза. Эффективность циклонов с комбинированной подачей запыленных потоков в отличие от циклонов нормализованных конструкций практически не изменяется [20].

Циклоны с двойным выводом очищенного газа (рис. 5, з) исследовались Семибратовским филиалом НИИОГАЗ совместно с Уральским химическим институтом. Установлено, что при использовании двойного способа вывода очищенного потока из циклона снижаются удельные энергозатраты на очистку газа при эффективности не меньшей, чем у циклонов ЦН-15, при этом разрежение в бункере в несколько раз ниже. В итоге уменьшается подсос воздуха и, следовательно, поддерживается на постоянном уровне эффективность пылеулавливания [21].

Кеушниц [22] также установил, что применение дополнительного, расположенного на одной оси отвода очищенного газа снижает сопротивление и улучшает эффективность очистки. Подобное решение предложено и другими учеными [23].

Заключение. Исходя из основного назначения циклона – обеспечивать максимальный коэффициент улавливания при минимальном гидравлическом сопротивлении, наиболее перспективным является применение раскручивающих устройств, устанавливаемых внутри выхлопной трубы или на выходе из нее. Однако выбор раскручивателя должен производиться с учетом аэродинамических особенностей циклонного процесса.

Литература

1. Завьялов, С. В. Газоочистное и пылеулавливающее оборудование, выпускаемое заводами-изготовителями Российской Федерации: Сборник справочно-информационных материалов / С. В. Завьялов, Д. М. Абрамович; Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь. – Минск: РУП «Бел НИЦ “Экология”», 2006. – 174 с.
2. Идельчик, И. Е. К вопросу о гидравлическом сопротивлении циклонов / И. Е. Идельчик // ИФЖ. – 1969. – Т. XVI, № 5. – С. 899–901.
3. Циклоны НИИОГАЗ. Руководящие указания по проектированию, изготовлению, монтажу и эксплуатации. – Ярославль, 1970. – 95 с.
4. Первов, А. А. Аэродинамические исследования циклонов НИИОГАЗа с устройствами для снижения гидравлического сопротивления /

А. А. Первов // Механическая очистка промышленных газов / НИИОГАЗ; под ред. Б. Ф. Подошвенникова. – М.: Машиностроение, 1974. – С. 160–170.

5. Fliehkraftabscheider: pat. 49384 DDR, IPK B 02 H, Kl. 50 e, 3/10 / W. Kutter; patentinhaber W. Kutter. – WP 50 e / 105737; anmelde-tag 27.07.1964; ausgabetag 05.08.1966.

6. Идельчик, И. Е. Гидравлическое сопротивление циклонов, его определение, величина и пути снижения / И. Е. Идельчик // Механическая очистка промышленных газов / НИИОГАЗ; под ред. Б. Ф. Подошвенникова. – М.: Машиностроение, 1974. – С. 135–159.

7. Stairmand, C. J. Pressure Drop in Cyclone Separators / C. J. Stairmand // Engineering. – 1949. – Vol. 168, № 4369. – P. 409–412.

8. Янковский, С. С. Основные пути совершенствования аппаратов инерционной очистки газов / С. С. Янковский, Л. Я. Градус // Сер. ХМ-14, Промышленная и санитарная очистка газов: Обзорная информация. – М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1985. – 46 с.

9. Ludewig, H. Modellversuche am Zyklon über den Einfluß der Tauchrohrtiefe auf Abscheidegrad und Druckverlust / H. Ludewig // Maschinenbautechnik. – 1958. – Bd. 7, № 8. – S. 416–421.

10. Fliehkraftabscheider: pat. 49385 DDR, IPK B 02 H, Kl. 50 e, 3/10 / E. Schlender; patentinhaber E. Schlender. – WP 50 e / 105748; anmelde-tag 29.01.1963; ausgabetag 05.08.1966.

11. Shepherd, C. B. Flow Pattern and Pressure Drop in Cyclone Dust Collectors / C. B. Shepherd, C. E. Lapple // Industrial and Engineering Chemistry. – 1939. – Vol. 31, № 8. – P. 972–984.

12. Cleaner for gaseous fluids: pat. 2010231 US, IPK B 04 C 7/00 / C. H. Heist; – № 587622; filed 20.01.1932; pub. 06.08.1935.

13. Durch Fliehkraft wirkender Luftreiniger mit im Luft-Abzugrohr angeordneten festen Scheidewänden: pat. 134360 DE, Kl. 50 e / Vereinigte Maschinenfabrik Augsburg und Maschinenbaugesellschaft Nürnberg. – ausgegeben 02.09.1902.

14. Bohnet, M. Zyklonabscheider zum Trennen von Gas/Feststoff-Strömungen / M. Bohnet // Chemie-Ingenieur-Technik. – 1982. – Bd. 54, № 7. – S. 621–630.

15. Wang, L. Z. Reducing Pressure Drop in Cyclones by a Stick / L. Z. Wang, L. Ye // Aerosol Science and Technology. – 1999. – Vol. 31, № 2–3. – P. 187–193.

16. Wang, L. Z. Effect of a Stick on the Flow Field in a Cyclone and the Pressure Drop Reduction Mechanism / L. Z. Wang, Q. S. Yan, L. L. Liu // Aerosol Science and Technology. – 2001. – Vol. 35. – P. 909–913.

17. Wang, J. J. Effect of a Stick on the Gas Turbulence Structure in a Cyclone Separator / J. J. Wang, L. Z. Wang, C. W. Liu // *Aerosol Science and Technology*. – 2005. – Vol. 39. – P. 713–721.

18. Zyklon: pat. 406831 B AT, IPK B 04 C 3/00 / G. Rossman; patentinhaber Voest-Alpine industrieanlagenbau GMBH. – 988/99; anmeldetag 02.06.1999; ausgabetag 25.09.2000.

19. Платонов, А. М. Экономичные сухие циклоны с комбинированной подачей закрученных запыленных потоков / А. М. Платонов // *Промышленная и санитарная очистка газов*. – 1984. – № 5. – С. 2–3.

20. Повышение производительности циклонов путем осевой подачи дополнительного потока / В. Б. Рабинович [и др.] // *Промышленная и санитарная очистка газов*. – 1983. – № 4. – С. 4–5.

21. Штокман, Е. А. Очистка воздуха: учеб. пособие / Е. А. Штокман. – М.: Изд-во АСВ, 2007. – 312 с.

22. Verfahren und vorrichtung zum trennen von wenigstens einem stoff aus einem medium: pat. 392924 B AT, IPK5 B 04 C 3/00, B 04 C 5/02 / J. Keuschnigg; patentinhaber Voest-Alpine Krems Gesellschaft M.B.H. – № 1200/89; anmeldetag 18.05.1989; ausgabetag 10.07.1991.

23. Einrichtung zum abscheiden von feststoffen aus gasen: pat. 383052 B AT, IPK4 B 04 C 5/00, B 01 D 45/12 / E. Brunnmair, K. Faltejssek, M. Nagl; patentinhaber Voest-Alpine Actiengesellschaft. – № 2256/85; anmeldetag 31.07.1985; ausgabetag 11.05.1987.

Поступила 31.03.2010

РЕФЕРАТЫ

.....

УДК 536.42+541.124

Башкиров, Л. А. **Научно-исследовательская работа – фундамент инновационно-педагогической деятельности преподавателя** / Л. А. Башкиров // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в – 2010. – Вып. XVIII. – С. 3–7.

На конкретных примерах (самоорганизующиеся системы, фотокатализ) показано, что содержание учебников по фундаментальным дисциплинам, в том числе по физической химии, как правило, отстает от бурного развития фундаментальных наук. В какой-то степени этот недостаток учебников компенсируют обзорные статьи, публикуемые в авторитетных научных журналах, а также преподаватели при изложении лекционного материала, в котором используются результаты научно-исследовательских работ, проведенных на кафедре физической и коллоидной химии Белорусского государственного технологического университета в течение последних 25 лет в области физической химии твердого тела.

Библиогр. – 1 назв.

УДК 378:666

Левицкий, И. А. **Кафедре технологии стекла и керамики – 75 лет** / И. А. Левицкий, Н. М. Бобкова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 8–18.

Приведены краткие сведения об организации кафедры технологии стекла и керамики, которой в 2010 г. исполнилось 75 лет. Перечислены основные научные направления работы кафедры, сведения по основным научно-исследовательским работам, выполненным научными группами кафедры, включающими профессорско-преподавательский состав, штатных научных сотрудников, аспирантов и магистрантов за период 2001–2010 гг. Руководителями научных групп являются профессора, доктора технических наук И. А. Левицкий, Н. М. Бобкова, И. В. Пищ; доценты, кандидаты технических наук Е. М. Дятлова, Г. Е. Рачковская, И. М. Терещенко. Приведены сведения о защищенных кандидатских диссертациях за указанный период, основных публикациях коллектива, патентно-информационной, выставочной деятельности, участии в научных симпозиумах, конференциях, семинарах. Представлены сведения о студенческой научной работе кафедры.

Библиогр. – 4 назв.

УДК 666.9

Кузьменков, М. И. **Кафедра химической технологии вяжущих материалов: основные достижения и этапы развития** / М. И. Кузьменков, А. А. Мечай // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 19–22.

В статье представлены основные этапы развития кафедры химической технологии вяжущих материалов и анализ состояния исследований по важнейшим научным направлениям. Дана характеристика основного научного направления кафедры по разработке физико-химических основ структурно-управляемого синтеза новых видов вяжущих и композиционных материалов строительного, технического и медицинского назначения. Приведены данные, характеризующие результаты работы кафедры по наиболее важным показателям.

Ил. 2.

УДК 06.01(091)

Левданский, Э. И. **Кафедра машин и аппаратов химических и силикатных производств: достижения и перспективы** / Э. И. Левданский, П. Е. Вайтехович // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 23–25.

В статье освещено становление и развитие кафедры «Машины и аппараты химических и силикатных производств», охарактеризованы основные научные достижения коллектива кафедры и результаты ее работы в сфере образования и подготовки высококвалифицированных специалистов.

УДК 66.011(091)

Протасов, С. К. **Организатору кафедры процессов и аппаратов химических производств** / С. К. Протасов // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 26–28.

Статья представляет собой краткий очерк производственной, научно-педагогической и общественной деятельности Заслуженного деятеля науки, Лауреата Государственной премии БССР, профессора, доктора технических наук Александра Ивановича Ершова.

УДК 541.138:669.691

Жарский, И. М. **Электрохимические процессы в ванадийсодержащих растворах** / И. М. Жарский, С. Е. Орехова, И. И. Курило // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 29–34.

Изучены кинетические характеристики окислительно-восстановительных процессов, протекающих в модельных кислых электролитах, содержащих различные валентные формы ванадия, а также в растворах первичного и восстановительного выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов. Определены порядки анодных реакций по V_2O_5 . Рассчитаны значения коэффициентов b уравнения Тафеля. Установлена зависимость между величиной эффективной энергии активации анодных процессов от значения электродного потенциала и сделан вывод о природе лимитирующих факторов для различных типов электродных материалов. Проведенные исследования показали, что использование электрохимического метода в процессе комплексной переработки дезактивированных ванадиевых катализаторов позволяет существенно повысить степень извлечения ванадийсодержащих компонентов (до 98%) на стадии проведения восстановительного выщелачивания, а также выделять из растворов выщелачивания ванадийсодержащие компоненты с высоким содержанием V_2O_5 , отвечающие требованиям ТУ на данный реагент.

Табл. 1. Ил. 6. Библиогр. – 3 назв.

УДК 541.138:669.691

Курило, И. И. **Электрохимическое растворение тройного сплава Co-Cu-Sn** / И. И. Курило, А. А. Черник, И. М. Жарский // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 35–40.

Изучена кинетика процесса электрохимического окисления тройного сплава Co-Cu-Sn в кислых электролитах. Определены области потенциалов активного анодного растворения и пассивации сплава. Установлено влияние величины анодного потенциала, ионного состава электролита, температурного и гидродинамического режимов на скорость процесса ионизации составляющих сплава. Рассчитаны значения эффективных энергий активации анодного процесса и сделан вывод о природе лимитирующих факторов. Выявлено, что на начальной стадии электрохимического окисления сплава наблюдается процесс селективного растворения электроотрицательной составляющей и накопление электроположительного компонента на поверхности образца. При прохождении через межфазную границу критического заряда ($23\text{--}25 \text{ Кл/см}^2$) процесс анодного растворения сплава Co-Cu-Sn становится равномерным с потенциалобразующей реакцией окисления более электроположительного компонента (Cu). При низких потенциалах и более развитой поверхности сплавов возможно псевдоселективное растворение сплава.

Ил. 7. Библиогр. – 5 назв.

УДК 536.666:544.344.015.2.014

Салычиц, О. И. **Кинетические характеристики и тепловые эффекты реакций фазообразования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов в системах MgO (MnO, FeO, CuO, Cu₂O, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂** / О. И. Салычиц, С. Е. Орехова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 41–46.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены тепловые эффекты реакций фазообразования твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x} \text{Э}_x \text{Al}_2\text{O}_4$ ($0,10 < x < 0,75$) и алюмосиликатов $Mg_{2-y} \text{Э}_y \text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($0,5 < y < 1,5$) в системах MgO (ЭО, Э₂O) – Al₂O₃ – SiO₂, где Э – Mn (II), Fe (II), Cu (I, II) и Zn. Установлены закономерности и изучена кинетика процессов фазообразования твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x} \text{Э}_x \text{Al}_2\text{O}_4$ и алюмосиликатов $Mg_{2-y} \text{Э}_y \text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ в системах MgO (MnO, FeO, CuO, Cu₂O, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂. Получены значения констант кинетических уравнений и энергий активации реакций фазообразования $Mg_{1-x} \text{Э}_x \text{Al}_2\text{O}_4$ и $Mg_{2-y} \text{Э}_y \text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$. Проведено сопоставление кинетических характеристик и тепловых эффектов реакций фазообразования твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x} \text{Э}_x \text{Al}_2\text{O}_4$ и алюмосиликатов $Mg_{2-y} \text{Э}_y \text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ в исследованных системах MgO (MnO, FeO, CuO, Cu₂O, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂.

Табл. 6. Ил. 1. Библиогр. – 10 назв.

УДК 666.11.01

Расчет вязкости многокомпонентных боросиликатных стекол / И. А. Левицкий [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 47–50.

Разработана методика построения регрессионной зависимости вязкости стекол от двух групп факторов (состава и температуры). Получено регрессионное уравнение зависимости низкотемпературной вязкости стекол системы Na₂O – CaO – B₂O₃ – Al₂O₃ – SiO₂ от состава и температуры. Создание адекватной математической модели позволяет проводить практические расчеты важного технологического свойства промышленно применимых боросиликатных стекол – температурной зависимости вязкости.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 3 назв.

УДК 666.21:666.172

Бобкова, Н. М. **Влияние SnO₂ на свойства сортовых стекол** / Н. М. Бобкова, А. В. Полешук, Е. Е. Трусова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 51–54.

Исследовано влияние SnO₂ на оптические и физико-химические свойства сортовых стекол. Установлено, что введение 4–8% SnO₂ в составы силикатных стекол способствует повышению плотности стекол, пока-

зателя преломления, дисперсии и химической устойчивости, что позволяет рекомендовать их для изготовления сортовой посуды. Показано, что невысокие значения микротвердости стекол могут быть обусловлены частичным встраиванием групп $[\text{SnO}_4]$ в кремнекислородную структурную сетку.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 21 назв.

УДК 666.3.022

Гидрофобизация – перспективный способ улучшения качества стеновых керамических материалов / И. В. Пищ [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 55–60.

Приведены результаты исследования влияния гидрофобизирующих органоинеральных покрытий на адгезионные свойства поверхности керамического кирпича. Определен оптимальный состав гидрофобизатора, режим нанесения и закрепления его на поверхности изделий. Установлено, что гидрофобизация поверхности улучшает влагозащитные характеристики и повышает показатели физико-химических свойств керамического кирпича.

Табл. 2. Ил. 6. Библиогр. – 7 назв.

УДК 666.01

Влияние вида и дисперсности кремнеземсодержащего компонента и температуры обжига на свойства и структуру керамики на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / Е. М. Дятлова, Е. С. Какошко, К. Б. Подболотов // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 61–65.

Исследовано влияние вида и дисперсности кремнеземсодержащего компонента и температуры обжига на пористость, плотность и термическое расширение керамики на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Показана возможность использования керамической массы, содержащей в качестве пластичного компонента огнеупорную глину, и кремнеземсодержащих материалов – сочетание кристаллического кварца (кварцевый песок) и аморфного кремнезема (кремнегель) – для обеспечения требуемого комплекса свойств керамическим электролитическим ключам для электродов рН-метрических приборов.

Табл. 2. Ил. 5. Библиогр. – 3 назв.

УДК 666.221.46

Оптимизация составов оптических стекол для волоконной оптики / М. В. Дяденко, И. А. Левицкий // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 66–73.

Статья посвящена актуальным проблемам получения стекол для волоконной оптики, к которым предъявляются высокие требования: отсутствие признаков фазового разделения; различие по величине температурного коэффициента линейного расширения должно составлять $(5-12) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; согласование по показателю преломления и вязкостным характеристикам. Исследовано влияние оксидов редкоземельных элементов (WO_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3) на комплекс технологических и физико-химических характеристик стекол для световодящей жилы. По результатам работы синтезированы составы стекол для оптического стекловолокна, удовлетворяющие основным требованиям, предъявляемым к ним. Указанные составы стекол могут использоваться в производстве волоконно-оптических изделий.

Ил. 4. Библиогр. – 7 назв.

УДК 666.3-183.2

Влияние борсодержащих добавок на свойства литевой термостойкой керамики / О. В. Кичкайло, И. А. Левицкий // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 74–79.

Исследовано воздействие борсодержащих добавок на синтез и спекание литевой термостойкой керамики. Полученные результаты показывают положительное влияние введения колеманита на свойства и структуру литевой керамики, который интенсифицирует спекание и формирование высокоплотной структуры материала с малыми значениями ТКЛР и водопоглощения, что обуславливает возможность его применения для производства термостойкой керамики хозяйственного назначения.

Табл. 3. Ил. 4. Библиогр. – 10 назв.

УДК 666.615.014.83

Окислительно-восстановительный потенциал стекломассы и технологические процессы в производстве листового стекла / Р. В. Петухова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 80–82.

В настоящей работе предложен системный подход к повышению качества листового флоат-стекла, который предусматривает тщательный контроль за всеми стадиями технологического процесса получения продукции. В качестве комплексного показателя, позволяющего оценить и контролировать стабильность технологического процесса, выбран окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) стекломассы, который определяется изменением концентрации свободных ионов кислорода и в значительной степени зависит от

соотношения $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ в ходе окислительно-восстановительной реакции. Для оценки ОВП стекломассы наиболее эффективным показателем, величина которого сравнительно просто определяется экспериментальным путем, предложено использовать индикаторный показатель основности. Проведен и отражен в виде схемы анализ факторов, влияющих на ОВП стекломассы.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. – 2 назв.

УДК 546.33'185-384.3:544.351.3-16.032.73

Сумич, А. И. **Влияние добавок на устойчивость насыщенного раствора тринатрийфосфата** / А. И. Сумич, Л. С. Ещенко // Труды БГТУ, Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 83–87.

В работе рассмотрено влияние различных добавок – органических и неорганических кислот, многоатомных спиртов, полимерных органических соединений – на устойчивость насыщенного при 20°C раствора тринатрийфосфата. Установлено, что стабильность раствора зависит от типа, количества и химической структуры соединений, используемых в качестве добавок. Показано, что наибольшим стабилизирующим действие обладают трехосновные кислоты – лимонная и борная. В присутствии других соединений происходит кристаллизация твердой фазы, форма и размер частиц которой зависит от типа и количества добавки. На основании полученных экспериментальных данных предложен устойчивый к кристаллизации состав раствора, содержащего Na_3PO_4 , лимонную кислоту, неионогенное ПАВ, воду и способного эффективно обезжиривать металлическую поверхность (степень очистки при 30°C достигает 99,8%, при 20°C – 97,0%), не вызывая при этом коррозии.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 11 назв.

УДК 54-165+537.31/32

Клындюк, А. И. **Электропроводность и термо-ЭДС твердых растворов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Me – Sr, Ca, Mg) при повышенных температурах** / А. И. Клындюк // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 88–92.

Синтезированы твердые растворы $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Me – Sr, Ca, Mg), определены параметры их элементарной ячейки, на воздухе в интервале температур 300–1100 К измерены их электропроводность и термо-ЭДС. Найдено, что соединения $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ имеют кубическую структуру и являются полупроводниками p -типа. На зависимостях $a_p = f(x)$, $\delta = f(x)$, $E_m = f(x)$, $E_p = f(x)$ для твердых растворов $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ при $x = 0,25$ обнаружены аномалии, обусловленные, по-видимому, упорядочением катионов La^{3+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} в структуре $\text{LaBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ с образованием нового химического соединения $\text{LaBa}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{CuFeO}_{5+\delta}$. Результаты анализа электропроводности и термо-ЭДС фаз $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ позволяют сделать предположение о том, что носителями заряда в этих соединениях являются биполароны.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 29 назв.

УДК 544.02+537.622.4+537.31+535.33

Кристаллическая структура, магнитные, электрические свойства и ИК-спектры ферритов системы $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ / Д. Д. Польшко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 93–98.

Изучены кристаллическая структура, магнитные свойства и электропроводность ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$), проведено ИК-спектроскопическое исследование. На основе данных рентгеновских дифрактограмм показано, что все синтезированные образцы ферритов были однофазными и имели кристаллическую структуру магнетоплюмбита. Установлена зависимость параметров a , c , объема элементарной ячейки V , рентгеноструктурной плотности от степени замещения x . Доказано, что зависимость удельной электропроводности от температуры для всех исследованных ферритов является полупроводниковой и при увеличении степени замещения x ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} величина удельной электропроводности постепенно повышается. Определено, что энергия активации электропроводности, рассчитанная по линейным участкам зависимости $\ln(\sigma)$ от $1/T$, в области температур выше температуры излома, на 0,13–0,09 эВ больше энергии активации при более низких температурах. При температуре 300 К величины намагниченности насыщения n_s и коэрцитивной силы H_c синтезированного феррита при $x = 0,2$ на 3,0 и 10,5% соответственно больше, чем для феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, что указывает на перспективность этого материала для приготовления постоянных магнитов с высоким значением энергетического произведения $(BH)_{\text{max}}$.

Табл. 3. Ил. 7. Библиогр. – 6 назв.

УДК 54-31+536.413+537.32

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

Синтезированы керамические образцы слоистого кобальтита натрия Na_xCoO_2 , имеющие различную термическую предысторию. Установлено, что увеличение температуры спекания приводит к уменьшению содержания натрия в образцах и к увеличению их кажущейся плотности. Найдено, что значения кажущейся

плотности и микротвердости керамики уменьшаются, а величина коэффициента линейного термического расширения и термо-ЭДС кобальтитов Na_xCoO_2 увеличивается при возрастании содержания в них натрия. Полученные образцы Na_xCoO_2 частично текстурированы, что подтверждается данными электронной микроскопии и результатами измерения микротвердости образцов.

Табл. 3. Ил. 4. Библиогр. – 6 назв.

УДК 536.42+537.31+546.73+54-165

Физико-химические свойства индатов неодима, лантана / Г. С. Петров [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 103–107.

Показано, что в системе $\text{NdInO}_3\text{--LaInO}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ с кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита. Установлены закономерности влияния степени замещения парамагнитных ионов Nd^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} в системе $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ на кристаллическую структуру, ИК-спектры и коэффициент термического линейного расширения. В интервале температур 80–950 К измерена магнитная восприимчивость для индатов неодима, лантана. Установлено, что закон Кюри – Вейсса выполняется не во всем интервале температур, а только для интервалов 90–300, 480–900 К, для которых определены эффективные магнитные моменты ионов неодима Nd^{3+} . Показано, что эффективные магнитные моменты ионов неодима Nd^{3+} для твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ при увеличении степени замещения парамагнитных ионов Nd^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} до $x = 0,7$ постепенно уменьшаются, что, возможно, связано с уменьшением спин-орбитального взаимодействия и вклада орбитального магнитного момента в результирующий магнитный момент ионов Nd^{3+} .

Табл. 3. Ил. 4. Библиогр. – 13 назв.

УДК 538.9:546.26:519.6

Красовская, Л. И. Теоретическая оценка свойств замкнутых углеродных структур как гипотетических контейнеров для водорода (на примере фуллеренов) / Л. И. Красовская, М. А. Брич // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 108–110.

Методом молекулярной динамики проведено моделирование фуллеренов, содержащих внутри углеродной оболочки водород. Расчеты показали непроницаемость стенок фуллеренов для водорода при давлениях в десятки гигапаскалей, позволили оценить их потенциальную емкость по водороду.

Ил. 3. Библиогр. – 5 назв.

УДК 541.124+546.431

Кристаллическая структура и магнитные свойства ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ / Д. Д. Польшко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 111–114.

Изучены кристаллическая структура и магнитные свойства твердых растворов ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$). На основе данных рентгеновских дифрактограмм показано, что однофазные образцы ферритов со структурой магнетоплюмбита образуются при $x \leq 0,3$. Установлена зависимость параметров a , c и объема элементарной ячейки V от степени замещения x .

Поскольку намагниченность насыщения n_s ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при комнатной температуре при увеличении степени замещения x до 0,2 увеличивается на 3,3 и 2,7%, а коэрцитивная сила H_C на 16,7 и 12,9% соответственно, то можно полагать, что постоянные магниты из твердых растворов ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при $x = 0,1\text{--}0,2$ будут иметь энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ выше, чем у магнитов из ферритов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 7 назв.

УДК 541.49:546.492:546.47

Соколовский, А. Е. Гидроксикомплексобразование в системе $\text{Al}^{3+}\text{--Zn}^{2+}\text{--NO}_3^- \text{--H}_2\text{O}$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 115–117.

Методами pH-метрического титрования и диализа проведено изучение процесса гидролиза в системах $\text{Al}^{3+}\text{--Zn}^{2+}\text{--NO}_3^- \text{--H}_2\text{O}$. Установлено, что в процессе гидролиза наблюдается образования гетерополиядерных гидроксикомплексов Al--Zn .

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 9 назв.

УДК 621.793.3

Рева, О. В. Солевая пассивация сплавов Zn-Al-Cu как способ защиты от коррозии в растворах осаждения металлических покрытий / О. В. Рева, В. В. Богданова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 118–123.

Изучены закономерности процессов, протекающих на поверхности сплавов Zn-Al-Cu в растворах различных электролитов, установлены оптимальные условия пассивации поверхности с выравниванием ее микрорельефа за счет формирования плотной пленки аморфных оксидов цинка и алюминия с примесью

азотсодержащих соединений. Разработан метод осаждения металлических покрытий из растворов на поверхность сплавов Zn-Al-Cu путем их солевой пассивации, предотвращающей коррозию материала в растворах электролитов.

Ил. 7. Библиогр. – 9 назв.

УДК 628.31

Романовский, В. И. **Разработка и апробация методики исследования минерального состава осадков сточных вод очистных сооружений и канализации** / В. И. Романовский, В. Н. Марцуль // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 124–126.

Данная статья посвящена исследованию осадков сточных вод очистных сооружений канализации. Авторами статьи был проанализирован большой объем литературных данных, который поспособствовал разработке методики определения состава и свойств осадков сточных вод, позволяющей оперативно получать информацию об их составе, на основании которой может быть выбран метод переработки или использования. Предложенная методика рассмотрена на примере анализа осадков очистных сооружений канализации, образующихся при очистке смеси хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий и предприятий по производству химических волокон.

Табл. 6. Библиогр. – 1 назв.

УДК 661.183.129

Козловская, И. Ю. **Свойства отработанного катализатора каталитического крекинга и возможности его применения для сорбционной очистки сточных вод** / И. Ю. Козловская, В. Н. Марцуль // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 127–130.

Данная статья посвящена исследованию свойств отработанного катализатора каталитического крекинга углеводородов нефти и их сравнению со свойствами синтетических цеолитов типа CaX и NaA. В работе приведены физико-химические свойства отработанного катализатора, изученные с помощью различных методов анализа, рассмотрены его сорбционные характеристики по отношению к ионам меди и железа. Полученные данные свидетельствуют о возможности использования указанного отхода нефтепереработки в качестве сорбента для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Табл. 1. Ил. 9. Библиогр. – 6 назв.

УДК 622.7+622.364

Можейко, Ф. Ф. **Характеристика белорусских месторождений фосфоритных руд** / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 131–136.

В статье показано, что желваковые фосфоритные руды Республики Беларусь состоят в основном из фосфата, кварца, полевого шпата, глауконита. Белорусские фосфоритные руды по своим минералогическим, структурно-текстурным и технологическим признакам схожи с одновозвратными отложениями месторождений желваковых фосфоритов Русской платформы и для их переработки применимы те же методы обогащения.

Табл. 5. Библиогр. – 4 назв.

УДК 622.363.2:622.765

Исследование вкрапленности солевых минералов в калийной руде 4-го шахтного поля Старобинского месторождения / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 137–141.

Исследовано обогащение калийной руды различной степени измельчения 4-го шахтного поля Старобинского месторождения путем разделения по плотности в тяжелых жидкостях. Показано, что наиболее высокая степень раскрытия сростков галита и сильвина, а также зерен нерастворимого в воде остатка от частиц и зерен соляных минералов достигается при измельчении руды до крупности менее 1,0 мм. Концентраты, получаемые для фракций с крупностью зерен менее 1 мм, характеризуются высоким содержанием КС1 (95,1–96,1%).

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 4 назв.

УДК 614.876:699.853.7

Терешко, В. В. **Радиометрический анализ некоторых видов сырья для строительной промышленности** / В. В. Терешко, Т. А. Астахова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 142–145.

Использование строительных материалов с повышенным содержанием естественных радионуклидов приводит к облучению населения в дозах, значительно превышающих допустимые. В сложившейся обстановке возникает необходимость анализа ситуации, контроля ее на производстве и на всех этапах жизнедеятельности человека.

Табл. 2. Библиогр. – 4 назв.

УДК 541.183.03:544.58

Москальчук, Л. Н. **Разработка составов мелиорант-сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси** / Л. Н. Москальчук, А. А. Баклай, Т. Г. Леонтьева // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 146–151.

В работе представлены результаты исследований сорбционных свойств по отношению к ^{90}Sr природного органо-минерального сырья (сапропель кремнеземистый) и промышленных отходов (глинисто-солевые шламы, нейтрализованный гидролизный лигнин и фосфогипс), а также бинарных смесей на их основе. Выполненный комплекс исследований агрохимических и сорбционных свойств как исходного сырья, так и бинарных смесей позволил установить, что оптимальным является следующее соотношение компонентов в мелиорант-сорбентах: 70–75% сапропеля кремнеземистого, 20% нейтрализованного гидролизного лигнина, 5–10% глинисто-солевого шлама и 5% фосфогипса. Использование запасов дешевого природного сырья и промышленных отходов в составе мелиорант-сорбентов позволит получить эффективные, относительно недорогие и экологически безопасные сорбенты.

Табл. 3. Ил. 3. Библиогр. – 10 назв.

УДК 666.112.9.9.28:621.373.826

Рачковская, Г. Е. **Стекла с наночастицами халькогенидов свинца для просветляющихся сред лазерного ближнего ИК-диапазона** / Г. Е. Рачковская, А. М. Маляревич, Г. Б. Захаревич // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 152–156.

Полупроводниковые наночастицы халькогенидов свинца (PbS , PbSe) получены в боросиликатной стеклянной матрице путем направленной кристаллизации стекла. Средний диаметр наночастиц находится в пределах 3,4–8,2 нм и зависит от температурно-временного режима термической обработки стекла. Наночастицы такого размера демонстрируют максимум полосы поглощения первого экситонного резонанса в области длин волн 0,80–1,86 мкм. Стекла, содержащие халькогениды свинца, представляют собой просветляющиеся среды и могут быть использованы в качестве пассивных затворов лазеров ближнего ИК-диапазона.

Ил. 7. Библиогр. – 8 назв.

УДК 66.048.3.069.835

Павлечко, В. Н. **Влияние формы организации потоков на эффективность массообмена в известных моделях** / В. Н. Павлечко, В. Н. Гуляев // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 157–161.

Проведен анализ влияния числа единиц переноса и отношения мольных потоков газа (пара) и жидкости на эффективность массообмена для прямоточного, противоточного и перекрестного движения взаимодействующих потоков жидкости и газа (пара) без перемешивания фаз и при их полном перемешивании. Отмечена нелогичность описания зависимости эффективности массообмена от числа единиц переноса для прямотока и противотока одной и той же формулой при отсутствии перемешивания потоков. Установлена ограниченность модели, использованной при выводе отмеченной зависимости без перемешивания жидкости и газа (пара). Рассмотрены особенности изменения отношения эффективностей при перемешивании потоков и без него. Выявлено небольшое различие отношения эффективностей при перемешивании потоков и без него в зависимости от направления движения потоков.

Ил. 4. Библиогр. – 4 назв.

УДК 621.5

Клепацкий, П. М. **Применение турбодетандерных установок для производства электроэнергии в системе распределения природного газа** / П. М. Клепацкий, В. Н. Фарафонов, Т. Ф. Шкарупа // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 162–166.

Проведен анализ методов вычисления турбодетандерных установок. Наиболее обоснованным методом вычисления является метод с использованием h - s -диаграммы. Выполненные расчеты показывают энергетическую и экономическую целесообразность применения вторичного энергоресурса – энергии сжатого газа – для производства электроэнергии посредством турбодетандерной установки, выбор которой определяется входными параметрами и диапазоном их изменений.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 2 назв.

УДК 621.926

Вайтехович, П. Е. **Анализ моделей относительного движения мельющих тел в планетарной мельнице** / П. Е. Вайтехович, Д. В. Семененко, Г. М. Хвесько // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 167–171.

В работе проведен анализ моделей относительного движения измельчающих тел в горизонтальной планетарной мельнице. Получено уравнение для расчета нормальной реакции связи на любое мельющее тело в сегменте загрузки с учетом действия силы радиального давления столба шаров. Определен оптимальный способ построения границ помольных зон.

Ил. 7. Библиогр. – 17 назв.

УДК 66.048.3.069.835

Павлечко, В. Н. **Анализ зависимости эффективности массообмена от числа единиц переноса в комплексной модели при прямоточном движении фаз** / В. Н. Павлечко // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 172–174.

При использовании комплексной модели эффективность массообмена не выходит из диапазона реальных значений при любых рассмотренных величинах и соотношениях параметров. При перемешивании жидкости эффективность снижается из-за уменьшения движущей силы. Эффективность массообмена возрастает с увеличением числа единиц переноса, коэффициента фазового равновесия и со снижением отношения расходов жидкости и пара. Различие эффективностей при полном перемешивании жидкости и без него снижается при увеличении коэффициента фазового равновесия и отношения расходов жидкости и пара.

Ил. 3. Библиогр. – 4 назв.

УДК 621.928.6

Исследования многокаскадного гравитационного классификатора / Д. И. Чиркун [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 175–178.

В статье представлены материалы по теоретическому исследованию многокаскадного гравитационного классификатора. Проанализированы различные подходы к математическому моделированию и расчету аэродинамической классификации. Обосновано применение детерминированного подхода к описанию динамики материала в рабочей зоне аппарата. Предложена упрощенная физическая модель движения несущей среды и разделяемых частиц в классификаторе. На основании физической модели составлены расчетные схемы основных сил, действующих на движущиеся частицы, с помощью которых получены дифференциальные уравнения движения частиц материала по наклонной полке разделительной колонки, а также в межполочном пространстве.

Ил. 3. Библиогр. – 9 назв.

УДК 536.24

Дударев, В. В. **Геометрические соотношения для компоновочных параметров трубного пучка с эксцентричным расположением ребристых труб** / В. В. Дударев, В. Б. Кунтыш // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 179–182.

Разработана новая конструкция пучка для газожидкостных теплообменников из ребристых труб, попеременно обтекаемых снаружи воздухом, модифицированная из традиционного коридорного пучка. Эксцентричным смещением труб поперечных рядов реализован применительно к внешней задаче теплообмена апробированный способ повышения энергетической эффективности конвективных поверхностей созданием конфузорно-диффузорных каналов для течения потока.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 6 назв.

УДК 621.926

Гребенчук, П. С. **Определение производительности ударно-центробежной мельницы** / П. С. Гребенчук // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 183–186.

Описано движение частиц измельчаемого материала на входном участке в новой конструкции ударно-центробежной мельницы. Проанализирован характер изменения скорости движения частицы в рабочей зоне измельчителя. Установлено, что производительность ударно-центробежной мельницы будет определяться пропускной способностью разгонных каналов на входе в межлопаточное пространство ротора. На основании проведенного анализа предложена зависимость для расчета максимально достижимой производительности ударно-центробежной мельницы, учитывающая скорость движения материала, его физические свойства, а также геометрические особенности измельчителя. Предложена методика нахождения скорости материала на входе в межлопаточное пространство, включающая решение системы дифференциальных уравнений движения частицы по загрузочному конусу. Представлены графически и проанализированы расчетные зависимости радиальной скорости частиц от угла при вершине конуса и производительности мельницы от скорости вращения ротора.

Ил. 4. Библиогр. – 6 назв.

УДК 536.24

Сухоцкий, А. Б. **Функциональная модель программы для теплового и гидравлического расчета аппаратов воздушного охлаждения** / А. Б. Сухоцкий, В. Б. Кунтыш // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 187–191.

Разработана функциональная модель программы для теплового и гидравлического расчета аппаратов воздушного охлаждения, которая позволяет рассчитывать коэффициент теплопередачи; запас теплообменной поверхности; гидравлические сопротивления по охлаждаемому и воздушному тракту для различных вариантов конструктивного исполнения стандартизированных аппаратов воздушного охлаждения и режимов работы вентилятора; процесс охлаждения различных однофазных и двухфазных сред, а также среды с фазовым переходом.

Ил. 7. Библиогр. – 8 назв.

УДК 621.565

Андрижиевский, А. А. **Методология и результаты тестовых испытаний гидродинамических параметров модульных пластинчатых теплообменников** / А. А. Андрижиевский, А. П. Вороницкая, А. Е. Синкевич // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2010. – Вып. XVIII – С. 192–195.

Приведена методика определения эффективного коэффициента гидравлического сопротивления в виде функции от числа Рейнольдса. Алгоритм построен на основе гидродинамических характеристик теплообменника по горячей и холодной сторонам. Экспериментальные данные, на основе которых проведен анализ гидродинамических параметров теплообменного аппарата, получены при испытании пластинчатого теплообменника в научно-исследовательской лаборатории Объединенного института энергетических и ядерных исследований – Сосны. Гидродинамические характеристики теплообменника, рассчитанные по предложенной модели, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Ил. 3. Библиогр. – 3 назв.

УДК 502.3:630.20

Моделирование миграции тепловых и аэрозольных выбросов в инфраструктуре атомной электростанции и на прилегающих территориях / А. А. Андрижиевский [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 196–201.

В статье приводятся результаты применения многомерного компьютерного моделирования для анализа миграции тепловых и аэрозольных выбросов АЭС. Рассматривается нижний приземный ярус воздушных масс, ответственный за выброс и локализацию атмосферных загрязнений. Предлагается модель для программно-информационного обеспечения анализа экологической обстановки в окрестности АЭС в штатных и нештатных режимах ее работы. Полученные данные предполагается в дальнейшем использовать для расчета дозовых нагрузок и оценки риска.

Табл. 1. Ил. 6. Библиогр. – 3 назв.

УДК 621.928.37+621.928.93

Мисюля, Д. И. **Разработка и исследование раскручивающего устройства для снижения сопротивления циклонов** / Д. И. Мисюля, В. В. Кузьмин, В. А. Марков // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 202–205.

В статье представлена новая конструкция раскручивающего устройства, основным элементом которого являются изогнутые по направлению вращения газового потока полые лопасти для выпрямления отмеченного потока и, как результат, снижения гидравлического сопротивления циклонных аппаратов. Исследовано влияние числа и длины лопастей раскручивателя, а также удлинения выхлопной трубы на потери давления в циклоне. Применение раскручивающего устройства с рециркуляцией и удлинение наружной части выхлопной трубы позволяет снизить гидравлическое сопротивление циклонов ЦН-15 на 13–15%. С помощью раскручивающего устройства с тонкими лопастями можно восстановить 22–25% теряемой энергии.

Ил. 7. Библиогр. – 10 назв.

УДК 628.58

Трифонов, А. Г. **Сравнительный анализ доз облучения работников атомных электростанций и других радиационных объектов** / А. Г. Трифонов, Ю. Е. Крюк // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 206–209.

В статье проанализированы современные международные подходы к установлению пределов доз облучения персонала. Показано, что существующая сегодня мировая тенденция ужесточения допустимых дозовых пределов для работников связана не с насущной необходимостью снижения негативных последствий облучения, а с техническими, экономическими, социальными аспектами и возможностями каждой отдельной страны. Проведенный сравнительный анализ показал, что наименее облученной категорией персонала являются работники современных АЭС с реакторами типа ВВЭР-1000.

Ил. 3. Библиогр. – 8 назв.

УДК 697.987

Здитовецкая, С. В. **Эффективность теплоутилизационных устройств в системе приточно-вытяжной вентиляции** / С. В. Здитовецкая, В. И. Володин // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 210–212.

В работе приводятся результаты сравнительного анализа использования пароконденсационного теплового насоса и теплообменного аппарата для утилизации сбросного тепла в системе приточно-вытяжной вентиляции. Определено, что при использовании теплового насоса необходим дополнительный подогрев воздуха в калорифере. При этом тепловой насос позволяет снизить энергозатраты на работу калорифера на 30–80%. Использование теплоутилизатора-теплообменника обеспечивает требуемый тепловой поток. Возможно улучшение показателей теплового насоса с привязкой к конкретному проекту.

Ил. 5. Библиогр. – 6 назв.

УДК 66.021.3

Лютаревич, И. А. **Исследование массообмена в роторном дисперсионно-пленочном аппарате** / И. А. Лютаревич, В. А. Марков, А. И. Вилькоцкий // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 213–215.

В статье приведены результаты экспериментальных исследований процесса массообмена в роторном дисперсионно-пленочном аппарате. Выявлены основные параметры, влияющие на изменение объемного коэффициента массоотдачи в газовой фазе и эффективность массообмена. Предложены аналитические зависимости для их расчета. Приведен сравнительный анализ исследованного аппарата с известными конструкциями.

Ил. 5. Библиогр. – 4 назв.

УДК 621.928.3/9:66.04.37

Протасов, С. К. **Сепарационное устройство для массообменных колонных аппаратов тарельчатого типа** / С. К. Протасов, А. А. Боровик, А. П. Яровой // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 216–219.

Разработана новая конструкция сепаратора для массообменных тарелок. Сепарационное устройство не только эффективно разделяет фазы при скоростях газа до 3 м/с на сечение колонны, но и создает дополнительную поверхность фазового контакта, а также организует направленное (прямое или обратное) циркуляционное движение жидкости на полотно тарелки при относительно невысоком гидравлическом сопротивлении тарелок. На основании проведенных экспериментальных исследований построены графические зависимости относительного брызгоуноса и гидравлического сопротивления от скорости газа и плотности орошения. При обработке опытных данных на ЭВМ получены расчетные зависимости для нахождения относительного брызгоуноса и потерь давления в газовой фазе.

Ил. 4. Библиогр. – 3 назв.

УДК 66.067.34

Боровик, А. А. **Новая методика расчета фильтров непрерывного действия с движущейся поверхностью фильтрования** / А. А. Боровик, С. К. Протасов // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 220–222.

В работе проведен анализ существующих методов расчета процесса фильтрования при постоянной разности давлений в аппаратах с движущейся поверхностью фильтрования. Отмечено, что существующие методы расчета не учитывают изменения толщины слоя осадка твердых частиц на фильтрующей поверхности, поэтому являются приближенными. С применением элементов дифференциального исчисления получены расчетные зависимости, позволяющие определить частоту вращения либо производительность непрерывно действующих аппаратов барабанного и ленточного типов по получаемому фильтрату с учетом изменения толщины осадка.

Ил. 2. Библиогр. – 3 назв.

УДК 621.928.37+621.928.93

Мисюля, Д. И. **Снижение потерь энергии в циклонах** / Д. И. Мисюля // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 223–228.

В статье представлен аналитический обзор существующих способов снижения гидравлического сопротивления циклонов, приведена их условная классификация. Описаны основные достоинства и недостатки различных раскручивающих устройств и других конструкций. Применение специальных раскручивателей позволяет снизить потери давления в циклонах на 20% без изменения коэффициента очистки. Энергопотребление циклонов может быть уменьшено более чем на 50%, однако эффективность разделения при этом ухудшится.

Ил. 5. Библиогр. – 23 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

К ЮБИЛЕЮ УНИВЕРСИТЕТА	3
Башкиров Л. А. Научно-исследовательская работа – фундамент инновационно-педагогической деятельности преподавателя	3
Левицкий И. А., Бобкова Н. М. Кафедре технологии стекла и керамики – 75 лет.	8
Кузьменков М. И., Мечай А. А. Кафедра химической технологии вяжущих материалов: основные достижения и этапы развития.....	19
Левданский Э. И., Вайтехович П. Е. Кафедра машин и аппаратов химических и силикатных производств: достижения и перспективы	23
Протасов С. К. Организатору кафедры процессов и аппаратов химических производств.....	26
 НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ	 29
 ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ	 29
Жарский И. М., Орехова С. Е., Курило И. И. Электрохимические процессы в ванадий-содержащих растворах	29
Курило И. И., Черник А. А., Жарский И. М. Электрохимическое растворение тройного сплава Co-Cu-Sn.....	35
Салычиц О. И., Орехова С. Е. Кинетические характеристики и тепловые эффекты реакций фазообразования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов в системах MgO (MnO, FeO, CuO, Cu ₂ O, ZnO) – Al ₂ O ₃ – SiO ₂	41
Левицкий И. А., Блинова Е. И., Папко Л. Ф., Павлюкевич Ю. Г. Расчет вязкости многокомпонентных боросиликатных стекол	47
Бобкова Н. М., Полешук А. В., Трусова Е. Е. Влияние SnO ₂ на свойства сортовых стекол...	51
Пищ И. В., Баранцева С. Е., Беланович А. Л., Климош Ю. А., Лугин В. Г. Гидрофобизация – перспективный способ улучшения качества стеновых керамических материалов	55
Дятлова Е. М., Какошко Е. С., Подболотов К. Б. Влияние вида и дисперсности кремнеземсодержащего компонента и температуры обжига на свойства и структуру керамики на основе системы Al ₂ O ₃ – SiO ₂	61
Дяденко М. В., Левицкий И. А. Оптимизация составов оптических стекол для волоконной оптики.	66
Кичкайло О. В., Левицкий И. А. Влияние борсодержащих добавок на свойства литевой термостойкой керамики.....	74
Петухова Р. В., Терещенко И. М., Кравчук А. П., Карпович Е. В. Окислительно-восстановительный потенциал стекломассы и технологические процессы в производстве листового стекла	80
Сумич А. И., Ещенко Л. С. Влияние добавок на устойчивость насыщенного раствора тринатрийфосфата	83
Клындюк А. И. Электропроводность и термо-ЭДС твердых растворов LaBa _{1-x} Me _x CuFeO _{5+δ} (Me – Sr, Ca, Mg) при повышенных температурах	88

Полько Д. Д., Башкиров Л. А., Бутько Т. А., Петров Г. С., Труханов С. В., Лобановский Л. С. Кристаллическая структура, магнитные, электрические свойства и ИК-спектры ферритов системы $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$	93
Клындюк А. И., Красуцкая Н. С., Дятлова Е. М. Влияние температуры спекания на свойства керамики Na_xCoO_2	99
Петров Г. С., Башкиров Л. А., Лубинский Н. Н., Кандидатова И. Н., Галяс А. И. Физико-химические свойства индатов неодима, лантана	103
Красовская Л. И., Брич М. А. Теоретическая оценка свойств замкнутых углеродных структур как гипотетических контейнеров для водорода (на примере фуллеренов)	108
Полько Д. Д., Башкиров Л. А., Труханов С. В., Лобановский Л. С. Кристаллическая структура и магнитные свойства ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$	111
Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексобразование в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$	115
Рева О. В., Богданова В. В. Солевая пассивация сплавов Zn-Al-Cu как способ защиты от коррозии в растворах осаждения металлических покрытий	118
Романовский В. И., Марцуль В. Н. Разработка и апробация методики исследования минерального состава осадков сточных вод очистных сооружений и канализации	124
Козловская И. Ю., Марцуль В. Н. Свойства отработанного катализатора каталитического крекинга и возможности его применения для сорбционной очистки сточных вод	127
Можейко Ф. Ф., Поткина Т. Н., Гончарик И. И. Характеристика белорусских месторождений фосфоритных руд	131
Можейко Ф. Ф., Рудаковская Т. Г., Жданович И. Б., Шевчук В. В. Исследование вкрапленности солевых минералов в калийной руде 4-го шахтного поля Старобинского месторождения	137
Терешко В. В., Астахова Т. А. Радиометрический анализ некоторых видов сырья для строительной промышленности	142
Москальчук Л. Н., Баклай А. А., Леонтьева Т. Г. Разработка составов мелиорант-сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси	146
Рачковская Г. Е., Маляревич А. М., Захаревич Г. Б. Стекла с наночастицами халькогенидов свинца для просветляющихся сред лазеров ближнего ИК-диапазона	152

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА, ТЕПЛОТЕХНИКА И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ 157

Павлечко В. Н., Гуляев В. Н. Влияние формы организации потоков на эффективность массообмена в известных моделях	157
Клепацкий П. М., Фарафонов В. Н., Шкарупа Т. Ф. Применение турбодетандерных установок для производства электроэнергии в системе распределения природного газа	162
Вайтехович П. Е., Семененко Д. В., Хвесько Г. М. Анализ моделей относительного движения мелких тел в планетарной мельнице	167
Павлечко В. Н. Анализ зависимости эффективности массообмена от числа единиц переноса в комплексной модели при прямоточном движении фаз	172
Чиркун Д. И., Левданский А. Э., Левданский Э. И., Опимах Е. В. Исследования многокаскадного гравитационного классификатора	175
Дударев В. В., Кунтыш В. Б. Геометрические соотношения для компоновочных параметров трубного пучка с эксцентричным расположением ребристых труб	179
Гребенчук П. С. Определение производительности ударно-центробежной мельницы	183
Сухоцкий А. Б., Кунтыш В. Б. Функциональная модель программы для теплового и гидравлического расчета аппаратов воздушного охлаждения	187
Андрижиевский А. А., Вороницкая А. П., Синкевич А. Е. Методология и результаты тестовых испытаний гидродинамических параметров модульных пластинчатых теплообменников	192
Андрижиевский А. А., Трифонов А. Г., Михалычева Э. А., Радкевич В. В. Моделирование миграции тепловых и аэрозольных выбросов в инфраструктуре атомной электростанции и на прилегающих территориях	196

Мисюля Д. И., Кузьмин В. В., Марков В. А. Разработка и исследование раскручивающего устройства для снижения сопротивления циклонов	202
Трифонов А. Г., Крюк Ю. Е. Сравнительный анализ доз облучения работников атомных электростанций и других радиационных объектов	206
Здитовецкая С. В., Володин В. И. Эффективность теплоутилизационных устройств в системе приточно-вытяжной вентиляции	210
Лютаревич И. А., Марков В. А., Вилькоцкий А. И. Исследование массообмена в роторном дисперсионно-пленочном аппарате	213
Протасов С. К., Боровик А. А., Яровой А. П. Сепарационное устройство для массообменных колонных аппаратов тарельчатого типа	216
Боровик А. А., Протасов С. К. Новая методика расчета фильтров непрерывного действия с движущейся поверхностью фильтрования	220
Мисюля Д. И. Снижение потерь энергии в циклонах	223

РЕФЕРАТЫ	229
-----------------------	------------

Научное издание

Труды Белорусского государственного
технологического университета

Серия III

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Выпуск XVIII

Редактор *О. А. Бычковская*
Корректоры: *О. П. Соломевич, О. А. Готовчик*
Компьютерная верстка *Д. В. Чернушевич*

Подписано в печать 07.09.2010. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 28,1. Уч.-изд. л. 30,7.
Тираж 110 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
Свидетельство № 1329 от 23.04.2010.

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических
и информационных технологий учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛПИ № 02330/0150477 от 16.01.2009.