

Т Р У Д Ы

**Белорусского
государственного
технологического
университета**

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

Серия III

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

ВЫПУСК XVI

Учредитель – учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

Минск 2008

УДК [54+661.2/.6](060.55)
Х46

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. главного редактора серии);
В. А. Марков, зав. кафедрой, проф., д-р техн. наук;
Ф. Ф. Можейко, зав. лаб. ИОНХ НАН Беларуси, проф., д-р хим. наук,
чл.-кор. НАН Беларуси;
В. В. Паньков, проректор по научной работе БГУ, проф., д-р хим. наук;
И. А. Юрша, зам. гл. инженера ОАО «Гродно Азот», д-р хим. наук;
Л. И. Красовская, проф., д-р техн. наук (секретарь)

В сборнике представлены результаты научно-исследовательских работ по химии и технологии неорганических материалов, по процессам и аппаратам химических производств. Приведен анализ научной работы кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии как важнейшего компонента реализации обучающе-исследовательского принципа.

Статьи поступили в редакцию 16.06.2008.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 631

О. Б. Дормешкин, доцент

НАУЧНАЯ РАБОТА КАК ВАЖНЕЙШИЙ КОМПОНЕНТ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ КАФЕДРЫ В РЕАЛИЗАЦИИ ОБУЧАЮЩЕ-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ПРИНЦИПА

In article it is analyzed a condition of the researches fulfilled on faculty of the inorganic substances technology production and common chemical technology of the Belarus State Technological University on the most actual and relevant scientific directions. The basic scientific direction of the faculty, the formulated founder of scientific school professor Pechkovski V.V. is conducting examinations in the field of chemistry and production engineering phosphorus containing salts, fertilizer and highly dispersive materials. The quantitative data describing results of scientific activity, on such major parameters as size of financing, the publication, participation in conferences and exhibitions are resulted. The special attention on the faculty is given operation on engaging to research activities of students. It is drawn a leading-out, that the faculty managed to save high scientific potential, and the significant amount of scientific developments is inserted or it is accepted to a heading on industrial enterprises of the country.

Принципиальным отличием организации системы обучения в университетах и вузах от учебных заведений других типов является тесное интегрирование научно-исследовательской деятельности в образовательный процесс. Именно такой подход лежит в основе обучающе-исследовательского принципа, обеспечивающего его успешную реализацию. Ключевым звеном в этой системе является научно-исследовательская деятельность, проводимая на кафедрах, поскольку именно там сосредоточено основное количество наиболее квалифицированных ученых и научных работников. Понимая это, профессорско-преподавательский состав кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии считает активное проведение научных исследований по приоритетным для Республики Беларусь направлениям важнейшим компонентом своей деятельности.

Основы такого подхода были заложены организатором кафедры и научной школы – проф. Владимиром Васильевичем Печковским, продолжены его учениками и последователями. Кафедра ТНВиОХТ – одна из старейших химико-технологических кафедр университета, поэтому прежде чем перейти к характеристике научно-исследовательских работ, проводимых на кафедре, необходимо вспомнить ее историю, тех ученых, преподавателей и сотрудников, которые создавали эту историю, чьи научные разработки внесли заметный вклад в развитие науки в стране и кто по сегодняшний день является гордостью кафедры и университета.

В 1964 г. в Белорусском технологическом институте была организована кафедра технологии неорганических веществ, возглавил кото-

рую молодой д-р техн. наук, проф. Печковский В. В. – выпускник кафедры ТНВ Ленинградского технологического института. В этот же период из различных регионов СССР были приглашены высокопрофессиональные ученые и преподаватели, которые составили костяк кафедры и основу формируемой научной школы *в области химии и технологии фосфорсодержащих солей, удобрений и высокодисперсных пористых материалов.*

В кратчайшие сроки кафедра была оснащена современным научным оборудованием и приступила к проведению интенсивных научных исследований. Коллектив кафедры начал вести исследования по разработке новых и совершенствованию существующих методов переработки фосфатного сырья, синтезу и изучению физико-химических свойств фосфатов, химии и технологии соединений селена, ванадия, циркония, мышьяка и др. Кафедра стала инициатором в постановке исследований по принципиально новым технологиям переработки фосфатного сырья – плазмохимическому и хлорному методам. Значительное внимание уделялось совершенствованию существующих технологий на базе глубокого изучения физико-химических основ технологических процессов и свойств получаемых продуктов, разработке новых методов синтеза неорганических веществ – гидротермального синтеза, гомогенного осаждения и др. Все это способствовало повышению качества и результативности научных исследований, их научной значимости.

Благодаря достигнутым результатам в развитии научных исследований, в 1968 г. решением ГКНТ СССР № 18 при кафедре была создана проблемная лаборатория технологии неоргани-

ческих веществ и минеральных удобрений штатной численностью 25–30 человек, которая просуществовала свыше 20 лет вплоть до самороспуска СССР. Научным руководителем был утвержден проф. Печковский В. В., зав. лабораторией – канд. техн. наук Плышевский С. В. Создание проблемной лаборатории явилось мощным импульсом активизации всей научно-исследовательской деятельности. В составе лаборатории было создано несколько исследовательских групп. Группа доц. Щегрова Л. Н. вела исследования по химии и технологии фосфатов двухвалентных металлов, группа доц. Тетеревкова А. И. – по хлорному методу переработки фосфатного сырья, группа доц. Воробьева Н. И. – по химии и технологии неорганических галогенидов, группа доц. Пинаева Г. Ф. – по химии и технологии соединений селена, группа доц. Кузьменкова М. И. – по химии и технологии конденсированных фосфатов. В каждой группе работали научные сотрудники, аспиранты и студенты. Такая организация научных исследований способствовала повышению их результативности и эффективности всего образовательного процесса, оказывала большое положительное влияние на подготовку научных кадров высшей квалификации.

Уже в первые 5 лет существования кафедры было подготовлено и защищено три кандидатских диссертации. В дальнейшем темпы роста подготовки научных кадров высшей квалификации значительно возросли. В 1974 г. доц. Щегровым Л. Н. была защищена первая на кафедре докторская диссертация. В 1977 г. защитил докторскую диссертацию доц. Воробьев Н. И., в 1983 г. – доц. Кузьменков М. И., в 1985 г. – доц. Пинаев Г. Ф., в 1988 г. – бывший сотрудник кафедры Макагутн В. Н., в 1989 г. – выпускник и бывший сотрудник кафедры Наркевич И. П., в 1992 г. – доц. Ещенко Л. С., а в 2003 г. – выпускница и бывшая сотрудница кафедры Мурашкевич А. Н.

За достигнутые успехи в развитии научных исследований, подготовке научных и инженерных кадров в 1983 г. проф. Печковскому В. В. было присуждено почетное звание «Заслуженный деятель науки и техники БССР», а в 1988 г. он был награжден орденом Трудового Красного Знамени.

Как признание сформировавшейся научной школы и ее научных достижений на базе кафедры в разные годы было организовано проведение Всесоюзной научной конференции «Фосфаты-75», двух всесоюзных конференций кафедр ТНВ, Всесоюзной конференции по общей химической технологии.

После смерти Печковского В. В. в 1989 г. кафедру возглавил его ученик – д-р техн. наук, проф. Воробьев Н. И., сумевший сохранить и развить традиции школы, заложенной проф. Печков-

ским. Как признание этих заслуг в 1992 г. проф. Воробьеву было присвоено звание «Заслуженный деятель науки Республики Беларусь», а в 2005 г. – звание «Почетный химик концерна "Белнефтехим"». Большой вклад в развитие научной школы на современном этапе вносит проф. Ещенко Л. С., вокруг которой сформировался научный коллектив единомышленников и которая развивает новые перспективные научные направления в рамках единой научной школы. Собственное научное направление сформировали проф. Кузьменков М. И. (в настоящее время зав. кафедрой ХТВМ БГТУ), проф. Пинаев Г. Ф., доц. Мурашкевич А. Н. (в настоящее время проф. кафедры ТЭХПиМЭТ, д-р техн. наук), доц. Соколов М. Т.

За весь период существования кафедры и научной школы ее членами защищено 8 докторских, 45 кандидатских диссертаций, получено более 350 авторских свидетельств и патентов, опубликовано свыше 500 научных статей, более 10 монографий, среди которых 4-томный справочник «Атлас инфракрасных спектров фосфатов», «Химия и технология метафосфатов», «Производство водорастворимых бесхлорных комплексных удобрений», значительное количество учебников, учебных и учебно-методических пособий.

Таким образом, на кафедре было найдено удачное сочетание учебной и научно-исследовательской работы, которое явилось основой реализуемого на современном этапе ее развития обучающе-исследовательского принципа организации образовательного процесса.

Вся научно-исследовательская работа кафедры, осуществляемая по заданиям государственных научно-технических программ, программ фундаментальных исследований и прямым договорам с предприятиями, реализуется в рамках следующих основных научных направлений:

1) разработка научных основ химико-технологических процессов получения многотоннажных продуктов химической промышленности, минеральных удобрений, солей, кислот и технологических схем их производства;

2) разработка научных основ, создание химико-технологических процессов и технологических схем новых типов оксидных, фосфат- и силикатсодержащих материалов заданного состава с комплексом заданных физико-химических, технологических и эксплуатационных свойств, в том числе с использованием промышленных отходов, в частности катализаторов, наполнителей многофункционального действия, пигментов-наполнителей различного целевого назначения, ионообменников, сорбентов;

3) разработка способов очистки газовых смесей, сточных вод и утилизации твердых от-

ходов производств с целью создания экологически чистых, безотходных технологий.

Выполнение НИР по указанным направлениям осуществляется научными группами, включающими преподавателей, научных сотрудников, студентов старших курсов и возглавляемыми ведущими учеными кафедры: профессорами Воробьевым Н. И., Ещенко Л. С., Пинаевым Г. Ф., доц. Соколовым М. Т.

Основными направлениями НИР, выполняемых в последние годы группой проф. Ещенко Л. С., являются:

1) исследование золь-гель превращений, протекающих в многокомпонентных системах на основе жидкого стекла, фосфорной кислоты, солей поливалентных металлов; изучение состава и свойств образующихся продуктов гелеобразования и определение эффективности их применения для технических целей;

2) разработка научных основ низкотемпературного способа получения монодисперсных оксидов металлов из водных растворов;

3) разработка физико-химических основ и технологии переработки железосодержащих шламов, образующихся при очистке сточных вод на машиностроительных, металлообрабатывающих, металлургических предприятиях, на пигментные материалы различного целевого назначения.

По названным направлениям подготовлены и защищены кандидатские диссертации Кордиковым В. Д. «Разработка технологии пигментов и пигментов-наполнителей на основе железосодержащих отходов» в 2001 г. и Салониковым В. А. «Получение высокодисперсного оксида железа (III) низкотемпературным способом» в 2005 г., а также выполнены НИР по заданиям ГНТП «Экологическая безопасность» («Разработать технологию переработки шламов очистных сооружений металлургических, машиностроительных предприятий на пигменты-наполнители для строительных материалов») и ГНТП «Ресурсосбережение» («Разработать и освоить в опытно-промышленных условиях технологию антикоррозионных пигментов на основе шламов очистных сооружений»).

В настоящее время особое значение приобрели исследования, связанные с получением нанодисперсных оксидных систем, которые лежат в основе производства материалов самого разнообразного назначения, обладающих уникальными свойствами и регулируемой структурой. Отличительные особенности нанодисперсных систем проявляются в их свойствах, в частности повышении твердости в сочетании с высокой пластичностью; снижении температуры плавления, спекания, полимерных превращений; повышении реакционной способности. Работы в этом направлении на кафедре проводились еще в 80–90-х годах под

руководством проф. Печковского В. В. и доц. Ещенко Л. С., в результате золь-гель методом синтезирован ряд новых типов высокодисперсных материалов на основе фосфатов трехвалентных металлов с наноразмерными частицами. В настоящее время усилия сотрудников направлены на разработку способов получения и составов композиционных материалов в полимеризующейся системе, когда новая фаза образуется при достаточно низких степенях конверсии мономера, что приводит к качественно новому состоянию системы. Исходными реагентами в данном случае являются жидкое стекло, фосфорная кислота, соли металлов, основания. В рамках ГКПНИ «Химические реагенты и материалы» согласно заданию «Разработка физико-химических основ получения и составов алюмосиликофосфаткарбонатных материалов – нового типа многофункциональных наполнителей, ионообменников, сорбентов» выполнен комплекс исследований по установлению основных закономерностей золь-гель превращений, протекающих в результате гидrolитических процессов в системах жидкое стекло – соль алюминия; жидкое стекло – фосфорная кислота; жидкое стекло – фосфорная кислота – соль алюминия, в результате чего созданы многокомпонентные композиционные силикатные материалы, свойства и состав которых определяют целесообразность их использования для очистки сточных вод от ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} , как компонентов синтетических моющих средств, нанонаполнителей, ингибиторов коррозии. На основе силикатфосфатных соединений создан моющий состав для очистки металлических поверхностей от масла и других загрязнений. Преимуществом разработанного состава является высокая моющая способность при низких температурах, что позволяет избежать нагрева моющих растворов. Состав опробован на Минском моторном заводе и сделано заключение о высокой степени очистки деталей при комнатной температуре. Для получения силикатфосфатных материалов разработана оригинальная энергосберегающая технология.

Значительный интерес представляют исследования, направленные на разработку состава наполнителей для электрореологических жидкостей (ЭРЖ), которые выполняются совместно с ИТМО НАН Беларуси в рамках ГКПНИ «Тепловые процессы» по заданию «Исследование процессов переноса (тепла, массы, заряда) в реологических суспензионных средах, чувствительных к электрическим и магнитным полям, и разработка на этой основе предложений по созданию управляемых устройств для гидравлики, машиностроения, приборостроения и строительной индустрии». Золь-гель способом получен эффективный нанонапол-

нитель на основе псевдобемитной формы гидратированного оксида алюминия для ЭРЖ. Показана роль межслоевой воды, локализованной в межслоевом пространстве структуры псевдобемита на прирост вязкости ЭРЖ в электрическом поле. Обобщение и анализ экспериментальных данных позволили предположить механизм поляризации частиц, что делает возможным целенаправленное создание для ЭРЖ наполнителей, активированных молекулами H_2O .

Новизна результатов исследований подтверждена патентами РБ на способы получения железооксидных пигментов, силикатфосфатсодержащих оксидных наполнителей СМС, ЭРЖ. Научные статьи опубликованы в таких изданиях, как «Журнал прикладной химии», «Коллоидный журнал», «Наука и инновации», а также в зарубежных изданиях, в частности «International Journal of Modern Physics B».

Усилия группы доц. Соколова М. Т. направлены на поиск и исследование принципиально новых способов переработки фосфатного сырья. Проводимые в этом направлении научные исследования отмечены как очень важные и актуальные в докладе Председателя Президиума НАН Беларуси Мясниковича М. В. на Первом съезде белорусских ученых.

Особое внимание уделяется механохимической активации фосфатной составляющей фосфоритов, при этом основной целью проводимых исследований является разработка технологий получения кормовых фосфатов и комплексных НРК-удобрений из низкокачественного доступного фосфатного сырья.

В период 2004–2007 гг. в рамках проводимых исследований разработана и запатентована технология получения кормовых обесфторенных фосфатов, обеспечивающая существенное снижение температуры обесфторивающего обжига. Разработана и подана заявка на патент по способу получения НРК-удобрений методом механохимической активации.

В указанный период времени наработаны четыре партии гранулированных НРК-удобрений (общей массой более 150 кг), которые были переданы на полевые испытания в БелНИИПА (г. Минск). Испытания показали, что разработанные виды удобрения лишь немногим уступают стандартным удобрениям марки 16 : 16 : 16, выпускаемым ОАО «ГХЗ», имея себестоимость в 4–5 раз ниже.

На основании проведенных исследований совместно с ООО «АКРОН ИНВЕНТ» (г. Санкт-Петербург, РФ) и ОДО «Механохим» (г. Минск, РБ) в 2006–2007 гг. разработана и изготовлена опытная установка, на которой методом механохимической активации наработаны опытные партии НРК-удобрений различных марок общей массой более 6000 кг.

Опытные партии переданы для агрохимических испытаний в различные сельскохозяйственные предприятия республики. Испытания проводились в 2006–2007 гг. Удобрения вносили под кормовую свеклу, кукурузу, картофель, рапс. Прирост урожайности при внесении разработанных удобрений в зависимости от сельскохозяйственных культур составил от 3 до 110 ц/га.

Проф. Пинаевым Г. Ф. в последние годы проводились работы, главным образом, по следующим направлениям:

- совершенствование системы стандартных эксергий химических элементов;
- исследование методов добычи и переработки карналлита.

Термином *эксергия* в термодинамике характеризуют ту часть энергетических потоков и энергетической составляющей потоков веществ, которая может быть (в идеальном процессе) превращена в работу. Именно эта часть и представляет наибольшую практическую ценность для техники. До настоящего времени энергетическую эффективность различных энерготехнологических устройств оценивают с помощью показателя *энергетический коэффициент полезного действия (КПД)*. Однако этот показатель недостаточно объективен, так как в нем не в полной мере учитывается работоспособность потоков веществ и энергии. Более объективным показателем является *эксергетический КПД*, а для его получения необходимо все вещества характеризовать мольными или удельными эксергиями, которые в свою очередь зависят от эксергий химических элементов в их стандартном термодинамическом состоянии. Особенностью эксергий веществ является их зависимость от состава окружающей среды – атмосферы, океана, литосферы, на базе которых могут быть созданы свои системы стандартных эксергий. Для атмосферной системы стандартных эксергий элементов работа практически завершена. Однако в состав атмосферы входит ограниченное число элементов – O, N, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, C (в виде CO_2) и H (в виде H_2O). Поэтому в 2004–2007 гг. проф. Пинаевым Г. Ф. проводилась работа «Разработать усовершенствованную систему стандартных эксергий химических элементов», финансируемая ФФИ Беларуси, результатом которой явилось создание Океанической системы стандартных эксергий для 79 элементов Периодической системы. Основные результаты этой работы опубликованы в «Инженерно-физическом журнале» и изданы на английском языке в издательстве Springer N. Y., в «Журнале физической химии».

Другим направлением НИР, выполняемым проф. Пинаевым Г. Ф. являются исследования, имеющие целью организовать в Республике Беларусь добычу карналлита методом подземного растворения и его последующую переработку.

Работа выполняется в рамках ГНТП «Экологическая безопасность» задание 1.19: «Разработать технологию и дать технико-экономическое обоснование целесообразности добычи калийно-магниевых солей (карналлита) в Республике Беларусь методом подземного растворения с целью получения калийных удобрений и производных продуктов из хлорида магния». Карналлит может быть переработан на KCl – калийное удобрение и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (бишофит) – сырье для производства металлического магния и разнообразных строительных изделий на основе магнезиального цемента. Последнее направление очень актуально для Беларуси.

В 2006 г. выполнены исследования по теме БС 26-164 «Обосновать принципиальную технологическую схему и разработать задание на проектирование опытно-промышленной установки для наземной переработки карналлитового рассола с получением кристаллического хлорида калия и концентрированного бишофитового раствора». В настоящее время эти работы продолжены в рамках темы БС 28-023 «Разработать технологический регламент подземного растворения карналлита системой из двух взаимодействующих скважин».

Основным направлением исследований, проводимых группой проф. Воробьева Н. И. является разработка научных основ, создание новых технологий и видов комплексных минеральных удобрений, в том числе серосодержащих, бесхлорных водорастворимых, магнийсодержащих, жидких и суспендированных комплексных удобрений на основе малоотходных и безотходных химико-технологических процессов.

Необходимость проведения этих исследований обусловлена тем, что, несмотря на высокий спрос на комплексные минеральные удобрения и значительную деловую активность мирового рынка минеральных удобрений, а также нехватку имеющихся в республике производственных мощностей по их производству, не превышающих 60% от потребностей сельхозпроизводителей, научное обеспечение отрасли недостаточно. Фактически единственным научным центром, в котором проводятся системные исследования по новым технологиям и видам комплексных удобрений является Белорусский государственный технологический университет.

Подтверждением существенной новизны и значимости научных результатов исследований является присуждение проф. Воробьеву Н. И. и зав. кафедрой Дормешкину О. Б. звания лауреатов Премии Национальной академии наук Беларуси 2007 г. за «Новые ресурсосберегающие малоотходные и безотходные технологии получения комплексных удобрений».

Значительная часть научных разработок, выполненных под руководством проф. Воробьева Н. И. и зав. кафедрой Дормешкина О. Б.,

прошли стадию промышленных испытаний, внедрены в производство со значительным экономическим эффектом либо приняты к внедрению. Реализация разработанных технологий позволяет расширить ассортимент выпускаемых марок и получить концентрированные комплексные удобрения с улучшенными свойствами, оптимизировать расход фосфатного сырья при значительном снижении объемов образующихся отходов. В частности:

– разработана и внедрена на ОАО «ГХЗ» ресурсосберегающая технология получения новых экспортноориентированных марок комплексных удобрений с улучшенными физическими свойствами, объем продаж которых на экспорт за 4 года составил 68 626 т, объем реализации – 16 млн. 116 тыс. дол. США, годовой экономический эффект – 608 тыс. 950 дол. США;

– разработаны и приняты к внедрению в цехе ЦССМУ ОАО «ГХЗ» «Исходные данные рабочего проекта реконструкции цеха сложно-смешанных минеральных удобрений с увеличением мощности цеха до 100 тыс. т физического веса»;

– разработаны и приняты к внедрению в цехе аммонизированного суперфосфата ОАО «ГХЗ» «Исходные данные для проектирования реконструкции цеха аммонизированного суперфосфата с переводом на гибкие технологии производства NP- и NPK-удобрений», в основе которых заложена ресурсосберегающая малоотходная технология комплексных серосодержащих удобрений;

– разработаны и рекомендованы к внедрению «Исходные данные целесообразности строительства нового цеха NP- и NPK-удобрений мощностью 500 тыс. т натуры в год»;

– разработаны, испытаны в промышленных условиях и рекомендованы к внедрению безотходные конверсионные технологии бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений – нитрата калия и калийаммонийфосфата для тепличных хозяйств на базе технических продуктов; цена реализации нитрата калия составляет 379,24 дол. США за тонну при средней стоимости импортируемого нитрата калия (без учета НДС) 500 дол. США (в ценах на 01.01.2006 г.). При реализации 1000 т отечественного нитрата калия годовой экономический эффект составит 258,87 млн. руб. Отпускная цена одной тонны калийаммонийфосфата на 350–400 дол. США ниже стоимости импортного аналога. Опытная промышленная установка по получению нитрата калия введена в эксплуатацию на ДП «Мостовская сельхозтехника». Агрохимические испытания наработанных партий бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений в системах капельного полива пленочных теплиц Института овощеводства НАНБ показали, что

их эффективность находится на уровне, а на некоторых питательных грунтах и выше импортных удобрений. По результатам агрохимических испытаний на открытом грунте, проведенных в ИПА НАНБ, эффективность ЖКУ марки 26 : 0 : 3 и СЖКУ марок 10 : 5 : 15, 12 : 6 : 7 на основе отработанных конверсионных растворов равноценна стандартным удобрениям, а в опытах с картофелем прибавка урожая по сравнению со стандартом составила от 23 до 45 ц/га. Разработанные виды удобрений рекомендованы к промышленному применению и в соответствии с поручением Совета Министров Республики Беларусь разработанная техническая документация на создание универсальной установки по производству водорастворимых бесхлорных комплексных удобрений передана концерном «Белнефтехим» Министерству сельского хозяйства и продовольствия;

– на ООО «Гринтур» внедрена технология получения новых марок твердых и жидких бесхлорных комплексных удобрений. Мощность установки 2000 т/год. Новые марки бесхлорных комплексных удобрений сбалансированы по основным питательным элементам, дополнительно содержат до 18% серы и рекомендуются для хлорофобных культур;

– разработаны и внесены в реестр государственной регистрации Госстандарта Республики Беларусь технические условия на новые виды удобрений: ТУ РБ 00203714.009–95 «Удобрение азотно-фосфорно-калийное», ТУ РБ 100354659.049–2004 «Селитра калиевая для сельского хозяйства», ТУ РБ 100354659.050–2004 «Удобрения жидкие комплексные», ТУ РБ 100643856.003–2004 «Бесхлорное водорастворимое комплексное удобрение на основе фосфата калия (калийаммонийфосфат)», ТУ РБ 100643856.004–2004 «Удобрения суспендированные жидкие комплексные».

Приоритет разработанных технологий и видов комплексных удобрений защищен 5 авторскими свидетельствами, 4 патентами и 4 заявками на изобретение. Указанные разработки награждены дипломами победителя на Международной выставке «Энерго- и ресурсосбережение» Белорусского промышленного форума 2006 г. в номинации «Энерго- и ресурсосберегающие технологии», на Международной выставке-конгрессе «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции» (Санкт-Петербург) в номинации «Лучший инновационный проект и лучшая научно-техническая разработка 2007 г. в области экологии и рационального природопользования».

Традиционной формой, принятой для оценки эффективности научной деятельности кафедр, являются ее количественные показатели, поэтому приведем некоторые цифры.

Объемы финансирования научных исследований, проводимых на кафедре, в последние годы постоянно возрастали. Так, если в 2001 г. объем

финансирования составлял 29 895 тыс. руб., в 2003 г. – 66 200 тыс. руб., а в 2006 г. достиг 148 000 тыс. руб. В 2007 г. произошло падение объемов финансирования до 8200 тыс. руб., что обусловлено рядом объективных причин, связанных со сложностями, сложившимися на базовых предприятиях. На 2008 г. кафедре доведены повышенные показатели по объему финансирования – 200 000 тыс. руб. План напряженный, но предпосылки для его успешного выполнения (выполняемые и планируемые к заключению договора) на кафедре имеются. В 2007 г. в соответствии с тематическим планом НИР БГТУ кафедрой выполнялось 7 научно-исследовательских работ. Из них 3 темы финансировались за счет средств государственной программы прикладных исследований «Химические реагенты и материалы» – «Исследовать физико-химические закономерности процессов, протекающих в многокомпонентных карбамидсодержащих водно-солевых системах при получении комплексных удобрений» (науч. рук. проф. Воробьев Н. И.), «Разработка физико-химических основ получения и составов алюмосиликофосфаткарбонатных материалов – нового типа многофункциональных наполнителей, ионообменников, сорбентов» (науч. рук. проф. Ещенко Л. С.), «Разработка научных основ переработки фосфоритных руд на минеральные удобрения и кормовые фосфаты с использованием нетрадиционных методов» (науч. рук. доц. Соколов М. Т.); 2 темы – за счет средств ГКПНИ «Тепловые процессы» – «Исследование процессов переноса (тепла, массы, заряда) в реологических суспензионных средах, чувствительных к электрическим и магнитным полям, и разработка на этой основе предложений по созданию управляемых устройств», «Проведение исследований и оптимизация режимов термообработки железосодержащих пигментов, полученных из отходов травильных растворов метизного производства для гидравлики, машиностроения, приборостроения и строительной индустрии» (науч. рук. проф. Ещенко Л. С.); 1 тема финансировалась Фондом фундаментальных исследований – «Исследование закономерностей синтеза высокодисперсного α -Fe₂O₃ в водной среде» (науч. рук. ст. преподаватель Салоников В. А.); 1 тема выполнялась за счет второй половины рабочего дня преподавателей кафедры – «Разработать физико-химические основы новых ресурсосберегающих технологических процессов в производстве комплексных удобрений и неорганических материалов» (науч. рук. доц. Дормешкин О. Б.). В 2008 г. начато выполнение вышеуказанной НИР по теме БС 28-023 (науч. рук. проф. Пинаев Г. Ф.).

Таким образом, в выполнении НИР на платной основе участвуют все преподаватели ка-

федры, являясь их научными руководителями либо ответственными исполнителями.

В 2007 г. кафедрой подготовлено и подано 4 заявки, получено 2 положительных решения на выдачу патента и получен 1 патент на изобретение. Опубликовано 23 печатные работы, включая 14 статей в ведущих научных журналах: «Engineering Physics and Thermophysics Springer» (Germany, USA), «Journal of Modern Physics» (IJMPB), «Коллоидный журнал», «Журнал прикладной химии», «Наука и инновации», «Вестник Белнефтехима», Труды БГТУ. Преподавателями и научными сотрудниками сделано 14 докладов на международных научно-технических конференциях и совещаниях.

Разработанные на кафедре технологические процессы и новые виды удобрений, неорганических материалов, пигментов и наполнителей в 2007 г. успешно демонстрировались на 16 крупнейших международных выставках в Германии «HANOVER MESSE 2007», Китае «18-я Харбинская торгово-экономическая ярмарка», Индии «27-я Индийская международная торговая ярмарка», Венесуэле «Expo Feria "Belarus – 2007"», Сирии «54-я Дамасская Международная ярмарка» и в других странах.

Важнейшим направлением деятельности кафедры является организация и руководство студенческой научной работой.

В 2007 г. в выполнении научных исследований по плановым, бюджетным и договорным НИР на кафедре участвовало 49 студентов, в том числе все студенты 4 и 5 курсов, 11 студентов работало на условиях оплаты. Более 50% дипломных работ выполнялось с элементами исследований. По результатам НИРС студентами прочитано 11 докладов на международных и республиканских научно-технических конференциях, опубликовано 8 работ, включая 5 статей, 1 заявку на выдачу патента. В рамках ежегодно проводимой студенческой научной конференции БГТУ традиционно организуется секция по технологии неорганических веществ. С 2007 г. при кафедре организован студенческий научный кружок «Плодородие».

По результатам межвузовского смотроконкурса на лучшую студенческую научную работу в 2007 г. студенты кафедры награждены дипломами 1 степени (1 чел.), 2 степени (2 чел.) и 3 степени (4 чел.). По результатам Открытого конкурса на лучшую студенческую работу в высших учебных заведениях, проведенного Минобрнауки России, работа студента 5 курса Гаврилюка А. Н. (науч. рук. Дормешкин О. Б.) награждена медалью и аттестатом дипломанта. Кроме того, студ. Гаврилюк А. Н. награжден премией специального фонда Президента Республики Беларусь.

Анализ содержания и основных показателей научных исследований, проводимых на кафедре ТНВиОХТ, позволяют сделать вывод, что несмотря на известные исторические сложности последних десятилетий, коллектив кафедры сохранил традиции и преемственность научной школы, заложенной ее основателем проф. Печковским В. В. На кафедре успешно ведутся исследования по наиболее актуальным научным направлениям, а их результаты востребованы народнохозяйственным комплексом страны.

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

Научные работы ученых кафедры регулярно публикуются в ведущих академических и профильных журналах республики, стран СНГ и мира. Кафедра поддерживает тесные связи с коллегами из России, Украины, Литвы, Узбекистана 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.

И. Л. Жукова, мл. науч. сотрудник; С. Е. Орехова, доцент; Л. И. Хмылко, доцент

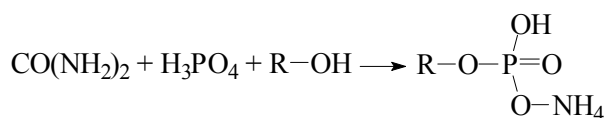
СОРБЦИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНОЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

The feature of metals cations sorbtion by the modified wood materials was investigated. The element structure of fulfilled sorbtion materials was researched. It is established, that sorbtion of metals cations it is accompanied by decrease of solutions pH owing to accumulation of hydrogen ions. Comparison of sizes of metals cations sorptive capacity with change of solutions pH owing to accumulation of ions H^+ shows, that the nonequivalent exchange takes place. This fact it is possible to explain from a position of the theory of the charged matrix offered for polyelectrolits, containing acid functional groups.

Фосфорилирование как метод, позволяющий придавать ионообменные и огнестойкие свойства природным волокнистым материалам, известен давно. Сведения, имеющиеся в литературе, главным образом касаются исследования свойств фосфорилированной целлюлозы и в меньшей степени древесины [1]. Сорбенты на основе этих природных волокнистых материалов весьма перспективны из-за содержания на их поверхности различных функциональных групп (первичных и вторичных гидроксогрупп $-OH$, $-CH_2OH$ и др.).

Исследователи таких материалов считают, что при фосфорилировании к поверхности древесины и целлюлозы прививаются одно-, двух- и трехзамещенные фосфатные группы, которые и формируют основной обменно-сорбционный потенциал получаемых материалов.

В общем виде процесс модификации описывают следующей схемой [1]:



В работах, результаты которых опубликованы нами ранее, установлено, что при фосфорилировании древесины на ее поверхности образуются сложные по своему составу фосфаты мочевины [2]. Такой сорбент достаточно эффективно поглощает газообразные формальдегид, аммиак вследствие участия в процессе поглощения газов поверхностных фосфор- и азотсодержащих солей [3–4]. Несомненный интерес представляло выяснение вопроса, сохраняются ли сорбционные свойства модифицированной древесины в водных растворах электролитов. Нами установлено, что химическая модификация различных целлюлозосодержащих материалов (древесины, льнотресты, костры) растворами, содержащими разнообразные соединения фосфора и азота, позволяет получать сорбенты, которые эффективно поглощают катионы различных металлов из сточных вод [5]. Изучение свойств полученных материалов позволило осуществить выбор сырья для синтеза сорбента. Древесина (в форме опилок) была

выбрана по нескольким причинам. Во-первых, получение сорбентов на основе только чистой целлюлозы, как это предлагается в ряде работ, достаточно дорогостоящее, так как требует отдельных технологических стадий выделения целлюлозы из древесины. Во-вторых, древесные опилки, являясь отходом деревообрабатывающих производств, имеют удобную для использования форму, подобную частицам ионообменных смол, большое количество функциональных групп как в структуре целлюлозы, так и лигнина, низкую стоимость.

Однако следует отметить, что несмотря на наличие достаточно большого количества литературных данных о фосфорилировании целлюлозы и древесины, механизм этого процесса и механизм сорбции катионов металлов обсуждается в литературе только с учетом указанной выше схемы. Методами потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии показано, что функциональность ионита на основе древесных опилок обусловлена образованием преимущественно однозамещенного сложного эфира целлюлозы и фосфорной кислоты. Отсутствуют данные, касающиеся сорбционных свойств фосфорилированной целлюлозы и древесины в водных растворах электролитов по отдельным видам ионов. Кроме того, не ясен выбор именно фосфорной кислоты как основного компонента модификации природных волокнистых материалов и ее роль в формировании структуры сорбционных материалов на основе древесины и целлюлозы. Известно, что целлюлоза может образовывать сложные эфиры и с другими кислотами. С целью выяснения этих вопросов нами были синтезированы сорбенты и исследована их обменная емкость по катионам Mg^{2+} с использованием различных модифицирующих растворов (табл. 1).

Как видно из представленных данных, при использовании различных кислот, кроме фосфорной, получают сорбенты с невысокой емкостью. Это можно объяснить особенностями фосфорной кислоты, которые заключаются главным образом в ее многоосновности, отсутствии у нее окислительных свойств, а также сильными водоотнимающими свойствами, что

и приводит к формированию в структуре древесины достаточно устойчивых фосфорсодержащих сложных эфиров.

Таблица 1

Влияние состава пропиточного раствора на сорбционную емкость, ммоль-экв/г

Состав пропиточного раствора	Mg ²⁺
M + HCl	0
M + HNO ₃	0,3
M + NaOH	0,1
M + CH ₃ COOH	0,05
M + H ₂ C ₂ O ₄	0,1
M + H ₃ PO ₄	2,4

После обработки только фосфорной кислотой древесина окрашивается в черный цвет и становится более хрупкой, что говорит о ее деградации в результате разрушения пиранового кольца и дегидратации.

Использование в качестве основного компонента модифицирующего раствора серной кислоты, также имеющей сильные водоотнимающие свойства, приводит к обугливанию синтезируемых материалов. В этом случае второй компонент модифицирующей смеси карбамид не оказывает достаточного нейтрализующего действия, как в случае модификации древесины фосфорной кислотой.

Изменение соотношения компонентов фосфорной кислоты и мочевины в модифицирующем растворе позволило выбрать оптимальный состав модифицирующего раствора – массовое соотношение мочевины : фосфорная кислота равно 1 : 1 (рис. 1).

Древесина – сложный материал, в состав которого входит целлюлоза (~40–50%) и лигнин (~27–28%). Поэтому логичным было бы предположение, что сорбционная емкость фосфорилированной древесины должна быть обусловлена преимущественно этими составляющими.

Однако исследования по фосфорилированию лигнина, проведенные ранее [6], показали, что полученный материал обладает низкими сорбционными характеристиками, что связано с его наименьшей реакционной способностью в исследуемом ряду материалов (древесина, целлюлоза, льнотреста, лигнин). Полученные данные позволяют исключить лигнин как объект фосфорилирования из рассмотрения в дальнейших исследованиях.

Для выяснения механизма фосфорилирования и сорбции катионов металлов в структуре сорбентов нами исследованы образцы древесины и целлюлозы методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, а также получены сорбционные кривые в различных условиях (рис. 2, 3).

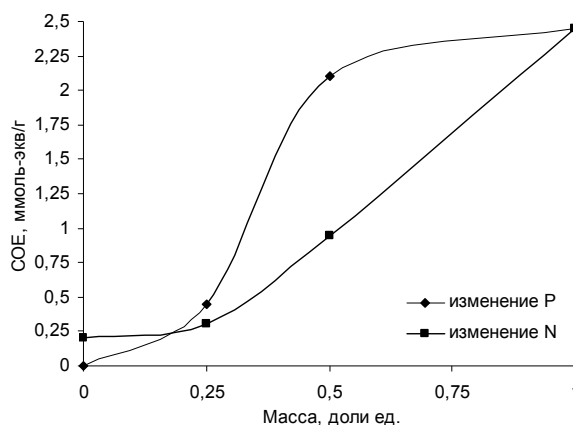


Рис. 1. Влияние количественного соотношения компонентов модифицирующего раствора на сорбционную емкость

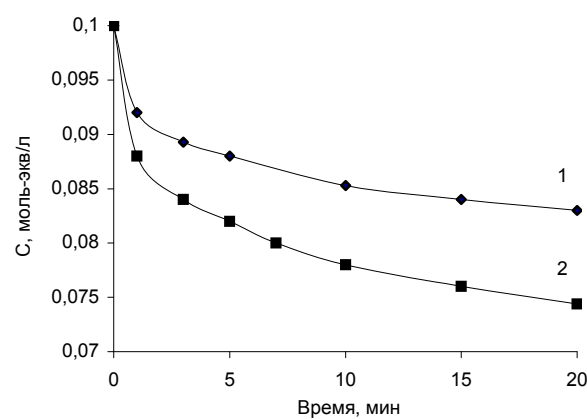


Рис. 2. Кривая сорбции катионов магния: 1 – модифицированными древесными опилками, 2 – модифицированной целлюлозой

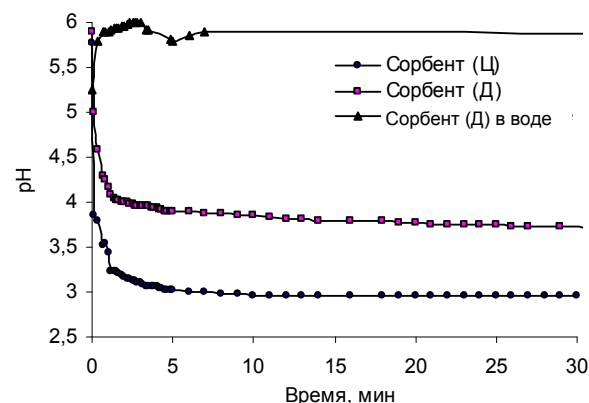


Рис. 3. Изменение pH дистиллированной воды и 0,1 н. раствора сульфата магния при контакте с модифицированными древесными опилками и целлюлозой

Из представленных данных видно, что сорбция катионов магния (такой же вид имеют кривые сорбции и для катионов других металлов) сопровождается резким снижением pH исследуемых растворов в первые минуты сорбции до значений pH 3,8–4,2, далее скорость изменения pH

снижается и равновесие в системе устанавливается в течение 1–2 часов.

При контакте свежеприготовленного сорбента с дистиллированной водой изменение pH происходит в незначительной степени. Его значения находятся в интервале от 6,1 до 5,8, что является доказательством достаточной устойчивости привитых фосфорно-эфирных групп в структуре древесины.

Исследование элементного состава отработанных сорбционных материалов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что мольное соотношение $Me^{n+} : P$ в сорбентах находится в примерных пределах 1 : 2 для катионов Mg^{2+} и Zn^{2+} (табл. 2).

Таблица 2
Мольное соотношение $P : Me^{n+}$
в структуре фосфорилированной древесины,
насыщенной катионами металлов

Me^{n+}	n, моль		Соотношение $P : Me^{n+}$
	P	Me^{n+}	
Mg^{2+}	0,162	0,073	1,9–2,2 : 1
Zn^{2+}	0,24	0,14	1,5–1,7 : 1

Резкое снижение значения pH растворов является подтверждением ионно-обменного механизма на начальных стадиях сорбции. Из сопоставления экспериментальных данных по элементному составу, величин сорбционной емкости фосфорилированной древесины по катионам металлов, изменения pH растворов следует, что в процессе сорбции обмен между ионами водорода привитых фосфатных групп в структуре древесины и катионами металлов неэквивалентен. Мольное соотношение ионов металлов и ионов водорода находится в интервале $n(Me^{+2}) : n(H^+) = 1 : (10–15)$.

Механизм фосфорилирования древесины и сорбции катионов металлов на основании изложенного выше можно представить следующим образом. В отличие от известных литературных данных результаты EDX показали [7], что азот в структуре исследуемых материалов отсутствует и роль мочевины, как обязательного компонента при фосфорилировании, сводится к уменьшению деструкции материала фосфорной кислотой, а также к разрыхлению волокон древесины за счет выделения газов при термообработке сорбента.

Причем в процессе фосфорилирования древесины основная роль в образовании эфиров принадлежит целлюлозе, к поверхности которой прививаются преимущественно одно- и двухзамещенные фосфатные группы, что подтверждается и данными ИК-спектроскопии [2]. Доля трехзамещенных фосфатных групп, по нашим данным, незначительна. Подтверждением такого предположения является различие

обменной сорбционной емкости исследуемых материалов, которые отличаются массовым содержанием целлюлозы.

Несоответствие эквивалентности обмена катионов металла и водорода позволяет предположить, что механизм сорбции катионов металлов фосфорилированной древесиной в основном состоит из двух стадий. Первая – ионный обмен, в котором катионообменные функции в фосфорилированной древесине выполняют фосфатные слабокислотные группы $\text{—P} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$. Диссоциация таких групп дос-

таточно эффективно протекает до pH 3,5–4,2 и сопровождается быстрым ионным обменом. На рис. 2 это отражается значительным падением pH раствора в первые минуты сорбции. Однако с подкислением раствора диссоциация фосфорнокислых функциональных групп затрудняется и процесс обмена ионов приближается к равновесному. Эту стадию процесса сорбции можно объяснить, используя основные положения теории заряженной матрицы, предложенной для полиэлектролитов, содержащих кислотные функциональные группы. При значениях pH меньше трех диссоциация функциональных фосфорнокислых групп затрудняется, и ионы водорода остаются в приповерхностном слое, что приводит к формированию в структуре сорбента отрицательных и положительных зарядов, образующих электрическое поле. Поэтому накапливающиеся у поверхности древесины ионы водорода затрудняют отщепление каждого последующего протона от еще недиссоциированных групп P–O–H. По данным сканирующей электронной микроскопии, мольное соотношение элементов фосфора и сорбируемого металла колеблется в следующих интервалах $n(Me^{+2}) : n(P^+) = 1 : (1,8–2,2)$. Эти данные позволяют предложить схему замещения ионов водорода в P–O–H группах (рис. 4).

При этом электропотенциал заряженной поверхности увеличивается, и процесс сорбции катионов Me^{+2} затормаживается. Этот процесс отражается более пологим участком на кривой сорбции (рис. 2). Каждый элементарный акт ионизации групп P–O–H приводит к еще большему накоплению заряженных частиц на поверхности сорбента и, соответственно, к замедлению процесса ионного обмена.

Подтверждением образования полиэлектролитного слоя на поверхности сорбента является частичная десорбция ионов магния при механическом воздействии на раствор (встряхивании) в первые минуты процесса сорбции.

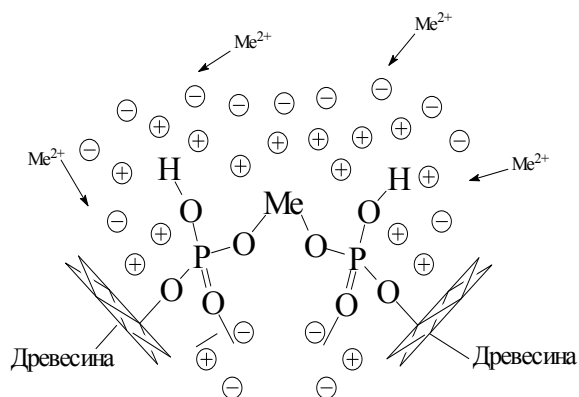


Рис. 4. Механизм сорбции катионов металлов модифицированной древесиной

Этот эффект отсутствует по прошествии 2–3 ч, вследствие глубокого взаимодействия между полиэлектролитным слоем и поверхностью древесины.

Наличие в составе древесины лигнина обуславливает неоднородность структуры сорбента, то есть нерегулярное расположение гидроксогрупп –ОН, фосфатных, и других кислородсодержащих групп на поверхности окисленной древесины, способных оказывать влияние на степень диссоциации кислотных групп. В слабокислотных и нейтральных растворах функциональная группа диссоциирована в основном по I ступени; при обмене из щелочных растворов функциональные группы полностью диссоциированы. В сильноокислых растворах ($\text{pH} < 3$) диссоциация фосфатных групп практически подавлена. Поэтому можно предположить, что в области значений $\text{pH} < 3,5$, функциональные группы –ОН, Р–ОН в зависимости от природы катиона образуют с ним координационные связи различной прочности.

Образование связи в таких комплексах происходит за счет электрвалентного взаимодействия ионов металлов с ионизированными гидроксогруппами Р–О–Н, и координационного – за счет фосфорильного кислорода Р=О. На прочность таких комплексов, их устойчивость существенное влияние оказывают кислотность среды, природа материала, ионная сила раствора, природа растворителя. Кроме того, не следует исключать и комплексообразование в водных растворах, гидролиз сорбируемых ионов металлов.

В этом случае координационное взаимодействие металла с поверхностными функциональными группами носит более сложный характер за счет возможного образования хелат-

ных комплексов в основном только координационного взаимодействия.

Возможно, взаимодействие катионов металлов с сорбентом в растворах не исчерпывается описанными процессами. При сорбции участвуют оставшиеся свободные гидроксильные группы целлюлозы, а также функциональные группы лигнина. Однако исходя из полученных данных можно предполагать, что основной вклад в обменно-сорбционное взаимодействие катионов металлов и фосфорилированной древесины вносят фосфорсодержащие сложноэфирные группы в структуре сорбента.

Литература

1. Буглов, Е. Д. Получение бесцитратной крови с применением фосфата целлюлозы / Е. Д. Буглов, И. Н. Ермоленко, И. П. Люблинер. – Минск: Наука и техника, 1971. – 300 с.
2. Изучение особенностей сорбции ионов металлов модифицированной древесиной / И. Л. Жукова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 3–5.
3. Способ очистки газов от аммиака: пат. 7747 ВУ, МПК С 02 F 1/28 / Н. А. Шманькова, С. Е. Орехова, В. А. Ашуйко, Л. И. Хмылко; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а 20020555; заявл. 26.06.2002; опубл. 28.02.2006.
4. Способ очистки газов от формальдегида: пат. 2223812 RU, МПК С 02 F 1/28 / Н. А. Шманькова, С. Е. Орехова, В. А. Ашуйко, Л. И. Хмылко; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а 2002121194/15; заявл. 05.08.2003; опубл. 20.09.2004.
5. Способ очистки сточных вод от ионов хрома (III) и (VI): пат. 10334 ВУ, МПК В 01 J 20/22 С 02 F 1/62 / И. Л. Жукова, С. Е. Орехова, В. А. Ашуйко, Л. И. Хмылко; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а 20050654; заявл. 30.06.2005; опубл. 22.11.2007.
6. Сорбенты и их свойства в зависимости от условий синтеза и состава модифицирующего раствора / И. Л. Жукова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 84–88.
7. Жукова, И. Л. Механизм сорбции катионов металлов модифицированной древесиной / И. Л. Жукова, С. Е. Орехова, Л. И. Хмылко // Свиридовские чтения: сб. ст. / Бел. гос. ун-т. – Минск, 2006. – Вып. 3. – С. 212–216.

А. Е. Соколовский, доцент; Е. В. Радион, доцент

ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $\text{Al}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ И $\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

The hydrolysis processes in the systems $\text{Al}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ have been investigated by potentiometric titration and dialysis methods. The distribution of different Al (III), Fe (III) and Pb (II) forms has been calculated upon experimental data. It has been established that Pb (II) in the both systems not form heteronuclear hydroxocomplexes.

Соли алюминия (III) и железа (III) широко используются в качестве коллекторов при очистке воды от ионов токсичных металлов. В частности известно, что при гидролизе ионов Fe^{3+} осаждается ион Hg^{2+} [1]. При гидролизе ионов Al^{3+} и Fe^{3+} происходит образование полиядерных гидроксокомплексов [2, 3] а в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Al}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ образуется гетерополиядерный гидроксокомплекс [4]. Установлено образование гетерополиядерного гидроксокомплекса железа (III) – ртути (II) [5] и железа (III) – кадмия (II) [6]. Ион алюминия (III) образует гетерополиядерный гидроксокомплекс с ионом ртути (II) и не вступает во взаимодействие с ионом кадмия (II). Изучение гидролитического взаимодействия ионов Al^{3+} и Fe^{3+} с ионом Pb^{2+} до настоящего времени не проводилось. Установлено, что ион Pb^{2+} не образует полиядерных гидроксокомплексов и гетероядерных гидроксокомплексов с ионом Cr^{3+} [7]. Свинец (II) является весьма токсичным, что делает исследование его гидролитического поведения очень актуальным. Поэтому целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системах $\text{Al}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$.

В работе использовали растворы нитратов железа (III), полученные растворением карбонильного железа в азотной кислоте и нитратные растворы алюминия (III) и свинца (II), полученные растворением нитратов алюминия (III) и свинца (II) в азотной кислоте. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.».

Для исследования гидролиза использовали методы рН-метрического титрования и диализа. Измерения рН проведены на иономере И-150 с термостатируемой рН-метрической ячейкой. Диализ и обработку его результатов проводили по методике [3]. Время выдерживания растворов в диализаторе составляло 7 сут.

Определение содержания ионов алюминия (III) и свинца (II) в секциях диализатора проводилось следующим образом: вначале методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии индикатора ПАН титровалась сумма ионов. Затем к раствору добавляли фторид натрия для маскировки иона Al^{3+} и титровали выделившийся в результате разложения комплексоната алюминия (III) ЭДТА солью меди (II) в присутствии того же индикатора. При анализе растворов

системы $\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ содержание железа (III) определяли фотометрически на фотокolorиметре КФК-3 в виде комплекса с КСНС, при этом ионы Pb^{2+} не влияли на светопоглощение, так как свинец (II) не образует окрашенных комплексов с КСНС. Сумму железа (III) и свинца (II) определяли обратным комплексонометрическим титрованием в присутствии ПАН [8]. Концентрацию свинца (II) в обоих случаях определяли по разности.

Растворы для исследований с различным мольным отношением $\text{OH}^- / \sum \text{Me}$ готовили из исходных растворов нитратов алюминия (III), железа (III) и свинца (II). В исходных растворах определяли концентрации ионов металлов. На основании полученных результатов рассчитывали количество KOH , необходимое для нейтрализации свободной кислоты и установления определенного отношения $\text{OH}^- / \sum \text{Me}$, а также количество NaNO_3 , необходимое 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 мольное отношение $\text{OH}^- / \sum \text{Me}$ обозначали знаком «минус». После термостатирования в течение 2 ч 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; мольное отношение Al^{3+} и $\text{Fe}^{3+} : \text{Pb}^{2+} = 1 : 1$; ионная сила – 0,3 моль/л (NaNO_3); температура $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ поддерживалась с помощью воздушного термостата. Определение рН растворов проводили на иономере И-150 через 7 сут. после приготовления. При отношении $\text{OH}^- / \sum \text{Me} > 0,0$ в растворах наблюдалась опалесценция, а при еще больших отношениях происходило образование осадка. Поэтому перед заполнением диализатора растворы фильтровали и в них определяли оста-

точные концентрации ионов, а также долю ионов, перешедших в гидроксидный осадок.

Кривые титрования растворов $Al^{3+} - Pb^{2+}$ (рис. 1) и $Fe^{3+} - Pb^{2+}$ (рис. 2) характеризуются наличием двух скачков. Первый скачок при отношении $OH / \sum Me = 1,5$ отвечает нейтрализации алюминия (III) или железа (III). При этом в обоих случаях начинается образование гидроксидного осадка. При отношении $OH / \sum Me = 2,5$ происходит второй скачок. Судя по величине pH, его можно отнести к нейтрализации ионов свинца (II). Скачков, отвечающих образованию каких-либо других гидроксоформ, в обеих системах не обнаружено.

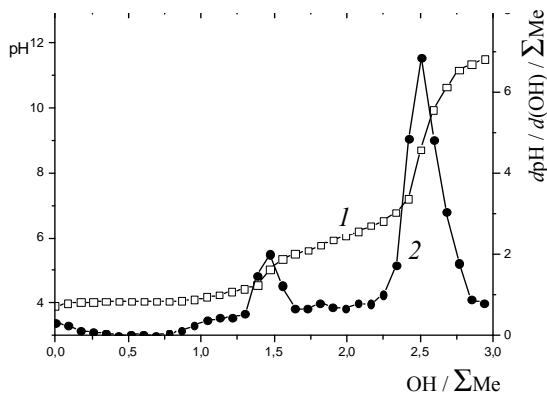


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования системы $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$: 1 – интегральная; 2 – дифференциальная

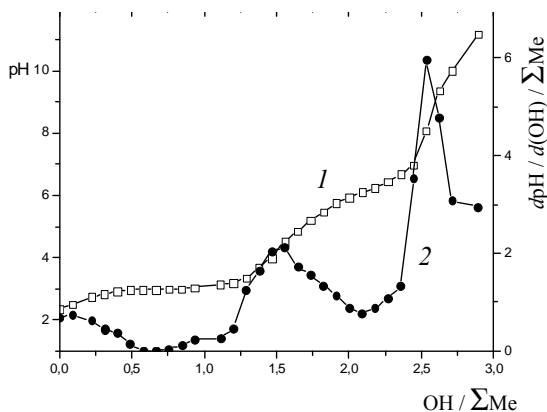


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования системы $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$: 1 – интегральная; 2 – дифференциальная

Результаты исследований обеих систем методом диализа представлены в табл. 1 и 2. Здесь приведены равновесные pH растворов и коэффициенты диализа, которые были рассчитаны по формуле

$$d = \frac{0,5c_m}{c_n + 0,5c_m},$$

где d – коэффициент диализа; c_m – концентрация моноядерных форм; c_n – концентрация полиядерных форм.

Таблица 1
Коэффициенты диализа алюминия (III) и свинца (II) в системе $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$

$OH / \sum Me$	pH	d алюминия (III)	d свинца (II)
-1,0	1,69	1,0	1,0
-0,5	2,02	1,0	1,0
0,0	3,33	0,99	1,0
0,25	3,48	0,91	1,0
0,5	3,55	0,7	1,0
0,75	3,66	0,44	1,0
1,0	3,88	0,21	1,0

Таблица 2
Коэффициенты диализа железа (III) и свинца (II) в системах $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$

$OH / \sum Me$	pH	d железа (III)	d свинца (II)
-1,0	1,65	1,0	1,0
-0,5	1,89	0,92	1,0
-0,25	2,11	0,780	1,0
0	2,28	0,544	1,0
0,25	2,30	0,372	1,0
0,5	2,36	0,223	1,0
0,75	2,48	0,118	1,0
1,0	2,54	0,061	1,0

Как следует из приведенных данных, в обеих системах при увеличении отношения $OH / \sum Me$ коэффициенты диализа свинца (II) практически не изменяются и равны 1, коэффициенты диализа алюминия (III) при отношении $OH / \sum Me > 0$ и железа (III) при отношении $OH / \sum Me > -0,5$ снижаются. Это указывает на присутствие в указанных областях pH полиядерных гидроксокомплексов алюминия (III) и железа (III) и отсутствие полиядерных гидроксокомплексов свинца (II). Одновременно при высоких значениях pH существенное количество ионов алюминия (III) и железа (III) выпадает в осадок.

Образование осадка происходит почти одновременно с образованием в растворе полиядерных форм. Анализ осадков показал, что они состоят из гидроксидов алюминия (III) и железа (III). Свинец (II) в изученной области pH в осадок не выпадает.

На основании полученных данных была рассчитана молярная доля (ω_n) полиядерных гидроксокомплексов алюминия (III) и железа (III). Расчет проведен по уравнению

$$\omega_n = (1 - d) / (1 + d).$$

На основании уравнений материального баланса был проведен расчет содержания мономерных комплексов алюминия (III), железа (III) и свинца (II). Для расчета использовались константы гидролиза [9, 10] $pK_1 = 4,0$; $pK_2 = 5,7$ для алюминия (III), $pK_1 = 2,2$; $pK_2 = 3,47$; $pK_3 = 6,33$ для железа (III) и $pK_1 = 7,62$; $pK_2 = 10,92$ для свинца (II). Результаты расчетов приведены на рис. 3 и 4.

При увеличении отношения $OH / \sum Me$ происходит увеличение концентрации полиядерных форм алюминия (III) и уменьшение концентрации аквакомплексов алюминия (III). Содержание мономерных гидроксокомплексов алюминия (III) незначительно. Содержание в растворе продуктов гидролиза свинца (II) несущественно.

Аналогичная картина наблюдается в системе $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$.

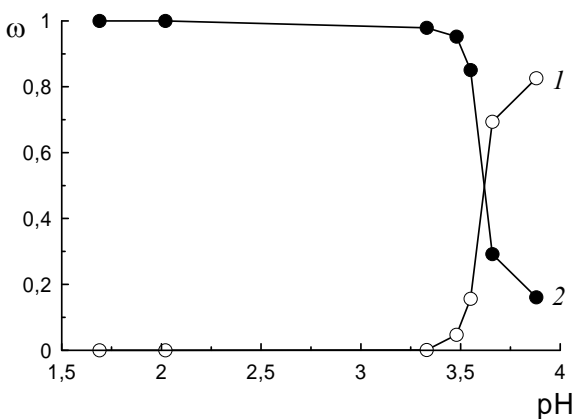


Рис. 3. Распределение комплексных форм алюминия (III) в системе $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$: 1 – полиядерные комплексы; 2 – $Al(H_2O)_6^{3+}$

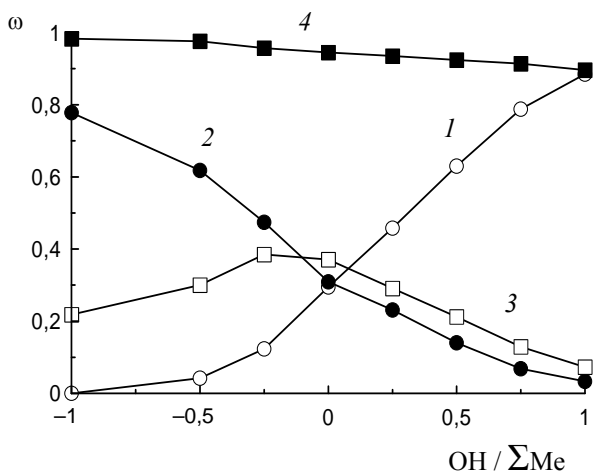


Рис. 4. Распределение комплексных форм в системе $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$: 1 – полиядерные комплексы Fe^{3+} ; 2 – $Fe(H_2O)_6^{3+}$; 3 – $FeOH(H_2O)_5^{2+}$; 4 – $Pb(H_2O)_6^{2+}$

При увеличении отношения $OH / \sum Me$ происходит быстрое уменьшение концентрации аквакомплексов железа (III) и медленное уменьшение концентрации аквакомплексов свинца (II).

Концентрация полиядерных комплексов железа (III) быстро увеличивается. Свинец (II) в изученной области pH полиядерных гидроксокомплексов не образует.

Литература

1. Бакеев, Т. Б. Очистка воды от ионов ртути (II): автореф. дис. ... канд. хим. наук / Т. Б. Бакеев. – Караганда, 1993. – 24 с.
2. Залевская, Т. Л. Особенности формирования и области существования гетерополиядерного гидроксокомплекса железо – хром / Т. Л. Залевская, Е. В. Радион, А. К. Баев // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1989. – № 4. – С. 3–5.
3. Радион, Е. В. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе $Al(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$ / Е. В. Радион, Т. Л. Залевская, А. К. Баев // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1994. – № 4. – С. 5–7.
4. Капылович, Н. М. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах $Fe(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$ и $Fe(III) - Al(III) - NO_3^- - H_2O$ / Н. М. Капылович, Е. В. Радион, А. К. Баев // ЖНХ. – 1995. – Т. 40, вып. 6. – С. 1037–1041.
5. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системе $Fe^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион, Д. А. Рудак // ЖПХ. – 2002. – Т. 75, вып. 11. – С. 1780–1783.
6. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системе $Fe^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // ЖПХ. – 2003. – Т. 76, вып. 3. – С. 379–382.
7. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системах $Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Cr^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 43–45.
8. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 264 с.
9. Давыдов, Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах / Ю. П. Давыдов. – Минск: Наука и техника, 1978. – 223 с.
10. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 370 с.

Л. А. Башкиров, профессор; Г. П. Дудчик, доцент; Л. Я. Крисько, доцент; Н. Н. Лубинский, аспирант; С. В. Слонская, доцент; А. И. Галяс, ст. науч. сотрудник (Научно-производственный центр НАН Беларуси по материаловедению); М. В. Бушинский, мл. науч. сотрудник (Научно-производственный центр НАН Беларуси по материаловедению)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ МАГНЕТОПЛОМБИТА $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

In this paper the samples of strontium-calcium ferrites $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ with the structure of magnetoplumbite were prepared by ceramic method. It was determined that the samples of the ferrites with $0 \leq x \leq 0,2$ had admixture of Fe_2O_3 in small amounts. The samples of ferrites with $0,3 \leq x \leq 0,5$ contained small amounts of CoFe_2O_4 phase. Curie temperature of the investigated ferrites decreased from 725 K to 700 K at x increase from 0 to 0,5. It was determined that ferrites electrical conductivity of n -type decreased at x increase.

Введение. В настоящее время среди магнитотвердых ферритовых материалов широкое применение получили ферриты бария, стронция со структурой магнетоплюмбита.

В работе [1] были изучены магнитные свойства твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$, полученных на основе феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Авторы работы [1] установили, что замещение ионов Sr^{2+} ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Zn^{2+} ($x = 0,3$) в феррите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ приводит к увеличению намагниченности, незначительному уменьшению температуры Кюри (T_c) и коэрцитивной силы. Анизотропные постоянные магниты, изготовленные из твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{19}$, обладают величиной энергетического произведения $(BH)_{\text{макс}} = 41 \text{ кДж/м}^3$, что значительно больше величины $(BH)_{\text{макс}} = 30 \text{ кДж/м}^3$ магнитов, изготовленных из феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Частичное замещение ионов Sr^{2+} ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} в феррите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ приводит к уменьшению намагниченности, но одновременно с этим происходит увеличение поля анизотропии [2]. Это позволяет получать из твердого раствора $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$ анизотропные постоянные магниты с величиной $(BH)_{\text{макс}} = 38,4 \text{ кДж/м}^3$.

В системе $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ соединение $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита отсутствует [3]. Однако, если добавить 2,5 мас. % оксида лантана La_2O_3 в смесь порошков $\text{CaCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, то образуется феррит кальция $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита [4]. Анизотропные постоянные магниты, изготовленные из данного феррита, имеют величину $(BH)_{\text{макс}} = 27,6 \text{ кДж/м}^3$.

При частичном замещении ионов Sr^{2+} в феррите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ионами Ca^{2+} образуются твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ при значениях $x \leq 0,4$ [5]. Добавление 2,5 мас. % La_2O_3 к смеси порошков $\text{SrCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ приводит к полной взаимной растворимости ферритов стронция и кальция со структурой магнетоплюмбита [6].

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению физико-химических свойств ферритов $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), образующихся при частичном замещении ионов Sr^{2+} , Ca^{2+} в феррите $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ионами La^{3+} и эквивалентного количества ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} .

Методика эксперимента. Синтез поликристаллических образцов исследуемых ферритов $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) проводили по керамической технологии.

Исходная шихта состояла из оксидов Fe_2O_3 , La_2O_3 , Co_3O_4 и карбонатов стронция и кальция SrCO_3 и CaCO_3 марки ч.д.а. Оксид лантана перед взвешиванием прокаливался для удаления конституционной воды при $T = 1273 \text{ K}$ в течение 3 ч.

Тщательно перемешанные в планетарной мельнице Pulverizette 6 фирмы Fritsch смеси оксидов и карбонатов прессовали в таблетки диаметром 19 мм и высотой 5–7 мм. Для улучшения прессуемости в шихту добавляли этиловый спирт. После этого таблетки сушили на воздухе в течение 1–2 ч при 373–473 K для удаления спирта, а затем обжигали на воздухе при 1473 K в течение 5 ч. Охлаждение образцов проводили в печи после ее выключения путем естественного охлаждения.

После первого предварительного обжига полученные образцы перетирались, прессовались в таблетки и подвергались повторному обжигу при температуре 1543 K в течение 5 ч.

Дифрактограммы исследуемых образцов были записаны на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{Cu} - \text{K}_\alpha$, Ni-фильтр) при комнатной температуре.

Электропроводность образцов измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300–1020 K четырехзондовым методом с использованием серебряных электродов, нанесенных тонким слоем на торцевые поверхности брусков размером $5 \times 5 \times 30 \text{ мм}^3$ путем вжигания серебряной пасты.

Термическое расширение (относительное удлинение) керамических образцов исследова-

ли дилатометрическим методом на кварцевом дилатометре с индикатором часового типа (точность шкалы индикатора $\pm 0,001$ мм).

Удельная намагниченность порошкообразных образцов в магнитном поле 8,6 кЭ измерялась методом Фарадея в интервале температур 77–800 К.

Инфракрасные спектры синтезированных ферритов в интервале частот $300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ записывали в таблетированных смесях с KBr (х.ч.) на приборах Specord 75 IR, Specord M80 и Nexus фирмы Nicolet.

Результаты и их обсуждение. На рентгеновских дифрактограммах, полученных для образцов синтезированных ферритов при степени замещения $x = 0$ и $x = 0,1$ (рис. 1, кривые 1, 2), помимо рефлексов фазы феррита со структурой магнетопломбита, присутствует дифракционный максимум ($2\theta = 33,05^\circ$, $d = 2,7030\text{ \AA}$), принадлежащий наиболее интенсивному рефлексу оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d = 2,6968\text{ \AA}$ [7]). На дифрактограммах образцов ферритов со значением степени замещения $x \geq 0,2$ (рис. 1, кривые 3–6) линия $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отсутствует.

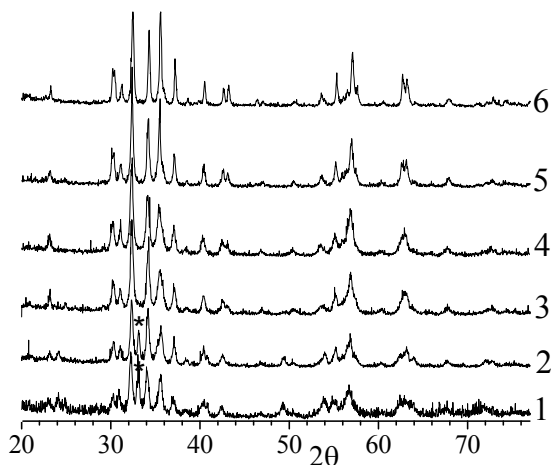


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов системы $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$: $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6); * – рентгеновская линия фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Однако на рентгеновских дифрактограммах образцов ферритов при степенях замещения $x = 0,3; 0,4; 0,5$ (рис. 1, кривые 4–6) имеются раздвоенные дифракционные максимумы при $2\theta \approx 42^\circ$ и $2\theta \approx 62^\circ$, один из которых принадлежит рефлексу феррита кобальта CoFe_2O_4 ($d = 2,099; 1,4830\text{ \AA}$ [8]). Присутствие фазы феррита кобальта CoFe_2O_4 в образцах полученных ферритов $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения $0,3 \leq x \leq 0,5$ показывают и температурные зависимости удельной намагниченности (рис. 2). На этих зависимостях видно, что в образцах ферритов со значением $x \geq 0,3$, кроме ферромагнитной фазы с темпера-

турой Кюри 710–700 К, присутствует и вторая магнитная фаза, температура Кюри которой равна температуре Кюри феррита CoFe_2O_4 ($T_c = 793\text{ К}$ [9]). Это согласуется с данными работы [10], в которой установлено, что ферриты системы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при значениях $x \geq 0,4$ содержат в небольшом количестве фазу CoFe_2O_4 .

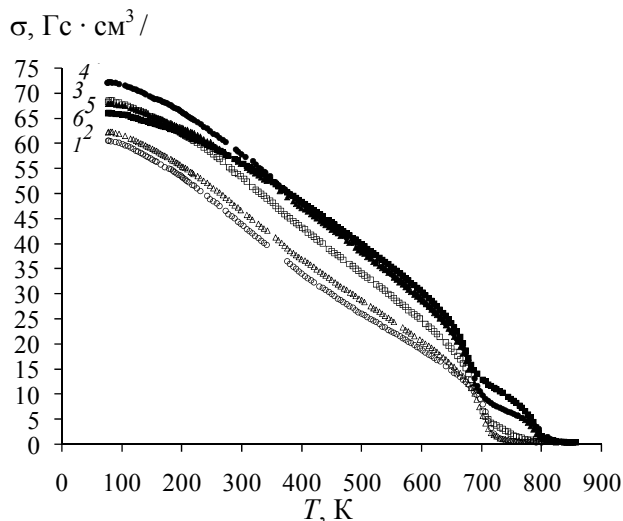


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности образцов ферритов системы $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$: $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6)

Анализ полученных температурных зависимостей удельной намагниченности ферритов $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ (рис. 2, таблица) показывает, что увеличение степени замещения x от 0 до 0,3 приводит к постепенному росту удельной намагниченности при температуре $T = 77\text{ К}$ (σ_{77}) от значения $\sigma_{77} = 60,6\text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ для феррита $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (рис. 2, кривая 1), содержащего некоторое количество немагнитной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, до значения $\sigma_{77} = 72,1\text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ для образца феррита $\text{Sr}_{0,525}\text{Ca}_{0,175}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19}$ (кривая 4, $x = 0,3$), в котором фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отсутствует, но присутствует в небольшом количестве фазы CoFe_2O_4 .

Сравнение инфракрасных спектров феррита $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и ферритов $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,1\text{--}0,5$) показывает, что в исследуемом интервале волновых чисел $300\text{--}750\text{ см}^{-1}$ они схожи между собой и с ИК-спектрами ранее изученных нами ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cd}, (\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5})$) [11]. При этом частичное замещение ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} ионами лантана La^{3+} , а ионов железа Fe^{3+} ионами Co^{2+} в феррите $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ не приводит к существенному изменению частот и интенсивностей спектральных полос поглощения. Проведенные в интервале температур $300\text{--}1100\text{ К}$ измерения удельной электропроводности (рис. 3) и термо-ЭДС (рис. 4) ферритов $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

показали, что электропроводность исследованных ферритов является полупроводниковой *n*-типа. Наибольшую величину удельной электропроводности имеет образец феррита $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, у которого при 850 К $\alpha_{850} = 173,7 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Частичное замещение ионов Sr^{2+} , Ca^{2+} в феррите $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} приводит к уменьшению величины удельной электропроводности, и образцы ферритов со степенью замещения $x = 0,4; 0,5$ имеют наименьшую величину удельной электропроводности при 850 К ($\alpha_{850} = 8,8; 9,2 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) (таблица).

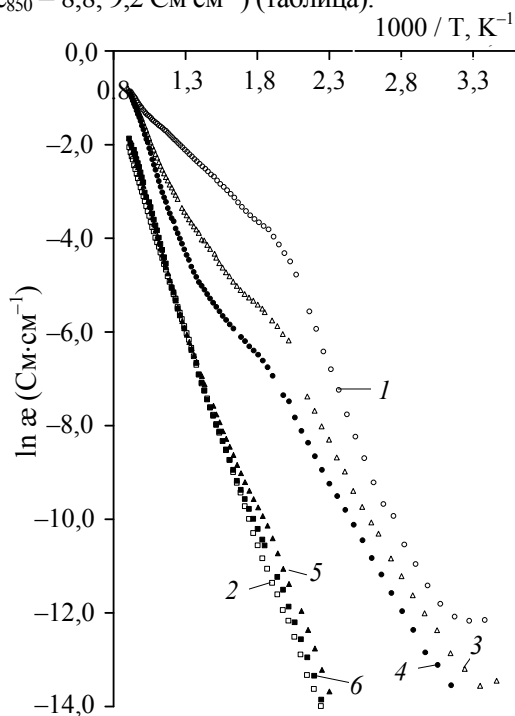


Рис. 3. Логарифмическая зависимость удельной электропроводности от обратной температуры образцов ферритов системы $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$: $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6)

Для всех исследованных ферритов на зависимости $\ln \alpha$ от $1/T$ (рис. 4) можно выделить два прямолинейных участка с различным наклоном к оси обратных температур, переходящих один в другой вблизи температуры Кюри. Для этих уча-

стков определены значения энергии активации электропроводности, которые приведены в таблице. Энергия активации электропроводности, определенная в области температур ниже температуры Кюри, обозначается как $E_{A,1}$, а определенная в области температур существования парамагнитной фазы – как $E_{A,2}$.

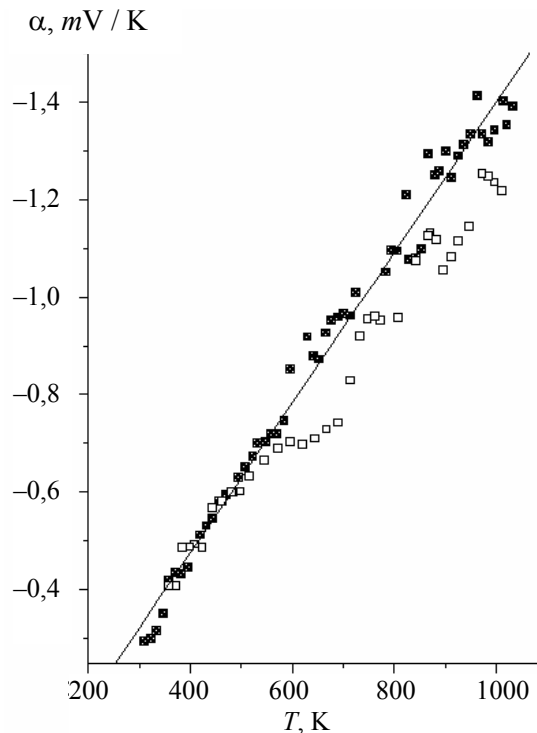


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС для образца феррита $\text{Sr}_{0,525}\text{Ca}_{0,175}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19}$ ($x = 0,3$)

Для базового феррита $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ величины $E_{A,1}$, $E_{A,2}$ равны 0,71; 0,26 эВ соответственно, т.е. энергия активации электропроводности этого феррита в парамагнитном состоянии меньше, чем в ферромагнитном. Для остальных исследованных ферритов $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ $E_{A,2} - E_{A,1} > 0$, и в зависимости от степени замещения x эта разница изменяется незначительно (таблица).

Таблица

Значения T_c , σ_{77} , α_{850} , $E_{A,1}$, $E_{A,2}$ ферритов $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ *

x	T_c , К	σ_{77} , Гс·см ³ /Г	$\alpha_{850} \cdot 10^3$, См·см ⁻¹	E_A , эВ		
				$E_{A,1}$	$E_{A,2}$	$\Delta E = E_{A,2} - E_{A,1}$
0	725	60,6	173,7	0,71	0,26	-0,45
0,1	714	62,3	9,5	0,68	0,88	0,20
0,2	707	68,4	63,2	0,50	0,62	0,12
0,3	710	72,1	35,2	0,48	0,80	0,32
0,4	709	68,0	8,8	0,70	0,93	0,23
0,5	700	66,0	9,2	0,65	0,96	0,31

* T_c – температура Кюри; σ_{77} – удельная намагниченность при 77 К; α_{850} – удельная электропроводность при 850 К; $E_{A,1}$, $E_{A,2}$ – энергия активации электропроводности в области температур парамагнитного и ферромагнитного состояния.

Зависимость величины относительного удлинения $\Delta l / l_0$ от температуры для образца $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ практически линейна, что говорит об отсутствии фазовых переходов у феррита данного состава в исследованном интервале температур. Линейный коэффициент термического расширения α этого образца равен $12,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Для образца феррита $\text{Sr}_{0,325}\text{Ca}_{0,125}\text{La}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{19}$ на зависимости $\Delta l / l_0 - 1 / T$ имеется излом при $T = 597 \text{ K}$. Рассчитанные по этой зависимости коэффициенты линейного термического расширения равны: $6,35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 350–597 К и $14,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 597–1000 К. Из полученных данных следует, что величина КЛТР образца феррита $\text{Sr}_{0,325}\text{Ca}_{0,125}\text{La}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{19}$ ($x = 0,5$) в интервале температур 350–597 К в 2 раза меньше, а при температурах выше 597 К примерно на 17 % больше по сравнению с величиной КЛТР исходного феррита $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0$).

Заключение. В работе керамическим методом впервые получены образцы ферритов со структурой магнетоплюмбита общего состава $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при степенях замещения x ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} ионами La^{3+} и эквивалентного количества ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} , равных 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5. Рентгенофазовый анализ показал, что при степенях замещения $0 \leq x \leq 0,2$ кроме основной фазы магнетоплюмбита $\text{Sr}_{0,75(1-x)}\text{Ca}_{0,25(1-x)}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ в небольших количествах присутствует фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при $0,3 \leq x \leq 0,5$ присутствует фаза феррита кобальта CoFe_2O_4 .

Установлено, что увеличение степени замещения x от 0 до 0,3 приводит к постепенному росту удельной намагниченности от 60,6 до 72,1 Гс·см³/г, а при дальнейшем увеличении x до 0,5 удельная намагниченность уменьшилась до 66 Гс·см³/г. Частичное замещение ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} при увеличении степени замещения x до 0,5 приводит к постепенному уменьшению температуры Кюри от 725 до 700 К.

Установлено, что полупроводниковая электропроводность n -типа при увеличении степени замещения x приводит к уменьшению электропроводности и для исследованных кальций содержащих ферритов энергия активации электропровод-

ности в парамагнитной фазе на 0,20–0,32 эВ больше энергии активации в ферромагнитной фазе.

Литература

1. High Energy Ferrite Magnets / Н. Taguchi [et al.] // Journal de Physique. IV: JP. – 1997. – Vol. 7, Iss. 1. – P. C1-311–C1-312.
2. Yamamoto, Н. / Magnetic properties of anisotropic sintered magnets using Sr–La–Co system powders by mechanical compounding method / Н. Yamamoto, G. Obara // J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2000. – Vol. 47. – P. 796–800.
3. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник / Н. А. Торопов [и др.]. – М. – Л.: Наука, 1965. – 546 с.
4. Хамamoto, Н. Properties of m -type Ca–La–Nd ferrites / Н. Хамamoto, Т. Kawaguchi, М. Nagakura // IEEE Trans. – 1979. – Vol. 15. – P. 11–14.
5. Сирота, Н. Н. Рентгенографическое исследование тройной системы барий-стронций-кальциевых ферритов / Н. Н. Сирота, В. И. Бондарь, Г. В. Фоменко // Физические свойства ферритов: сб. науч. ст. / редкол: Н. Н. Сирота (отв. ред.) [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1967. – С. 83–88.
6. Сирота, Н. Н. Исследование свойств барий-стронций-кальциевых ферритов, содержащих оксид лантана / Н. Н. Сирота, В. И. Бондарь, Г. В. Фоменко // Физические свойства ферритов: сб. науч. ст. / редкол: Н. Н. Сирота (отв. ред.) [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1975. – 122 с.
7. ICDD JCPDS № 89-0599.
8. ICDD JCPDS № 22-1086.
9. Смит, Я. Ферриты. Физические свойства и практическое применение / Я. Смит, Х. Вейн. – М.: ИЛ, 1962. – 504 с.
10. Mössbauer investigation of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ / L. Lechevallier [et al.] // Physica B. – 2003. – Vol. 327. – P. 135–139.
11. Смоленчук, С. В. Физико-химические свойства твердых растворов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$ (M – Mn, $(\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5})$, Co, Cd) со структурой магнетоплюмбита и перовскитоподобных ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cd}_x\text{O}_{3-\delta}$: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21: защищена 19.12.06: утв. 14.02.06 / С. В. Смоленчук. – Минск, 2006. – 150 с.

С. В. Шевченко, ассистент; Н. Н. Лубинский, аспирант; Л. А. Башкиров, профессор;
Г. С. Петров, доцент; А. В. Сушкевич, студентка

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПО КАТИОНАМ КОБАЛЬТИТОВ $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Co}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$

In this paper the samples of the cobaltites $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Co}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$) containing superstoichiometric cobalt were prepared for the first time by a ceramic method. Electrical conductivity and sensor properties of the above cobaltites were studied. It is shown that for all samples studied in the temperature range 450–950 K phase transition of the semiconductor – metal type is observed accompanied by essential electrical conduction increase. Energy of activation of electrical conduction changes appropriately with change of the cobalt content in the samples. It is shown that lanthanum cobaltite $\text{LaCo}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ has appreciable sensitivity to the content of ethanol and ammonia vapors in the air.

Введение. Электропроводность кобальтитов лантана и других редкоземельных элементов со структурой перовскита в значительной степени определяется спиновым состоянием ионов Co^{3+} , находящихся при температурах, близких к 0 К, в низкоспиновом состоянии ($t_{2g}^6 e_g^0$) и имеющих малую электропроводность. При повышении температуры ионы Co^{3+} постепенно переходят в промежуточно- ($t_{2g}^5 e_g^1$) и высокоспиновое ($t_{2g}^4 e_g^2$) состояние [1–5]. При таком спиновом переходе на t_{2g} орбиталях образуются дырки, ответственные за p -тип проводимости, а перешедшие на e_g орбиталь электроны ответственные за n -тип проводимости [1–5]. В зависимости от интервала температур электроны на t_{2g} , e_g орбиталях являются локализованными на ионах кобальта или находятся в делокализованном состоянии и образуют σ -зону проводимости. Кроме того, электропроводность кобальтитов зависит от протекания реакции диспропорционирования типа $2\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$. Все это приводит к тому, что в интервале температур 500–1200 К в кобальтитах со структурой перовскита протекает размытый фазовый переход полупроводник – металл, и их электропроводность увеличивается на несколько порядков, а затем начинается постепенное ее уменьшение. В литературе имеется большое количество работ [3, 4], посвященных изучению влияния нестехиометрии по кислороду на электронную и кислород-ионную электропроводность кобальтитов, и в меньшей степени изучено влияние нестехиометрии в катионной подрешетке кобальтитов на их электропроводность и другие физико-химические свойства.

Целью настоящей работы является изучение влияния избытка или недостатка ионов La^{3+} , Nd^{3+} , Co^{3+} в катионной подрешетке кобальтитов лантана, неодима со структурой перовскита на их электропроводность и сенсорные свойства.

1. Методика эксперимента. Кобальтиты $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Co}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$) получены керамическим мето-

дом из оксидов лантана, неодима, кобальта. Все реактивы имели квалификацию х. ч.

Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице Pulverizette 6 фирмы Fritsch с добавлением этанола. Полученную шихту прессовали (с добавлением этанола для улучшения прессуемости) под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 10 и высотой 5–7 мм, которые затем сушили на воздухе при 373 К и отжигали при температуре 1473 К на воздухе в течение 5 ч. После предварительного отжига таблетки дробили, мололи, перепрессовывали и обжигали при 1473 К на воздухе в течение 20 ч.

Анализ рентгеновских дифрактограмм, полученных с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения на дифрактометре ДРОН-3, показал, что все образцы были однофазными. При этом кобальтиты, содержащие сверхстехиометричный кобальт, имели ту же структуру, что и соответствующие стехиометричные по кобальту образцы.

Электропроводность на постоянном токе образцов кобальтитов измеряли четырехзондовым методом на воздухе в интервале температур 300–1050 К.

Для исследования сенсорных свойств из синтезированных порошков твердых растворов кобальтитов методом трафаретной печати получены толстые пленки (слои) соответствующего состава, нанесенные на подложки из титаната – цирконата лантана – кальция. На полученные пленки наносили серебряные контакты.

Изучение сенсорных свойств полученных пленок проводили по разнице величин электросопротивления $\Delta R = (R_{\text{газ}} - R_{\text{возд}})$, измеренных двухконтактным методом на постоянном токе на воздухе ($R_{\text{возд}}$) и в воздушной атмосфере, содержащей примесь газа ($R_{\text{газ}}$): $S = (\Delta R / R_{\text{возд}}) \cdot 100\%$ (где S – отклик). При комнатной температуре толстые пленки имели высокое электросопротивление, поэтому надежные измерения электросопротивления проведены в интервале температур 450–950 К.

2. Результаты и их обсуждение. Результаты измерений электропроводности исследованных образцов кобальтитов приведены на рис. 1–3. Видно, что для всех кобальтитов в интервале температур 450–950 К наблюдается достаточно размытый фазовый переход полупроводник – металл (рис. 1–3).

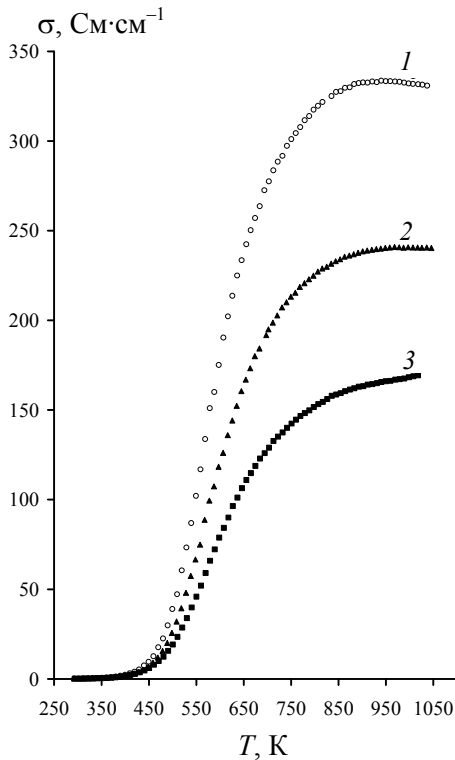


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности σ кобальтитов $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ при значениях x , равных 0,05 (1); 0,1 (2); 0,15 (3)

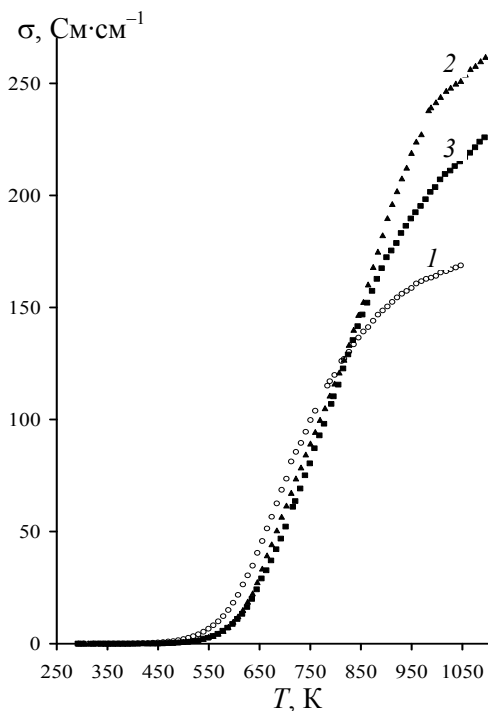


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности σ кобальтитов $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ при значениях x , равных 0,05 (1); 0,1 (2); 0,15 (3)

Полученные нами ранее температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС (α) кобальтитов NdCoO_3 , $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{CoO}_3$ показали, что при температурах выше 500 К они имеют электропроводность p -типа [6]. Очевидно, что исследованные нами кобальтиты, содержащие избыток ионов кобальта (недостаток ионов La^{3+} , Nd^{3+}), при температурах выше 500 К, т. е. при температурах протекания фазового перехода полупроводник – металл, также имеют p -тип проводимости. Это косвенно указывает на наличие при этих температурах ионов Co^{3+} в промежуточно- и высокоспиновом состояниях.

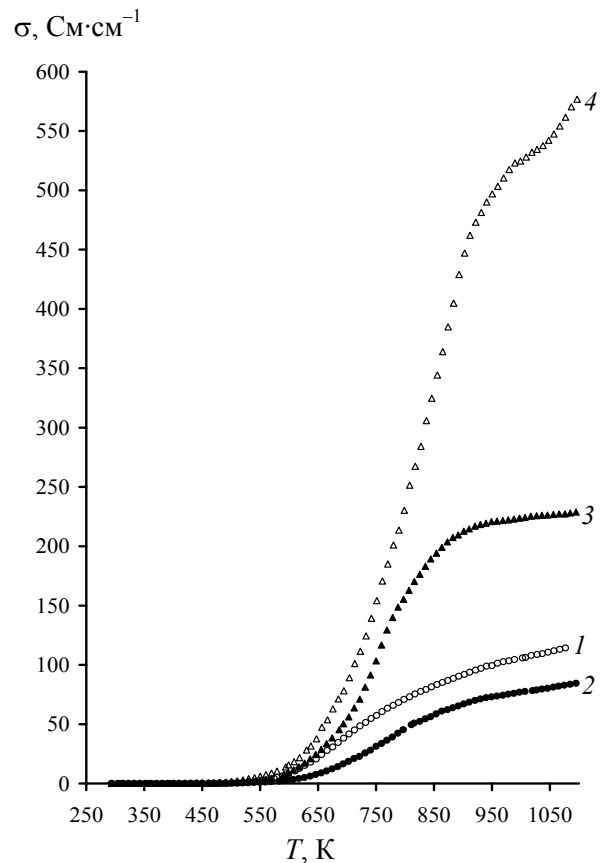


Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности σ кобальтитов $\text{Nd}_{1-x}\text{Co}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ при значениях x , равных 0 (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,15 (4)

Все зависимости удельной электропроводности от температуры (и логарифма удельной электропроводности от обратной температуры) имеют характерную S -образную форму.

На всех зависимостях в интервале температур 400–840 К (для кобальтитов системы $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$) и 510–950 К (для кобальтитов системы $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Co}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$) наблюдается увеличение на несколько порядков электропроводности образцов, связанное с фазовым переходом полупроводник – металл, причем для образцов кобальтитов лантана ($x = 0$; 0,05 и 0,1) удалось зафиксировать переход к металлическому типу проводимости.

Для образцов кобальтитов неодима данный переход, вероятно, наблюдается при более высоких температурах (находится за пределами исследованного температурного диапазона). Из рис. 2 видно, что при относительно низких температурах электропроводность образцов с различным содержанием кобальта близка между собой для исследованных систем, а при высоких температурах величины электропроводности заметно различаются. При этом для кобальтитов лантана $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ величина электропроводности в целом уменьшается с увеличением содержания кобальта в образце, а для кобальтитов неодима $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ такая зависимость отсутствует.

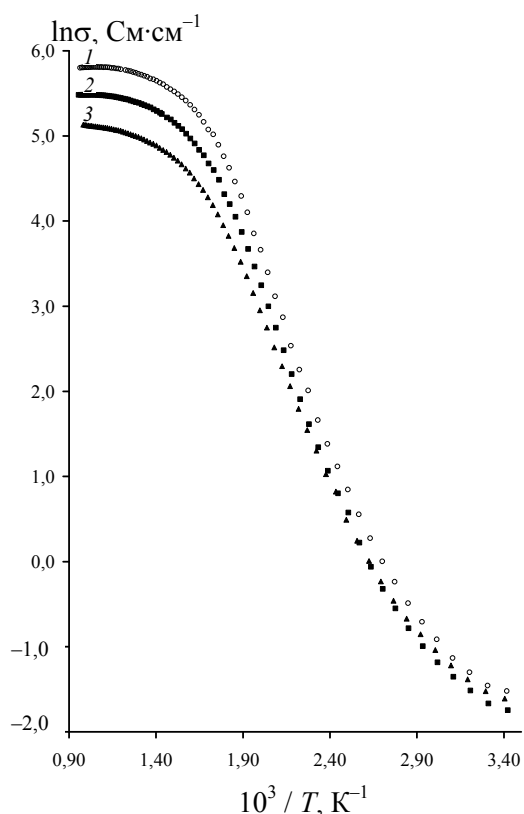


Рис. 4. Зависимость логарифма удельной электропроводности σ от обратной температуры для кобальтитов системы $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ при значениях x , равных 0,05 (1); 0,1 (2); 0,15 (3)

На всех зависимостях для образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{Co}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$) в интервале температур 550–950 К также наблюдается значительное увеличение электропроводности (на несколько порядков), связанное с фазовым переходом полупроводник – металл.

Практически на всех зависимостях $\ln\sigma - 1/T$ (рис. 4) можно выделить области со сходным поведением электропроводности образцов: начальные и конечные участки (где энергии активации обычно невелики; 0,01–0,20 эВ) и промежуточные области (0,40–0,80 эВ), в интервале температур которых протекает размытый фазовый переход полупро-

водник – металл, где наблюдается определенная зависимость величины энергии активации от содержания избыточного кобальта в образцах. При этом образцы кобальтитов лантана и неодима ведут себя по-разному: для $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ величины энергии активации (E_A) в промежуточной области (табл. 1) и на конечном участке постепенно уменьшаются с ростом x , а для $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ – они увеличиваются при увеличении x от 0,05 до 0,15 (табл. 2). Причинами такого различного поведения кобальтитов лантана и неодима могут служить различия в их кристаллической структуре, а также различия в магнитных свойствах ионов лантана и неодима. Следует отметить, что кобальтит $\text{Nd}_{0,85}\text{Co}_{1,15}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{Nd}_{0,739}\text{CoO}_{3\pm\delta}$) (рис. 3, кривая 4) из всех исследованных в работе кобальтитов имеет наибольшую электропроводность, которая в интервале температур 650–950 К увеличивается на два порядка. Закономерности влияния отклонения от стехиометрии в катионной подрешетке исследованных кобальтитов на электропроводность наглядно прослеживаются в интервале температур, близких к переходу в металлическое состояние, в котором электропроводность изменяется незначительно при повышении температуры. В системе кобальтитов $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ (рис. 1) в интервале температур 850–1050 К увеличение x приводит к значительному уменьшению электропроводности.

Таблица 1

Значения энергии активации электропроводности (E_A) для кобальтитов $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ в области температур 370–615 К

Состав	E_A , эВ
$\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$	0,52
$\text{LaCo}_{1,05}\text{O}_{3\pm\delta}$	0,49
$\text{LaCo}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$	0,47
$\text{LaCo}_{1,15}\text{O}_{3\pm\delta}$	0,42

Таблица 2

Значения энергии активации электропроводности (E_A) для кобальтитов $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Co}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ в области температур 350–685 К

x	E_A , эВ	
	$\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{Nd}_{1-x}\text{Co}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$
0	0,80	0,80
0,05	0,53	0,57
0,10	0,66	0,64
0,15	0,68	0,58

В системе $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ (рис. 2) наибольшую электропроводность в интервале температур 850–1050 К имеет кобальтит со значением $x = 0,10$, а наименьшую электропроводность имеет кобальтит при $x = 0$.

В системе $\text{Nd}_{1-x}\text{Co}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ (рис. 3) увеличение x от 0,05 до 0,15 приводит также к значительному увеличению электропроводности в интервале температур 850–1050 К.

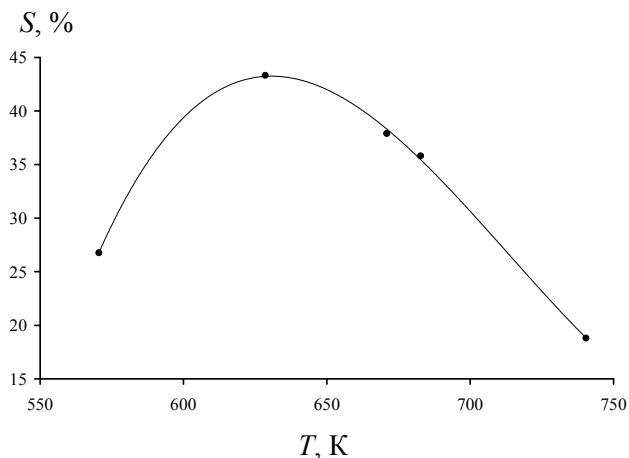


Рис. 5. Зависимость величины отклика S сенсора на основе пленки $\text{LaCo}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ от температуры при содержании паров этанола в воздухе 130,7

Были исследованы сенсорные свойства толстопленочных образцов $\text{LaCo}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ – их чувствительность на содержание паров этанола и аммиака в воздухе (рис. 5–6). Как видно из данных рисунков, исследованный материал обладает заметной чувствительностью на содержание паров этанола в воздухе, которая достигает максимума при температуре около 630 К.

Из рис. 6 видно, что сенсор на базе $\text{LaCo}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ обладает также определенной чувствительностью на содержание паров аммиака в воздухе.

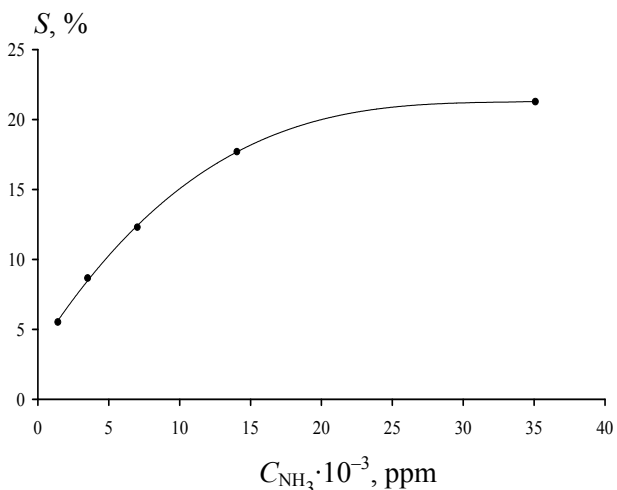


Рис. 6. Зависимость величины отклика S сенсора на основе толстой пленки $\text{LaCo}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ от содержания паров аммиака в воздухе при 632 К

Следует заметить, что $\text{LaCo}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ обладает сенсорными свойствами даже без катализато-

ров (Pt и Pd), введение которых, вероятно, сможет повысить сенсорную чувствительность данного материала. Заметим также, что сенсорные свойства $\text{LaCo}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ проявляет именно в области фазового перехода полупроводник – металл.

Таким образом, полученные в работе данные могут быть использованы при разработке рабочих элементов химических сенсоров газов, а также новых оксидных материалов, перспективных для спинтроники.

Закключение. В настоящей работе керамическим методом впервые синтезированы образцы кобальтитов $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Co}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, содержащие сверхстехиометрический кобальт ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$). Исследована электропроводность и сенсорные свойства указанных кобальтитов.

Показано, что для всех исследованных образцов в интервале температур 450–950 К наблюдается фазовый переход типа полупроводник – металл, сопровождающийся значительным увеличением электропроводности, энергия активации которой закономерно изменяется с изменением содержания кобальта в образцах.

Показано, что кобальтит лантана $\text{LaCo}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ обладает заметной чувствительностью на содержание паров этанола и аммиака в воздухе.

Литература

1. Bhide, V. G. Mössbauer studies of the high-spin-low-spin equilibria and the localized-collective electron transition in LaCoO_3 / V. G. Bhide, D. S. Rajoria, Rao Rama // *Phys. Rev. B.* – 1972. – Vol. 6, № 3. – P. 1021–1032.
2. Radaelli, P. G. Structural phenomena associated with the spin-state transitions in LaCoO_3 / P. G. Radaelli, S.-W. Cheong // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 66, № 6. – P. 094408-1–094408-9.
3. Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transitions in LaCoO_3 / C. Zobel [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 66, № 3. – P. 020402-1–020402-3.
4. NMR study of the spin state of RCoO_3 / M. Itoh [et al.] // *Physica B.* – 1999. – Vol. 259. – P. 902–903.
5. Sun, J. R. Spin-state transition in $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_3$ perovskites / J. R. Sun, R. W. Li, B. G. Shen // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 89, № 2. – P. 1331–1335.
6. Курган, С. В. Синтез и физико-химические свойства твердых растворов кобальтитов лантана, неодима, гадолиния со структурой перовскита: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Бел. гос. ун-т. – Минск, 2004. – 159 с.

Л. И. Красовская, профессор; М. А. Брич, ст. науч. сотрудник (ИТМО НАН Беларуси)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ЧАСТИЦАХ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

The model describing interactions in the system of carbon and nickel atoms has been considered. The process of formation of carbon nanostructures on a surface of the nickel catalytic particle has been considered by means of the molecular dynamics modeling. The results of modeling have shown that the dominant process in the system under the typical to the chemical vapor deposition synthesis conditions is a migration of the carbon atoms at the crystal surface.

Введение. Совершенствование технологий синтеза углеродных наноматериалов требует понимания механизмов их зарождения и роста.

Ввиду трудностей экспериментального исследования этих механизмов развиваются теоретические методы их исследования, в частности метод молекулярной динамики, основанный на численном интегрировании уравнений движения совокупности атомов, составляющих систему. Особенно сложным является моделирование стадии зарождения наноструктур.

При синтезе углеродных наноматериалов часто используются катализаторы, в частности никель [1–3], поэтому для моделирования необходимо привлечение потенциалов взаимодействия как между атомами углерода, так и между атомами углерода и катализатора и между атомами катализатора.

Целью данной работы являлась разработка и апробация молекулярно-динамической модели зарождения углеродных наноструктур на поверхности кристаллического никеля в качестве катализатора.

Методика работы. Моделирование проводили методом молекулярной динамики, основанном на интегрировании системы уравнений Ньютона для атомов с массой

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial x}, \quad (1)$$

где $x(t)$ – многомерный вектор координат всех атомов, $U(x)$ – потенциальная энергия системы атомов как функция их координат, t – время.

Для реализации метода применительно к системам, состоящим из атомов углерода и никеля, необходимо задать конкретный вид потенциалов межатомного взаимодействия углерод – углерод, углерод – никель, никель – никель.

Для описания связей С – С нами использована аппроксимация для функции $U(x)$, рекомендованная Бреннером [4] и построенная таким образом, чтобы удовлетворять экспериментальным значениям энергий связи и упругих

свойств алмаза, графита и широкого спектра углеводородов.

Полная энергия системы U представляется в виде суммы энергий связи для всех пар атомов

$$U = \sum_i \sum_{j>i} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})], \quad (2)$$

где $V_R(r)$ и $V_A(r)$ – экспоненциальные функции типа потенциала Морзе:

$$V_R(r) = f(r) \frac{D_e}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2S}(r-R_e)\}, \quad (3)$$

$$V_A(r) = f(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2/S}(r-R_e)\}, \quad (4)$$

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \right) & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases}, \quad (5)$$

r_{ij} – расстояние между i -м и j -м атомами, суммирование выполняется по всем парам атомов; B^* – функция специального вида, введенная для учета тройных взаимодействий и воспроизведения правильных значений валентных углов:

$$B_{ij}^* = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2}, \quad (6)$$

$$B_{ij} = b_{ij}^\delta, \quad (7)$$

$$b_{ij} = 1 + \sum_{k(\neq i, j)} [G(\theta_{ijk}) f(r_{ik})], \quad (8)$$

$$G(\theta) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} + \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta)^2} \right). \quad (9)$$

Особенность эмпирических методов – наличие в расчетных формулах подгоночных параметров. Автором [4] рекомендованы следующие значения для параметров в выражениях (3)–(9): $D_e = 6,325$ эВ, $S = 1,29$, $\beta = 1,5$ 1/Å, $R_e = 1,315$ Å, $R_1 = 1,7$ Å, $R_2 = 2,0$ Å, $\delta = -0,80469$, $a_0 = 0,011304$, $c_0 = 19$, $d_0 = 2,5$.

Представленная выше модель использовалась нами ранее применительно к исследова-

нию взаимодействия атомов и димеров углерода с нанотрубками [5, 6], динамики дефекта в структуре углеродной нанотрубки [7], нагрева нанотрубки [8] и для решения ряда других задач.

При описании связей Ni – Ni нами для U , V_R , V_A и $f(r)$ использованы такие же аппроксимации, что и для C – C связей, представленные уравнениями (2)–(5), а значения B^* , D_e и R_e вычислялись по формулам (10)–(15), предложенным авторами [9], а именно:

$$B^* = b_{\text{CNi}}^\delta, \quad (10)$$

$$b_{\text{CNi}} = 1 + bN^C, \quad (11)$$

$$N^C = \sum_{\text{carbon } k(\neq j)} f(r_{ik}), \quad (12)$$

$$D_e(N_{ij}) = D_{e1} + D_{e2} \exp(-C_D N_{ij}), \quad (13)$$

$$R_e(N_{ij}) = R_{e1} - R_{e2} \exp(-C_R N_{ij}), \quad (14)$$

$$N_{ij} = (N_i^M + N_j^M) / 2, \quad N_i^M = \sum_{\text{metal } k(\neq j)} f(r_{ik}), \quad (15)$$

где i, j, k – индексы, нумерующие атомы рассматриваемой системы.

Подгоночные параметры имеют следующие значения [9]: $S = 1,3$; $\beta = 1,55 \text{ 1/\AA}$; $D_{e1} = 0,74 \text{ эВ}$; $D_{e2} = 1,423 \text{ эВ}$; $C_D = 0,365$; $R_{e1} = 2,52 \text{ \AA}$; $R_{e2} = 0,304 \text{ \AA}$; $C_R = 0,2$; $R_1 = 2,7 \text{ \AA}$; $R_2 = 3,2 \text{ \AA}$; $b = 0,033$; $\delta = -0,8$.

Для описания Ni – C связей за основу нами взяты также аппроксимации, предложенные в [9], однако, как показали соответствующие расчеты, их непосредственное использование приводит к неверным результатам.

Недостатки аппроксимации [9] частично исправлены теми же авторами в работе [10], однако без указания зависимости параметров связей от координационных чисел атомов. Поэтому нами приняты дополнительные корректировки: 1) для учета ослабления связи между атомами углерода, имеющего место при растворении углерода в никеле, введена зависимость b_{ij} от числа атомов металла, связанных с i -м атомом углерода:

$$b_{ij} = 1 + \sum_{k(\neq i,j)} [G(\theta_{ijk})f(r_{ik})] + \gamma_{CC}(N_i^M)^4, \quad (16)$$

2) учтена зависимость энергии связи Ni – C от насыщенности валентных связей атома углерода:

$$b_{\text{CNi}} = 1 + bN^C + \gamma_{\text{CNi}}N_C^C, \quad (17)$$

$$N_C^C = \sum_{\text{carbon } k} f(r_{jk}), \quad (18)$$

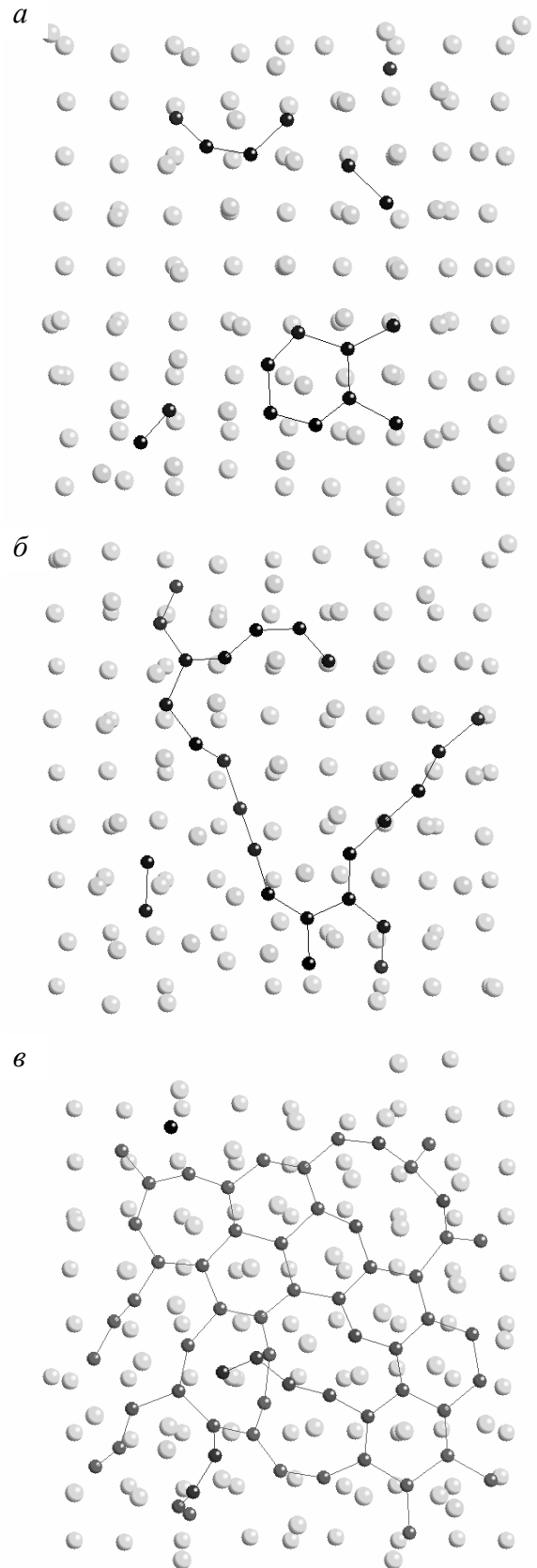


Рисунок. Различные стадии формирования углеродных структур на поверхности кристалла никеля: а – небольшие кластеры; б – разветвленные цепочки; в – графеноподобные структуры. Светлые шары – атомы никеля, темные – атомы углерода

Результаты. С использованием представленной модели рассмотрена следующая задача: к поверхности нанокристалла никеля (50 атомов) при температуре 300 К поступают с постоянной скоростью (~1 атом в пикосекунду) атомы углерода, являющиеся, например, продуктами разложения молекул углеводорода (сама реакция разложения не рассматривалась и наличие атомов водорода не учитывалось). Расчет прекращался при полном заполнении поверхности кристалла атомами углерода.

Установлено, что доминирующий вклад в изменение состояния системы вносит миграция атомов углерода по поверхности кристалла никеля. Изредка происходит внедрение атомов углерода в подповерхностный слой кристалла. При сближении атомов углерода между ними образуются прочные ковалентные связи, в результате чего формируются растущие двумерные углеродные кластеры (рисунок, *а*, 20 пс). По мере увеличения числа атомов образуются разветвленные цепочки (рисунок, *б*, 50 пс), которые, перестраиваясь и объединяясь, формируют графеноподобные структуры (рисунок, *в*, 200 пс), включающие многоугольники с различным числом сторон. Постепенно в этих структурах начинают преобладать гексагоны, как наиболее устойчивые.

Заключение. Разработана молекулярно-динамическая модель для описания взаимодействий в системах, состоящих из атомов углерода и никеля. Пробные расчеты с использованием разработанной модели показали, что при поступлении атомов углерода к поверхности никеля имеет место тенденция к формированию на ней регулярной наноструктуры.

В дальнейшем следует провести серии расчетов и выполнить расширенный анализ возможных типов образующихся структур и скорости их образования в зависимости от внешних условий.

Литература

1. Ebbesen, T. W. Large-scale synthesis of carbon nanotubes / T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan // *Nature*. – 1992. – Vol. 358. – P. 220–222.
2. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene / R. T. K. Baker [et al.] // *J. Catal.* – 1972. – Vol. 26. – P. 51–62.
3. Rostrup-Nielsen, J. R. Equilibria of decomposition reactions of carbon monoxide and methane over nickel catalysts / J. R. Rostrup-Nielsen // *J. Catal.* – 1972. – Vol. 27. – P. 343–356.
4. Brenner, D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films / D. W. Brenner // *Phys. Rev. B*. – 1990. – Vol. 42. – P. 9458–9471.
5. Evaluation of the effective cross sections and reaction rates for carbon atom – nanotube interactions / M. A. Britch [et al.] // *Carbon*. – 2007. – Vol. 45. – P. 471–476.
6. Britch, M. A. Dynamics of the interaction of carbon plasma components with single-wall nanotubes / M. A. Britch, L. I. Krasovskaya, D. I. Kushel // *V International Conference Plasma physics and plasma technology*. – Minsk, 2006. – Vol. 2. – P. 691–693.
7. Britch, M. A. Kinetic model of the interstitial defect dynamics in a carbon nanotube wall structure / M. A. Britch // *Phys. Rev. B*. – 2005. Vol. 72. – P. 085428.
8. Britch, M. A. Thermal aspect of the carbon nanotube-based nanoelectronic components / M. A. Britch, K. V. Dobrego, L. I. Krasovskaya // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*. – 2007. – P. 578–580.
9. Yamaguchi, Y. A molecular dynamics study on the formation of metallofullerene. / Y. Yamaguchi, S. A. Maruyama // *Eur. Phys. J.* – 1999. – Vol. 9. – P. 385–388.
10. Shibuta, Y. Molecular dynamics simulation of formation process of single-walled carbon nanotubes by CCVD method / Y. Shibuta, S. Maruyama // *Chem. Phys. Letters*. – 2003. – Vol. 382. – P. 381–386.

Н. В. Богомазова, доцент; Н. Г. Пилецкая, студент;
Е. В. Мирончик, магистр; Н. Я. Шишкин, доцент

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

The production and investigation of the composite colloidal particles of CdS/Ni and research of their photocatalitical properties in redox reactions was carried out. The ways to increase activity of the photocatalysts were discussed. The possibility to use photocatalyst as a system for hydrogen production was considered.

The way of CdS/Ni composite photochemical synthesis was discussed and realized, its spectral-optical properties were investigated. The influence of solutions structure on stability of colloidal systems, the characteristics of dispersed phase and irradiation on colloidal system was investigated.

Введение. Одним из направлений развития фотокатализа с участием полупроводников является создание нанодисперсных катализаторов, которые хотя и не участвуют непосредственно в первичных фотохимических актах, но обладают способностью ускорять вторичные «темновые» стадии процесса [1, 2]. Так, например, фотокаталитическое выделение водорода с участием частиц CdS предполагает присутствие в системе активного благородного металла (Pt, Pd, Rh), который обычно наносят на инертный носитель (силикагель). Недостатком таких суспензионных систем является то, что для их эффективного функционирования необходимо интенсивное перемешивание реакционных смесей. К тому же суспензионные катализаторы рассеивают значительную часть оптического излучения, поступающего в реакционный сосуд, что понижает квантовый выход реакции. Указанных недостатков лишены композитные наноразмерные фотокатализаторы, состоящие из наночастиц полупроводника с нанесенными на их поверхность металлами. Тесный контакт между компонентами таких нанокompозитов способствует эффективному разделению фотогенерированных в полупроводнике зарядов и достижению высоких квантовых выходов фотокаталитического выделения водорода.

Фотокаталитические технологии очистки воды и выделения водорода находятся еще на пороге широкого практического использования. Несомненно, что они будут совершенствоваться, но и сейчас уже ясны достоинства, обуславливающие их привлекательность и перспективы: простота, экономичность, возможность использования солнечного света, что крайне важно для будущего, когда энергосберегающие технологии станут безальтернативными.

Целью данной работы являлся фотохимический синтез наноразмерных коллоидных

композитных частиц CdS/Ni и исследование их свойств. Коллоидные частицы CdS получали при взаимодействии дигидрофосфата кадмия и сульфида натрия в водных растворах в присутствии желатины при комнатной температуре. Ионы Ni^{2+} вводились в виде водного раствора $NiSO_4$, а ионы восстановителя SO_3^{2-} – в виде Na_2SO_3 .

Экспериментальная часть. Первым этапом исследования коллоидных фотокаталитических систем являлись эксперименты по влиянию концентрации исходных растворов на стабильность коллоидов на основе полупроводникового фотокатализатора CdS. Труднорастворимое соединение CdS имеет весьма малое значение произведения растворимости $6,5 \cdot 10^{-28}$. В отсутствие стабилизатора сливание кадмий- и сульфидсодержащих растворов всех исследованных концентраций (10^{-2} – 10^{-4} моль/л) сопровождалось выпадением осадка характерного желтого цвета. Введение в раствор желатины позволяет стабилизировать коллоидное состояние фазы CdS. Полученная нами зависимость времени выпадения осадка от содержания желатины в растворе (табл. 1) имела надлинейный характер в изученном диапазоне концентраций (0 – 10^{-2}). Однако при выборе оптимальной концентрации данного стабилизатора следует учитывать его способность понижать прозрачность растворов, что весьма нежелательно при использовании коллоидной фазы в качестве фотокатализатора.

Содержание ионов Cd^{2+} и S^{2-} в растворе немонотонно влияет на стабильность коллоидной системы (рис. 1). Область повышенных и достаточно низких концентраций характеризуется слабой зависимостью времени выпадения осадка от концентрации соответствующих ионов. Исходя из полученных данных для дальнейших исследований были выбраны коллоиды с содержанием основного компонента не более 0,003 моль/л.

Таблица 1

Влияние содержания желатины на время выпадения осадка CdS из раствора*

$V_{\text{жел}}, \text{ мл}$	$C_{\text{жел}} \text{ в коллоиде, г/л}$	Время выпадения осадка, мин
0	–	82
0,5	$2,273 \cdot 10^{-3}$	156
0,7	$3,182 \cdot 10^{-3}$	235
0,8	$3,636 \cdot 10^{-3}$	303
0,9	$4,091 \cdot 10^{-3}$	334
1	$4,545 \cdot 10^{-3}$	417
2	$9,091 \cdot 10^{-3}$	СКР**

*Концентрация (моль/л): $\text{Cd}^{2+} - 5 \cdot 10^{-4}$, желатины – $5 \cdot 10^{-2}$.

**Стабильный коллоидный раствор.

Присутствие посторонних ионов может заметно влиять на стабильность коллоидных систем, стимулируя ассоциацию взвешенных частиц с последующим их осаждением, а также другие эффекты. Нами было изучено влияние ионов никеля, находящихся в коллоидных растворах CdS, на стабилизацию этих растворов. Результаты опытов показали, что содержание ионов Ni^{2+} существенно уменьшает стабильность коллоидных растворов CdS. Так, содержание Ni^{2+} на уровне 0,001 моль/л в системе с $C_{\text{CdS}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л не нарушает стабильности коллоидной системы, а при $C_{\text{CdS}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л – приводит к выпадению осадка в течение 1 мин. Из полученных данных можно сделать вывод, что для стабильной и эффективной работы коллоида CdS в присутствии ионов Ni^{2+} оптимальной концентрацией в растворе кадмия является $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а никеля – $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Оптические свойства полученных коллоидных систем изучались с помощью снятия спектров оптического поглощения в диапазоне длин волн 300–560 нм. В коротковолновой части такого спектра наблюдается край собственного поглощения CdS, что позволяет получить информацию о ряде параметров дисперсной фазы гидрозоль CdS. На полученных спектрах проявляется характерный максимум на участке фундаментального поглощения. Экстремальный характер спектральной зависимости поглощения в области собственного поглощения может быть следствием особенностей зонной структуры наноразмерных частиц и проявления квантоворазмерных эффектов в частицах дисперсной полупроводниковой фазы.

Фундаментальная характеристика полученной дисперсной фазы CdS, а именно ширина

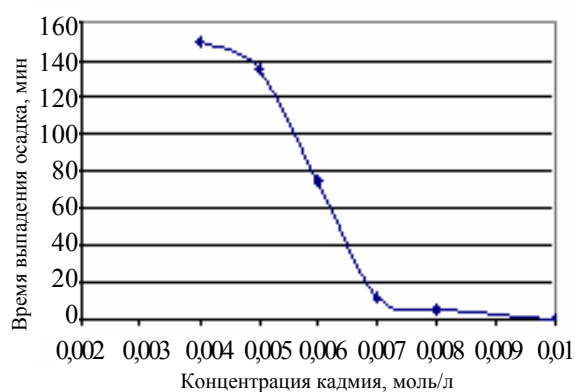


Рис. 1. Зависимость стабильности коллоида CdS от концентрации основного компонента

запрещенной зоны E_g , определялась традиционным способом построения касательной к характерному участку собственного поглощения на спектре. В качестве экспериментальных характеристик определялся радиус и число агломераций синтезируемых наночастиц. С использованием найденных значений ΔE_g , т. е. квантоворазмерного отклонения значений E_g для коллоидной наночастицы от значений E_g для массивного полупроводника, в приближении теории эффективных масс фотогенерированных экситонов был рассчитан средний радиус R частиц CdS по формуле

$$R = h(8\mu\Delta E_g)^{-1/2}, \quad (1)$$

где h – постоянная Планка; μ – приведенная масса носителей заряда; ΔE_g – разность величин E_g наночастиц и массивного кристалла CdS (2,4 эВ).

$$\mu = [(m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}]^{-1}, \quad (2)$$

где $m_e^* = 0,21m_e$, $m_h^* = 0,8m_e$ – эффективные массы электронов и дырок в CdS; m_e – масса покоя электрона.

Число агломераций N_{CdS} , т. е. количество молекул CdS в одной частице, оценивалось в приближении сферической формы частиц дисперсной фазы по формуле

$$N_{\text{CdS}} = 4/3\pi R^3 \rho N_A M^{-1}, \quad (3)$$

где ρ – плотность сульфида кадмия ($4,82 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$); N_A – число Авогадро; M – молярная масса CdS.

Полученные значения R и N_{CdS} (табл. 2) указывают на логичное увеличение размера частиц с уменьшением концентрации желатины.

Следующая часть работы была посвящена изучению влияния оптического излучения на свойства гидрозоль. Эксперименты проводились по схеме последовательных опытов на одном и том же растворе (серия 1), а также по схеме однократного облучения коллоидных систем (серия 2). Данные, полученные в серии 1,

**Характеристики дисперсной фазы CdS ($C_{CdS} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л)
при различном содержании желатины в растворе**

№ образца	$C_{жел}$		E_g , эВ	ΔE_g , эВ	R , нм	N_{CdS}
	г/л	моль/л				
1	0,004545	0,05	2,458	0,058	6,245	20,479
2	0,002273	0,05	2,433	0,033	8,289	47,887
3	0,0004167	0,005	2,405	0,005	21,292	811,600

позволяют констатировать, что поэтапное облучение коллоидных растворов CdS приводит к монотонному уменьшению их оптической плотности во всем наблюдаемом спектральном диапазоне. Снижение поглощения в коллоидной системе после облучения может быть связано с фотостимулированной агрегацией коллоидных частиц. В серии 2 продолжительность облучения составляла 10–30 мин. Из полученных графических зависимостей (рис. 2) видно, что облучение коллоидных растворов CdS больше 20 мин приводит к увеличению оптической плотности раствора во всем наблюдаемом спектральном диапазоне.

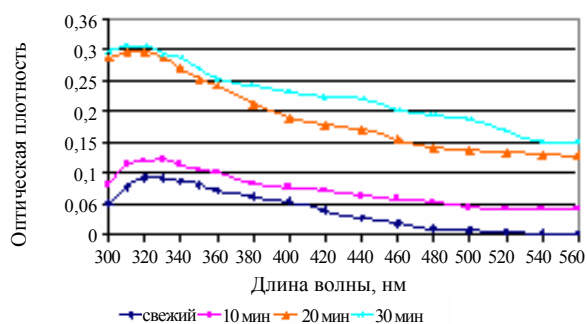


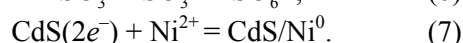
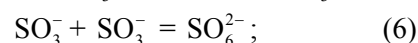
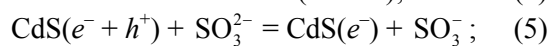
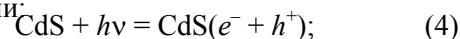
Рис. 2. Оптические спектры коллоидных растворов CdS до и после облучения оптическим излучением

Аналогичный эксперимент был проведен с коллоидными растворами CdS, содержащими ионы никеля. Он показал, что облучение исследуемой нами системы, содержащей наночастицы CdS, Na_2SO_3 и ионы Ni^{2+} , приводит к увеличению оптической плотности раствора во всем наблюдаемом спектральном диапазоне. Аналогичные изменения оптических свойств коллоидной системы на основе CdS интерпретируются исследователями [3] как результат протекания фотостимулированных процессов на поверхности нанодисперсного катализатора с образованием гетероструктур типа металл – полупроводник с улучшенными фотокаталитическими свойствами в реакции окисления-восстановления реакционноспособных частиц раствора.

Для подтверждения протекания фотостимулированного восстановления ионов никеля на поверхности CdS с образованием гетероструктур металл – полупроводник были проведены эксперименты по фотометрическому определению ионов никеля в гидрозоле. Этот анализ основан на взаимодействии ионов никеля в щелочной среде в присутствии сильного окислителя с диметилглиоксимом с образованием комплексного иона красного цвета. Согласно стандартной методике измерение оптической плотности истинных растворов для определения ионов Ni^{2+} проводится на длине волны 540 нм. Для уточнения спектральной области максимального поглощения окрашенного комплекса $Ni(C_4H_6N_2O_2)_3^{2-}$ в коллоидных системах был получен спектр поглощения стандартного раствора в диапазоне длин волн 360–640 нм. На полученной зависимости максимум поглощения локализован в диапазоне 440–520 нм, поэтому при определении ионов Ni^{2+} поглощение измерялось на длине волны 440 и 520 нм.

Для определения содержания Ni^{2+} была получена калибровочная зависимость в диапазоне концентрации Ni^{2+} в коллоидных системах $2,5 \cdot 10^{-5}$ – $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л (460 и 520 нм). Полученные калибровочные данные хорошо описываются линейной зависимостью при измерениях на длине волны 460 нм. Результаты при $\lambda = 520$ нм, соответствующие условиям стандартной методики, имеют нелинейный характер, поэтому в работу для определения $C_{Ni^{2+}}$ были приняты калибровочные данные на длине волны 460 нм.

Как видно из представленных данных титрометрического анализа (рис. 3), в течение первых 10 мин облучения в системе из раствора интенсивно удаляются ионы Ni^{2+} , а именно концентрация Ni^{2+} уменьшается более чем в 10 раз. Это скорее всего связано с восстановлением Ni^{2+} на поверхности коллоидных частиц CdS в соответствии с уравнениями:



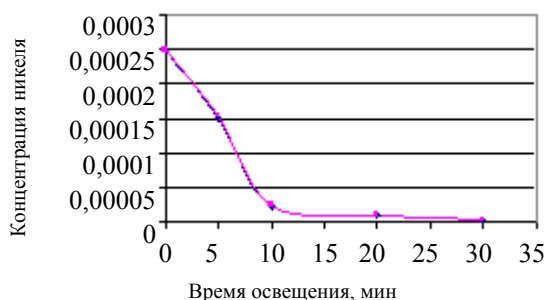
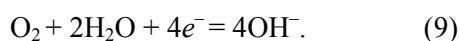
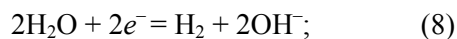


Рис. 3. Изменение молярной концентрации ионов Ni^{2+} при освещении раствора

Более длительное излучение значительно меньше влияет на концентрацию ионов никеля. Это может быть связано с протеканием конкурирующих окислительно-восстановительных процессов на поверхности полупроводника, в том числе с участием гетероструктуры CdS/Ni. Таким вероятным процессом является разложение воды с выделением водорода. Кроме того, в водной среде, контактирующей с воздухом и обогащенной растворенным молекулярным кислородом, на гетероструктурированных нанодисперсных частицах фотокатализатора в качестве восстановительного процесса с участием компонентов дисперсионной среды может происходить ионизация молекулярного кислорода. Оба восстановительных процесса сопровождаются подщелачиванием среды.



Нами были проведены измерения pH коллоидных растворов до и после облучения светом. В исходном коллоидном растворе CdS $\text{pH} < 7$, что обусловлено диссоциацией присутствующих в растворе ионов H_2PO_4^- :



В растворе, содержащем CdS и Ni^{2+} , $\text{pH} > 7$, что вероятно обусловлено гидролизом ионов SO_3^{2-} :



Сравнивая результаты измерения pH коллоидных растворов до и после облучения, можно отметить, что система, содержащая частицы

CdS/Ni характеризуется более значительным увеличением концентрации ионов OH^- (табл. 3). Это подтверждает более эффективную работу гетероструктур CdS/Ni в качестве фотокатализатора окислительно-восстановительных процессов в водной среде в сравнении с наночастицами CdS.

Таблица 3

Результаты измерения pH растворов до (а) и после (б) облучения

Природа коллоида	pH		C_{OH^-} , моль/л		ΔC_{OH^-} , моль/л
	а	б	а	б	
CdS	4,81	5,19	6,46	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$9,0 \cdot 10^{-10}$
CdS/Ni	7,44	7,94	15,5	$8,7 \cdot 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$

Закключение. Таким образом, в работе показана возможность осуществления фотохимического синтеза нанодисперсного композита CdS/Ni в виде коллоидного раствора и изучено влияние состава растворов на стабильность коллоидных систем. Исследование оптических свойств полученных гидрозолей, включающих частицы CdS/Ni, позволило оценить характер квантоворазмерного увеличения ширины запрещенной зоны полупроводника CdS при увеличении размера коллоидных частиц гидрозоль. Показано, что фотосинтез нанодисперсных гетероструктур CdS/Ni приводит к интенсификации процесса фоторазложения воды по сравнению с CdS.

Литература

1. Пармон, В. Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / В. Н. Пармон. – Новосибирск: Наука, 1991. – 325 с.
2. Cuihua хуебао / Lui Xiuhua [et al.] // Chin. J. Catal. – 2005. – № 5. – P. 433–439.
3. Фотокатализ композитными наночастицами CdS/Ni реакции выделения молекулярного водорода из водных растворов сульфита натрия / А. Л. Строюк [и др.] // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2004. – Т. 40, № 1. – С. 1–5.

И. А. Левицкий, д-р техн. наук; Е. М. Дятлова, канд. техн. наук;
Ю. Г. Павлюкевич, канд. техн. наук; В. А. Бирюк, канд. техн. наук;
Г. Я. Миненкова, канд. техн. наук

КАОЛИНЫ БЕЛАРУСИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

The complex investigation of natural and concentrated kaolins of third deposits of the Republic of Belarus has been carried out. Their chemical, mineralogical compositions and grain-size distribution, some technological properties has been studied. The basic physical and technical properties of synthesized materials of different purposes (flooring tiles, facing tiles, sanitary ceramics, chamotte refractory, household porcelain), singularity of their phase composition and microstructure have been investigated. Opportunity of using of these Byelorussian raw materials in ceramic production has been shown.

Введение. Возможность вовлечения в технологический процесс сырьевых ресурсов Республики Беларусь является актуальной ресурсосберегающей и импортозамещающей задачей современного производства. Связано это главным образом с необходимостью частичной или полной замены дорогостоящего привозного каолинового сырья в составах керамических масс при производстве изделий различного назначения.

Согласно геологическим сведениям [1], перспективными для использования являются первичные каолины южных регионов республики, которые относятся к остаточным отложениям каолиновых глин северной границы Украинского кристаллического массива, были образованы в результате выветривания массивно-кристаллических горных пород и являются вскрышными породами крупнейшего в республике Микашевичского месторождения строительного камня.

Одной из особенностей, ограничивающей широкое использование природных каолинов Беларуси, является значительное содержание в них включений кварца и железистых примесей, а также неоднородность химического и зернового состава.

Основная часть. В данной работе объектом исследований были выбраны природные первичные каолины трех месторождений Брестской и Гомельской областей: «Ситница» (Столинский р-н), «Скрипица» (Житковичский р-н) и «Глушковичи» (Лельчицкий р-н), карьерная влажность которых составляет 17–23%.

Нами исследовались как природные каолины, так и обогащенные ситовым методом на сите № 0063. Выход обогащенных каолинов составляет в среднем 28,5–55%¹.

Седиментационный анализ исследованных проб природных каолинов позволил классифицировать их как дисперсное и грубодис-

персное сырье. Гранулометрический состав природных каолинов представлен преимущественно песчаной фракцией, содержание которой достигает 40–50%, кроме того, имеется до 5% гравия, около 25% алевритовых частиц и примерно 20% истинно глинистых частиц [2]. Обогащенные каолины относятся к группе дисперсных материалов. Химический состав природных и обогащенных каолинов приведен в табл. 1.

Минералогический состав природных каолинов помимо каолинита характеризуется наличием кварца, гидрослюда и полевошпатовых включений (рис. 1).

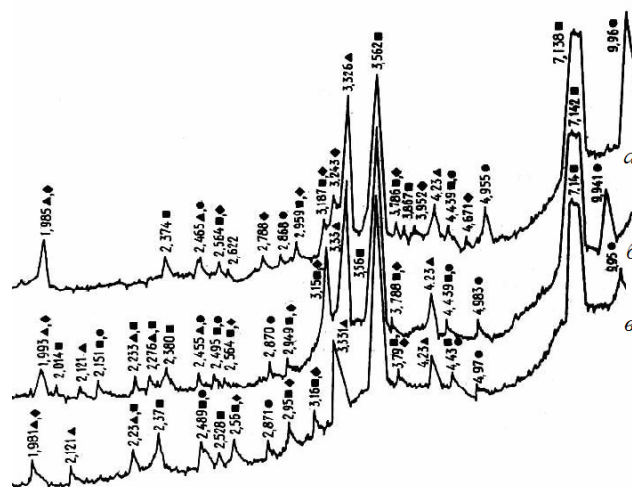


Рис. 1. Рентгенограммы природных каолинов месторождений:
а – «Ситница»; б – «Глушковичи»;
в – «Скрипица». ▲ – кварц; ● – иллит;
■ – каолинит; ◆ – анортит

На основе данных рентгенофазового анализа, используя метод Д. Хинкли [3], была рассчитана степень упорядоченности структуры (кристалличность) каолинита в исследованных каолинах. Согласно расчетам, все каолины относятся к четвертому классу кристалличности по Хинкли (индекс кристалличности равен 0,86–1,0), что свидетельствует о несовершенстве кристаллической структуры присутствующего каолинита [4].

¹ Здесь и далее приведено массовое содержание.

Химический состав каолинов

Наименование каолина	Оксиды и их содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	п.п.п.
Месторождение «Ситница»: природный обогащенный	60,47	19,04	0,88	0,48	0,7	0,3	0,61	2,72	5,81
	54,12	29,7	1,24	0,89	0,42	0,47	0,48	2,23	10,45
Месторождение «Глушковичи»: природный обогащенный	70,75	21,28	0,84	0,48	0,71	0,30	0,62	1,64	3,40
	47,27	36,48	1,13	0,85	0,47	0,37	0,19	2,41	10,80
Месторождение «Скрипица»: природный обогащенный	69,68	20,91	1,74	0,87	0,19	0,28	0,67	2,41	3,25
	47,95	36,02	1,86	0,87	0,25	0,36	0,27	2,92	9,50

Дифференциально-термический анализ (рис. 2) исследуемых природных каолинов фиксирует термоэффекты, характерные для глинистых материалов, и подтверждает близость состава и свойств белорусских каолинов.

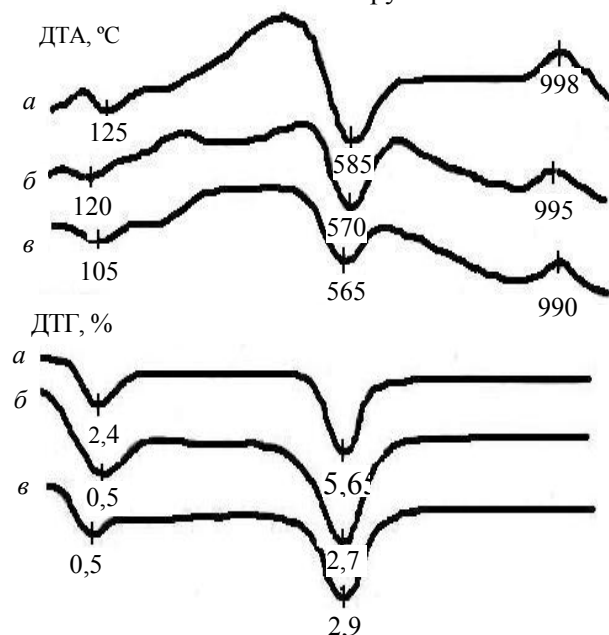


Рис. 2. Термограммы природных каолинов месторождений:
а – «Ситница»; б – «Глушковичи»;
в – «Скрипица»

Так, эндотермические эффекты при температурах 100–120°C и 565–590°C обусловлены соответственно удалением гигроскопической влаги и химически связанной воды. Потеря массы при первом эндоэффекте составляет 0,5–2%, при втором – 2,8–10,5%. Экзотермический эффект в интервале температур 987–990°C обусловлен образованием так называемой муллитоподобной фазы [5]. Установлено, что для обогащенных каолинов термоэффекты выражены более ярко, что объясняется увеличением содержания глинистой составляющей.

Для каолинов, как известно, одной из характеристик является энергия активации процесса дегидратации E_a , которая была рассчитана по методу А. Бройдо [6]. Установлено, что значения энергии активации для обогащенных белорусских каолинов составляют, кДж/моль: «Ситница» – 132, «Скрипица» – 128, «Глушковичи» – 134, т. е. близки по значениям к E_a наиболее применяемого сырья – просяновского каолина (Украина) – 136 кДж/моль.

Кроме того, изучены литейные свойства обогащенных каолинов, которые в значительной степени определяют их технологичность. Эти свойства в основном зависят от сорбирующей способности глинистых частиц, а также от содержания водорастворимых солей в каолинах. Как видно из табл. 2, по содержанию ионов водорастворимых солей исследованные каолины «Ситница» и «Глушковичи» близки между собой, в каолине месторождения «Скрипица» их количество значительно ниже, но в целом указанное содержание превышает аналогичные показатели для украинских месторождений каолинового сырья.

Таблица 2

Содержание ионов растворимых солей в природных белорусских каолинах

Наименование месторождения каолина	Растворимые ионы и их содержание в мг·экв/100 г абсолютно сухого вещества			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
«Ситница»	0,59	0,22	1,61	1,20
«Глушковичи»	0,63	0,23	1,76	1,18
«Скрипица»	0,12	0,16	1,03	1,07

Определение содержания гумуса, являющегося органической разжижающей составляющей, показало, что в каолинах его количество составляет 0,22–0,57 %.

Зависимости текучести шликеров на основе обогатненного каолина «Ситница» от содержания электролитов после выстаивания в течение 30 с и 30 мин приведены на рис. 3.

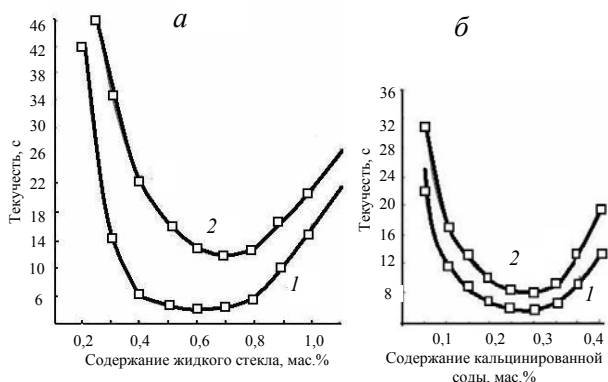


Рис. 3. Зависимость текучести шликеров из каолина месторождения «Ситница» от содержания жидкого стекла (а) и кальцинированной соды (б) после выстаивания в течение 30 с (1) и 30 мин (2)

Удовлетворительное разжижение каолинов наблюдается при добавлении примерно одинакового количества электролитов. Наилучшее разжижение наступает при введении 0,5–0,7% жидкого стекла или 0,25–0,3% кальцинированной соды. При этом участки минимальной вязкости сравнительно невелики и находятся в пределах 0,2–0,25% для жидкого стекла и 0,05–0,1% для кальцинированной соды.

Поскольку известно, что введение комплексных электролитов в большинстве случаев улучшает литьевые свойства шликера, исследовано влияние совместного введения кальцинированной соды и жидкого стекла в разных соотношениях. Установлено, что оптимальной для исследуемых шликеров является добавка комплексного электролита, содержащего 0,15% кальцинированной соды и 0,4–0,5% жидкого стекла. При этом участок минималь-

ной вязкости на кривых разжижения расширяется до 0,3–0,35%, что свидетельствует об улучшении технологичности шликеров.

Следует отметить, что оптимальная для достижения требуемой технологической консистенции влажность шликера составляет 40–52%.

С целью установления характера изменения основных физико-технических свойств изготовлены образцы из природных и обогатненных белорусских каолинов с последующим обжигом при температурах 1100 и 1300°C с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Результаты проведенных испытаний представлены в табл. 3. Кроме того, рентгенофазовый анализ данных образцов позволил установить наличие анортитоподобной фазы, количество которой несколько снижается с ростом температуры термообработки. Вместе с тем отмечается кристаллизация муллита для всех исследуемых каолинов, причем наибольшая интенсивность дифракционного максимума муллита отмечается в материалах на основе каолина месторождения «Глушковичи». Количество кварца в исследованных образцах снижается во всем интервале температур.

Изучение структуры образцов исследуемых обогатненных каолинов, термообработанных при температуре 1300°C, проводилось методом электронной микроскопии и подтвердило наличие кристаллов муллита, остаточного кварца и стеклофазы (рис. 4).

Установлено, что при 1300°C кристаллы муллита имеют четкую игольчатую форму, что наиболее показательно на снимке для каолина «Глушковичи». Длина кристаллов составляет 0,9–1,5 мкм. Для каолинов месторождений «Ситница» и «Скрипица» размеры кристаллов несколько меньше – до 1 мкм, к тому же у каолина «Скрипица» отмечается значительное количество остаточного кварца. По морфологическим признакам кристаллы муллита в исследуемых каолинах можно отнести ко вторичным.

Таблица 3

Характеристика технологических свойств каолинов Беларуси

Наименование каолина	Число пластичности	Емкость катионного обмена, г/моль · 10 ³	Свойства образцов, обожженных при 1300°C		
			водопоглощение, %	белизна, %	общая усадка, %
Месторождение «Ситница»: природный обогатненный	9,8	8,35	17,6	55	4,5
	—	—	4,4	74	15,7
Месторождение «Глушковичи»: природный обогатненный	8,6	5,68	20,5	70	4,8
	—	—	5,2	84	16,3
Месторождение «Скрипица»: природный обогатненный	7,4	4,7	20,2	40	3,7
	—	—	0,6	69,5	18,0

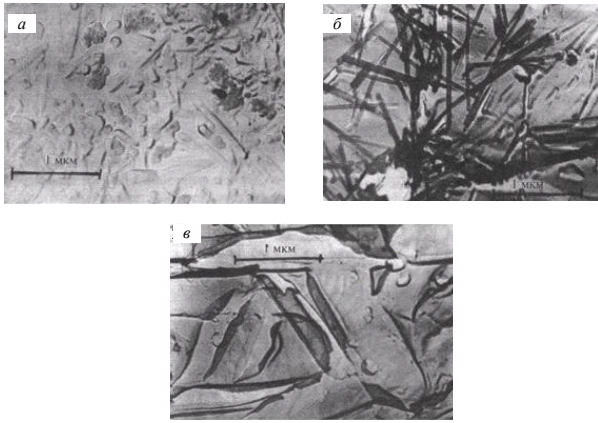


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки образцов обогащенных каолинов, обожженных при 1300°C, месторождений: а – «Ситница»; б – «Глушковичи»; в – «Скрипица»

Муллит, образующийся в белорусских каолинах, имеет структурно-несовершенную кристаллическую решетку. Основной признак такой решетки – неразрешаемость дифракционных максимумов 0,341 и 0,338 нм.

Показатель преломления муллита, определенный с помощью иммерсионных жидкостей, составляет для белорусских каолинов 1,660–1,666, что значительно превышает показатель преломления муллита, составляющий 1,641–1,651. Увеличение показателя преломления является, очевидно, следствием вхождения железа в его кристаллическую решетку.

В ходе исследования природные каолины месторождений «Ситница» и «Глушковичи» использовались в составах масс для получения облицовочных плиток в количестве 70% и 45–60% – для изготовления плиток для полов, в сочетании с флюсующими составляющими и отощителем. Плитки изготавливались по шликерной технологии приготовления масс с последующей сушкой в башенных распылительных сушилках и обжигом на конвейерных линиях по разработанным режимам. По результатам определений установлено, что плитки для полов имеют водопоглощение в пределах 6,3–7,2%, истираемость 0,06–0,07 г/см²; для облицовочных плиток водопоглощение составляет 12,4–14,6%, механическая прочность при изгибе – 21,8–22,0 МПа, общая линейная усадка – 0,6–1,5%. Рентгенофазовым анализом установлено наличие следующих кристаллических фаз: кварц, муллит и анортит.

Каолины белорусских месторождений, благодаря высокому содержанию Al₂O₃, представляют интерес для производства алюмосиликатных огнеупоров: полукислых и шамотных. Было проведено исследование по синтезу огнеупорных материалов с использованием небогатенного каолина «Ситница», который вводился в состав керамических масс в количестве от 20 до 50%. Для пластификации мас-

сы использовалась огнеупорная глина латненского месторождения (15–25%), отощителем служил алюмосиликатный шамот (35–50%). Образцы получали по традиционной керамической технологии полусухим прессованием. Температура обжига составляла 1280–1300°C. Огнеупоры оптимального состава характеризовались следующими показателями свойств: огнеупорность – 1600–1620°C, температура начала размягчения – 1300°C, предел прочности при сжатии 32 МПа, дополнительная усадка при 1300°C – не более 1%. Полученные материалы полностью соответствуют ГОСТ 390–96 на шамотные изделия для марки ШБ.

Следует отметить, что обогащенный каолин «Ситница» может быть также использован в качестве алюмосиликатного сырья для получения керамики технического назначения: муллитокремнеземистой и муллитокордиеритовой. Были синтезированы материалы на основе системы MgO – Al₂O₃ – SiO₂ с использованием каолина «Ситница», талька онотского и технического глинозема. Фазовый состав полученных материалов характеризовался кордиеритом, муллитом и небольшим количеством кварца, что обеспечило высокие показатели термомеханических свойств. Температурный коэффициент линейного расширения составляет $(2,9–3,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, образцы выдерживают более 80 теплосмен (800°C – вода), они имеют высокое удельное объемное электрическое сопротивление – $8 \cdot 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (100°C). Это позволяет рекомендовать материалы для получения термо- и электроизоляторов для установок, работающих в условиях резкого термоциклирования (индукторы, печи сопротивления на машиностроительных предприятиях и др.).

Обогащенные каолины «Ситница» и «Глушковичи» вводились в состав масс для санитарных керамических изделий. За основу приняты промышленные составы завода «Стройфарфор» ОАО «Керамин» (г. Минск), в которых была произведена последовательная замена глуховецкого каолина (Украина) на белорусские. Опытные массы готовились по традиционной технологии методом шликерного литья и обжигались в пламенной печи при температуре $1200 \pm 20^\circ\text{C}$. В результате исследований установлено, что в шликерах для стендового литья по мере увеличения содержания белорусских каолинов резко изменяются литейные свойства шликера не наблюдается и для большинства составов они находятся в пределах допустимых значений. При определенном сочетании белорусских каолинов с просяновским обеспечивается температурный интервал спекания, достаточный для их практического использования. Определено, что водопоглощение готовых изделий находится в пределах 0,28–0,86%, термический коэффициент линейного расширения при 400°C – $(4,64–5,42) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, механическая прочность – до

425 МПа, белизна неглазурованных изделий – от 53 до 65%, глазурованных – до 70%.

Изменение физико-химических свойств образцов санитарных керамических изделий в зависимости от содержания каолина «Ситница», обожженных при температуре $1200 \pm 20^\circ\text{C}$, показано на рис. 5.

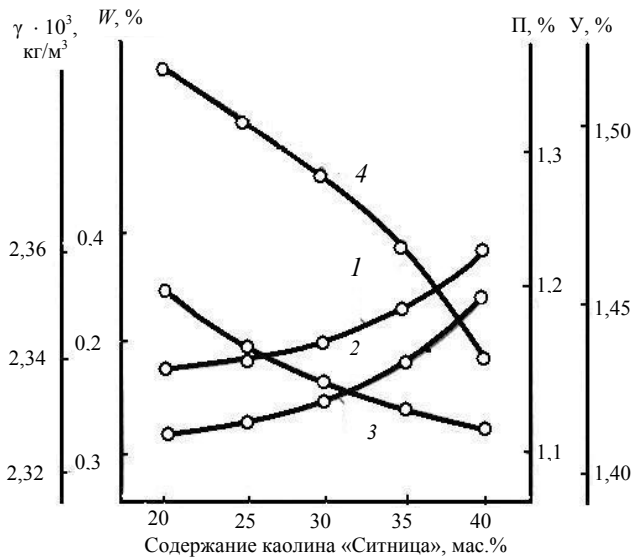


Рис. 5. Зависимость свойств опытных масс для санитарных керамических изделий от содержания каолина «Ситница»: 1 – водопоглощение (W); 2 – кажущаяся плотность (γ); 3 – открытая пористость (Π); 4 – общая усадка (U)

Кроме того, каолины вышеуказанных месторождений исследованы в составах фарфоровой массы для изготовления хозяйственных и художественных изделий, обжигаемых при температуре $1350\text{--}1370^\circ\text{C}$ в смеси с каолином просяновским в соотношении 1 : 1 в сочетании с флюсующими и отошающими составляющими на ЗАО «Добрушский фарфоровый завод» и ОАО «Минский фарфоровый завод». Опытные образцы изготавливались из литейных фарфоровых масс по заводской технологии. Полученные образцы на основе белорусских каолинов характеризуются незначительным отличием показателя водопоглощения от промышленных масс. Однако белизна опытных масс значительно ниже заводских показате-

телей и составляет для каолинов месторождений «Ситница» и «Глушковичи» соответственно 40,2% и 48,6%, а воздушная и огневая усадка соответственно 3,9–4,0% и 14,1–14,3%.

Закключение. Проведенные исследования показывают реальную возможность использования природных каолинов месторождений «Ситница», «Глушковичи» и «Скрипица» в производстве плиток для полов, облицовочных плиток, шамотных огнеупоров. Обогащение каолинов ситовым методом улучшает их физико-технологические характеристики, что открывает возможности для использования в производстве санитарных керамических изделий и технической керамики.

При ситовом способе обогащения применение белорусских каолинов для получения хозяйственного фарфора приводит к снижению белизны изделий. Вместе с тем, использование химического способа обогащения с применением соляной, серной, щавелевой кислот и их солей либо сернистых соединений для получения каолина с высокой степенью очистки от кварцевых и железосодержащих примесей позволит повысить белизну фарфоровых изделий до уровня заводских показателей.

Литература

1. Левых, Н. Н. Генетические особенности каолинитов Белоруссии / Н. Н. Левых. – Минск: Наука и техника, 1988. – 84 с.
2. Комплексное исследование белорусских каолинов как сырья для керамической промышленности / Левицкий И. А. [и др.] // Стекло и керамика. – 1995. – № 12. – С. 17–21.
3. Hinckly, D. N. Clays and clay minerals / D. N. Hinckly. – Vol. 11. – 1963. – P. 229–233.
4. Августиник, А. И. Керамика / А. И. Августиник. – Ленинград: Стройиздат, 1975. – 356 с.
5. Грум-Гржимайло, О. С. Муллит в керамических материалах / О. С. Грум-Гржимайло // Сб. науч. тр. / НИИстройкерамика. – Москва, 1975. – С. 79–117.
6. Broido, A. Sensitive Graphical Methods of Treating Thermogravimetric Analysis Data / A. Broido, A. Semple // Polymer. Sci. – 1969. – № 10. – P. 1761–1772.

И. А. Левицкий, д-р техн. наук; Е. М. Дятлова, канд. техн. наук;
Ю. Г. Павлюкевич, канд. техн. наук; Л. Ф. Папко, канд. техн. наук;
С. Е. Баранцева, канд. техн. наук; Ю. А. Климош, канд. техн. наук

ГЛАУКОНИТОВОЕ СЫРЬЕ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ И ПУТИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СИЛИКАТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

The complex study of glauconites raw of the Republic of Belarus have been carried out. The questions of the structure formation, phase composition and characteristics of synthesized ceramics, glass ceramics and glazes with initial chemical and mineralogical composition of glauconites have been revealed. The influence of technological factors on phase structure, parameters of sintering ability and physical and mechanical properties of materials have been researched. As a result of generation of experimental data the scientific-technological laws of synthesis of developed materials on the base of nonconventional raw materials have been revealed and recommendations for designing structure for manufacture of products of various purposes have been given.

Введение. В настоящее время глауконитсодержащие породы весьма широко применяются в Европе для синтеза широкой гаммы материалов различного целевого назначения: минеральные удобрения, пигменты и пигменты-наполнители, стекловидные, стеклокристаллические и керамические материалы различного назначения.

Такая многофункциональность использования глауконитов обусловлена их химическим и минеральным составом, а также физическими свойствами.

Основная часть. В представленной работе исследовались глауконитсодержащие породы и глауконитовый концентрат месторождения «Добруш» (Добрушский р-н, Гомельская обл.), а также глауконитсодержащие породы месторождения «Карповцы» (Волковысский р-н, Гродненская обл.).

Глауконитсодержащие породы вышеуказанных месторождений представляют собой светло-зеленые или зеленые с желтовато-серым оттенком осадочные породы, основной частью которых является кварц (рис. 1).

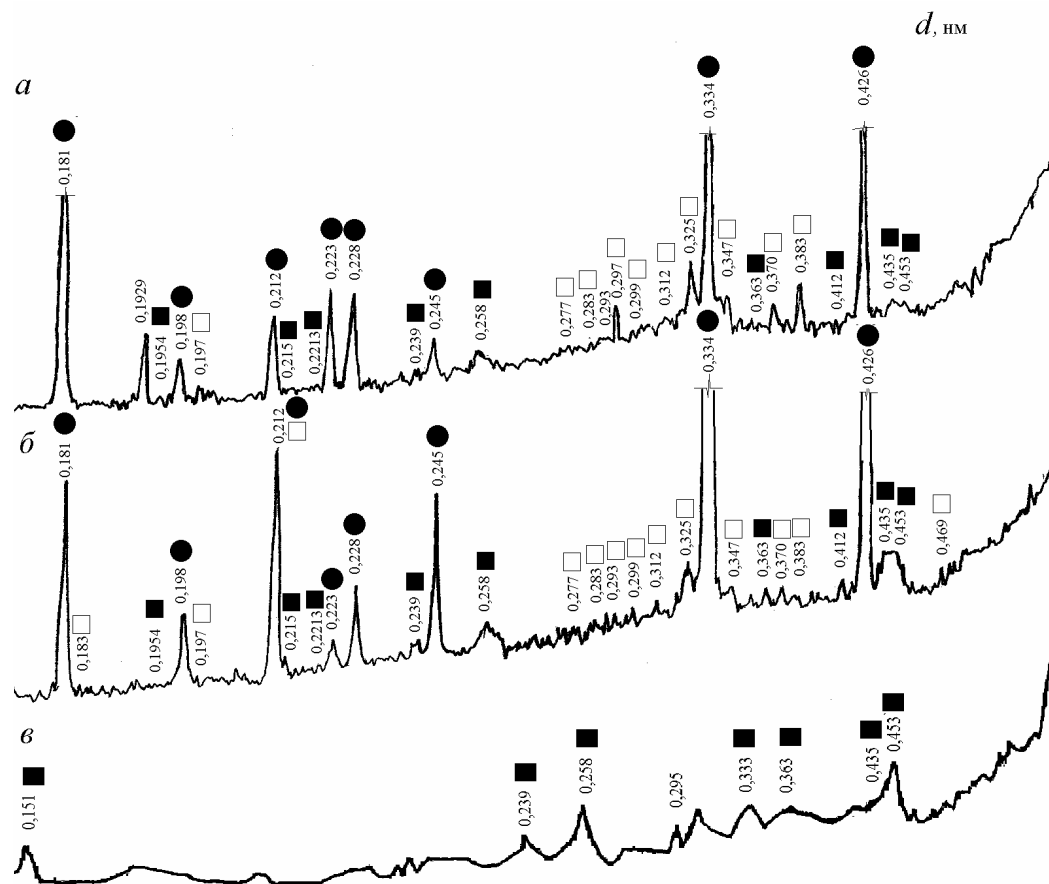


Рис. 1. Дифрактограммы глауконитсодержащих пород «Добруш» (а), «Карповцы» (б) и обогащенного глауконита «Добруш» (в):

■ – глауконит; □ – полево шпат; ● – кварц

Химический состав глауконитсодержащих пород

Месторождение	Химический состав, %											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
«Добруш»	83,31–89,73	0,24–0,36	2,72–4,72	3,22–4,87	0,46–0,73	0,0–0,05	0,77–1,55	0,82–1,11	1,17–1,99	0,14–0,2	0,02–0,2	0,6–1,02
Глауконитовый концентрат «Добруш»	49,45–54,1	0,98–1,10	8,74–12,46	19,54–23,29	2,24–4,6	0,04–0,09	2,22–1,19	3,62–2,33	4,77–6,52	0,25–0,99	0,1–0,58	0,11–0,69
«Карповцы»	70,36–76,38	0,60–0,67	9,07–11,15	7,11–9,20	0,46–0,73	0,05–0,09	0,35–0,54	2,43–2,48	3,61–3,64	0,38–0,37	0,02–0,17	0,04–0,1

Содержание кварца доходит до 70–93%. В качестве примесных присутствуют калиево-натриевые полевые шпаты – 2–3 %, глинистые минералы в виде мусковита, биотита, иллита – 3–4,5 %. Содержание глауконита не превышает 23 %.

Продукты обогащения глауконитсодержащих пород месторождения «Добруш» представлены главным образом глауконитом и характеризуются насыщенным темно-зеленым, почти черным цветом.

Химический состав исследованных пород представлен в таблице.

Ситовой анализ показал, что основная доля частиц, составляющая 52,5–84,2 %, имеет крупность от 0,1 до 0,63 мм. На долю крупных частиц приходится не более 1,5 %. Содержание частиц менее 0,63 мм, зависящее от запесоченности глауконитсодержащих пород, составляет для пород месторождения «Карповцы» 35,2–47,2 %, для месторождения «Добруш» – 12,2–19,36 %.

Насыпная плотность глауконитсодержащих пород в зависимости от содержания кварцевого песка находится в пределах от 1392 до 1572 кг/м³. Эффективная удельная активность радионуклидов в породах составляет 67,8–94,5 Бк/кг.

Согласно данным дифференциально-термического анализа (рис. 2), при нагревании глауконитового концентрата эндоэффекты в температурном интервале 50–200 и 430–590 °С связаны с удалением соответственно адсорбционной и гидроксильной воды.

Экзотермический эффект при 310–330 °С обусловлен окислением структурного железа (II) и переходом его в трехвалентное состояние. Процесс образования гематита в температурном интервале 695–960 °С протекает одновременно с удалением второй порции воды. На дериватограммах глауконитсодержащих пород дополнительно фиксируются эффекты, отвечающие фазовым переходам кварца.

Установлено, что при термической обработке разрушение кристаллической структуры

глауконита происходит сразу после потери химически связанной воды. Образующийся при нагревании гематит с повышением температуры обжига частично переходит в вюстит (FeO) с образованием железосодержащих твердых растворов – алломоферритов магния, состав которых варьируется в пределах от FeO · Fe₂O₃ и MgO · Fe₂O₃ до (Mg, Fe)Al₂O₄. Характерно, что при обжиге глауконитсодержащих пород в интервале температур 1100–1200 °С формируется фаялит, с повышением температуры термообработки выше 1200 °С наблюдается образование кристобалита.

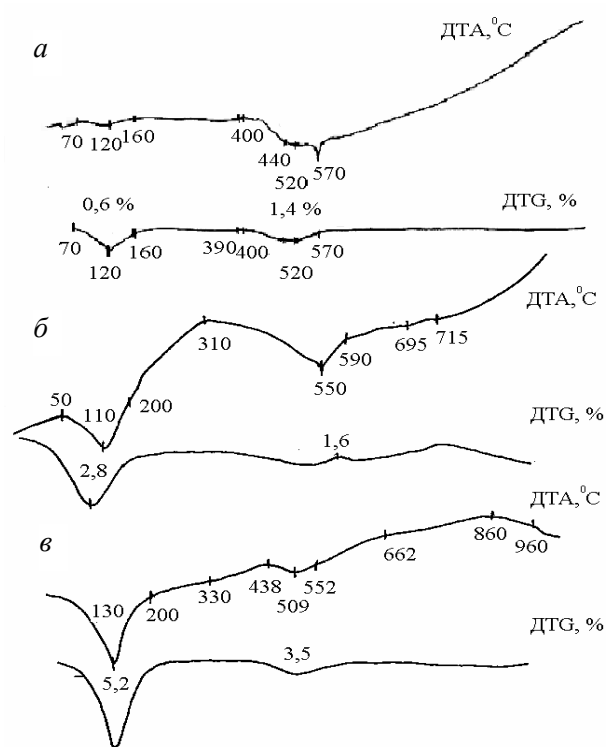


Рис. 2. Дериватограммы глауконитсодержащих пород «Добруш» (а), «Карповцы» (б) и глауконитового концентрата «Добруш» (в)

Образцы глауконитового концентрата месторождения «Добруш» спекаются при температурах около 1100 °С, плавятся – в интервале температур 1150–1200 °С. Цвет образцов по мере повышения температуры обжига изменяется от красно-коричневого до черного. При

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, %.

температуре 1200 °С наблюдается вспучивание образцов. Температура спекания глауконитсодержащих пород на 100–200 °С выше, чем глауконитового концентрата.

Анализируя химический и минеральный состав глауконитсодержащих пород, можно отметить, что весьма перспективным является исследование возможности использования пород в составах керамических масс различного назначения: стеновая керамика, плитки для облицовки стен и пола, майолика и др. В связи с высоким содержанием в породе свободного кварца существует реальная возможность их использования одновременно как в качестве флюсующих (глауконитовая составляющая), так и отощающих (кварцевая составляющая) компонентов керамических масс, а также добавок, обеспечивающих объемную окраску изделий, ввиду повышенного содержания красящих оксидов. Высокое содержание в глауконитах оксидов железа и щелочных металлов, вероятно, позволит интенсифицировать спекаемость керамических масс, а также обеспечит заданные физико-химические характеристики материалов за счет образования при термообработке до 1100 °С маловязкого расплава с последующим формированием требуемых кристаллических фаз [1].

Предполагаемым многотоннажным потребителем глауконитсодержащих пород является производство стеновых материалов – кирпича керамического [2].

Исследовались шихты, включающие глину «Лукомль» – 70–85 %, глауконитсодержащие породы месторождения «Добруш» – 15–30 %. Синтез керамических материалов осуществлялся методом пластического формования по технологическим режимам, моделирующим производственный процесс изготовления керамического кирпича на большинстве предприятий Беларуси.

Проведенные исследования показали, что в составах масс для производства стеновых керамических материалов глауконитсодержащие породы являются отощителем. Данное сырье снижает воздушную усадку, формовочную влажность и пластичность масс, однако на сушильные свойства полуфабриката существенного влияния оно не оказывает. Получение стеновых материалов с высокими техническими характеристиками возможно при использовании в составах керамических масс до 20 % глауконитсодержащих пород. Общая линейная усадка материалов, обожженных при 1000 °С, составляет 8,4–9 %, водопоглощение образцов – 10,8–12,9 %, кажущаяся плотность – 1929–1993 кг/м³, открытая пористость – 21,7–25 %, механическая прочность при сжатии – 17,8–20 МПа, при изгибе – 6,3–7,5 МПа, морозостойкость – более 35 циклов. Фазовый состав

синтезированных материалов представлен α-кварцем, анортитом и гематитом. Присутствуют в незначительном количестве гиперстен, вюстит, фаялит и магнетит.

В составах керамических масс для производства облицовочных материалов глауконитсодержащие породы в сочетании с традиционными флюсующими материалами (нефелин-сиенит, полевой шпат и другие) способны значительно интенсифицировать процессы спекания и структурообразования. В качестве сырьевой основы для производства плиток для внутренней облицовки стен применялись огнеупорная глина Новорайского месторождения марки ДНПК, легкоплавкая глина месторождения «Гайдуковка», полевой шпат, доломит, кварцевый песок. В данной работе возможность применения глауконитсодержащих пород в производстве облицовочной плитки оценивалась путем эквивалентной замены кварцевого песка в массах, используемых на ОАО «Керамин». Массы готовились по традиционной керамической технологии методом совместного мокрого помола компонентов в шаровой мельнице при влажности 43 % с последующим обезвоживанием и получением пресс-порошка с влажностью 5–7 %. Опытные образцы изготавливались методом полусухого двухступенчатого прессования с последующей сушкой и скоростным обжигом в лабораторной электрической печи при температурах 1100–1150 °С в течение 45–50 мин.

В ходе экспериментальных исследований установлено, что получение качественных керамических плиток для внутренней облицовки стен возможно при введении в массы до 14 % глауконитсодержащих пород.

Установлена эффективность применения глауконитового концентрата и глауконитсодержащих пород в составах масс для изготовления майоликовых и плотноспекшихся изделий хозяйственного назначения. Для получения майоликовых изделий выбраны составы керамических масс, где в качестве глинистых материалов использовали легкоплавкие полиминеральные глины месторождений «Гайдуковка» (Минская обл.) и «Лукомль» (Витебская обл.). Для получения плотноспекшихся изделий (водопоглощение до 5 %) помимо указанных глин в составы масс вводили комплексный плавень (стеклофритта в сочетании с нефелиновым сиенитом). Для расширения интервала спекания применялась огнеупорная глина Латненского месторождения (Россия) в количестве 10 %. В качестве отощающего компонента использовались глауконитсодержащие породы и глауконитовый концентрат месторождения «Добруш», вводимые в количестве 10–30 %. Приготовление масс проводили по традиционной шликерной технологии методом совместного

мокрого помола всех компонентов в шаровой мельнице. Формование изделий осуществляли методом шликерного литья в гипсовые формы сливным способом. Высушенные изделия подвергали термической обработке в интервале температур 950–1050 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 1 ч.

При использовании глауконитового концентрата в составах майоликовых масс требования по водопоглощению (менее 16 %) обеспечиваются уже при 1000 °С. С увеличением количества вводимого концентрата с 10 до 20 % наблюдается снижение водопоглощения образцов, обожженных при 1000 °С, с 14 до 12 %, кажущаяся плотность при этом увеличивается до 1961 кг/м³. При использовании глауконитосодержащих пород в составах масс водопоглощение материалов остается достаточно высоким (19–25 %) даже при температуре термообработки 1050 °С.

Аналогичная ситуация наблюдается и для плотносспекшихся изделий. Так, максимальные показатели свойств отмечаются при использовании глауконитового концентрата и температуре обжига образцов 1020 °С: водопоглощение составляет 1,3–2,0 %, кажущаяся плотность – 2267–2329 кг/м³, открытая пористость – 3,0–4,5 %.

Согласно данным рентгенофазового анализа, кристаллическая составляющая синтезированных материалов представлена α -кварцем, анортитом и гематитом. Причем наиболее интенсивные дифракционные максимумы принадлежат α -кварцу, что является вполне закономерным, так как используемые глины и глауконитосодержащее сырье имеют значительное количество свободного кварца.

Глауконитосодержащие материалы являются эффективным наполнителем при получении пористых проницаемых керамических материалов.

Исходные компоненты заданного зернового состава смешивались с определенным количеством связующих, увлажнялись до 6–7 %, и композиция вылеживалась в течение 7 сут в закрытой емкости. Прессование образцов в виде дисков диаметром 30 мм и толщиной 5–7 мм проводилось на гидравлическом прессе при невысоком давлении (до 5 МПа) для обеспечения пористой структуры. Образцы высушивались на воздухе и обжигались в камерной электрической печи при температуре 1150 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Изучено влияние размера фракций наполнителя на пористость и плотность получаемых материалов, на размер пор и проницаемость. Установлено, что, используя различный фракционный состав природных глауконитосодержащих пород, можно получить пористые структуры с максимальным размером пор от 240 мкм (фракция 0,63–1 мм) до 40 мкм (фракция 0,088–0,25 мм) и средним размером пор от 190 мкм до

25 мкм соответственно для указанных фракций. Истинная пористость при этом изменяется от 26 до 35 %.

Исследованы различные связующие компоненты для обеспечения прочности полуфабриката и спеченных изделий, определены их оптимальные количества. Выявлена целесообразность применения комбинаций органической связки с неорганическими минерализаторами (бентонитом, растворимым стеклом, фриттой и т. д.). При использовании глауконитового концентрата, обладающего высокой удельной поверхностью и адгезионной способностью, количество связки может быть значительно уменьшено.

В результате исследований показана реальная возможность использования глауконитосодержащих пород различных фракций для получения многослойных фильтроэлементов, а также пористой основы для нанесения различных мембранных слоев.

Наличие в составе глауконитосодержащих пород красящих оксидов железа обуславливает возможность создания на их основе стекол и стекловидных покрытий широкой цветовой гаммы без дополнительного ввода красящих компонентов. Глауконитовые концентраты после соответствующей подшихтовки можно использовать для получения каменного литья и петроситаллов, стекол и цветных глазурей [3].

Установлено, что в качестве основы стекольных шихт для ситаллообразующих стекол пригодны глауконитовые концентраты, содержащие необходимые оксиды для формирования износостойких пироксеновых фаз в синтезируемых материалах. При получении стеклокристаллических материалов вышеуказанное сырье служило основным компонентом и вводилось в количестве 85–95 %. Недостающее количество СаО и MgO компенсировалось подшихтовкой их доломитом.

На основе двухкомпонентной шихтовой композиции, содержащей глауконитовый концентрат и доломит, с использованием в качестве стимулятора кристаллизации Cr₂O₃, синтезирован стеклокристаллический материал, имеющий плотную однородную структуру. Температура варки стекла составляла 1430–1450 °С. Стекло для получения петроситалла обжигалось при температуре 550 °С в течение 1 ч и затем подвергалось термической обработке по одностадийному режиму. Оптимальным интервалом формирования стеклокристаллической структуры при получении петроситалла является 800–850 °С. Образцы каменного литья получены путем термической обработки горячих отливок при температуре 810–820 °С с выдержкой в течение 30 мин.

Фазовый состав полученных материалов идентичен и представлен пироксеновым твердым раствором на основе авгита (Ca, Mg, Fe²⁺)(Fe³⁺, Ti, Al) [(Si, Al)₂O₆] и геден-

бергита – $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})[\text{Si}_2\text{O}_6]$, а также эссенеитом – $\text{CaFe}_3[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_6]$.

Плотность петроситалла составляет 3005, а каменного литья – 3014 кг/м^3 ; микротвердость 9520 и 9580 МПа соответственно.

Рациональное сочетание вышеприведенных кристаллических фаз обеспечивает высокую кислотоустойчивость к 1 н. HCl , составляющую 99,74–99,82 %, и износостойкость 0,02–0,03 %/ч петроситалла и каменного литья, что позволяет рекомендовать полученные материалы для изготовления элементов футеровки, а также для изготовления различных изделий, работающих в условиях воздействия агрессивных сред, трения различной природы и абразивного износа, а также в качестве мелющих тел.

Проведены исследования возможности синтеза тарных, архитектурно-строительных и цветных стекол на основе глауконитсодержащего сырья.

Стекла варили в газопламенной печи периодического действия при температуре $1450 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$. Установлено, что процессы стеклообразования при варке опытных стекол с использованием вышеуказанного сырья завершаются при более низких температурах, а физико-химические свойства не уступают показателям промышленных составов.

Тарное стекло зеленой и коричневой окраски с использованием глауконитового сырья, к которому не предъявляются высокие требования по светопропусканию, вполне пригодно для промышленного производства.

Цветовая гамма синтезированных архитектурно-строительных стекол представлена широкой палитрой голубых, сине-зеленых и зеленых тонов. Технологические и физико-химические свойства этих стекол определяют возможность их широкого производства.

Следует отметить, что в случае использования глауконитсодержащих пород месторождения «Добруш» окраска стекол неоднородна: появляются желтые оттенки, связанные с образованием сульфидов железа. В отличие от глауконитсодержащих пород месторождения «Карповцы» в химическом составе пород месторождения «Добруш» существенно выше содержание SO_3 (до 1 %). Вследствие этого целесообразно применять данные породы для получения интенсивно окрашенных желто-коричневых тарных стекол, которые обеспечивают высокий уровень защиты пищевых продуктов и напитков от вредного воздействия ультрафиолетового излучения.

При дополнительном введении в шихту на основе глауконитовых пород красителей Se и

CoO получены образцы спектрально сложных цветовых оттенков (бронзового, дымчатого, серо-зеленого и др.).

Разработаны составы стекловидных глазурных покрытий для декорирования майоликовых изделий, печных изразцов, черепицы, которые не содержат дорогостоящих импортных пигментов. Получены глазури различной фактуры – от матовой до блестящей, характеризующиеся высокой кроющей способностью. Цветовая гамма покрытий представлена красно-коричневыми, шоколадными, темно-коричневыми и желто-зелеными тонами. Предельное содержание вводимых глауконитсодержащих пород в шихтах составляет 45–75 %. Микротвердость покрытий составляет 4300–6000 МПа, термостойкость – $230\text{--}260 \text{ }^\circ\text{C}$, ТКЛР – $(61,5\text{--}65) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, блеск – 67–79 %, температура наплавления – $950\text{--}1050 \text{ }^\circ\text{C}$.

На основе стекол, содержащих до 6,8 % оксидов железа, при обжиге в интервале температур $850\text{--}1050 \text{ }^\circ\text{C}$ формируются бледно-зеленые и зеленовато-серые глазурные покрытия. При содержании Fe_2O_3 10 % и более покрытия окрашиваются в различные тона коричневого цвета.

Заключение. Анализ результатов вышеприведенных исследований позволил сделать вывод, что использование глауконитсодержащих пород Республики Беларусь является перспективным и позволит не только расширить сырьевую базу для производства силикатных материалов различного назначения, но и сократить импорт высококачественного минерального сырья.

Проведенные промышленные испытания подтвердили возможность использования местного глауконитсодержащего сырья для получения керамических материалов, стекол и стекловидных покрытий.

Литература

1. Павлюкевич, Ю. Г. Глауконитовое сырье Беларуси и перспективы его использования / Ю. Г. Павлюкевич, И. А. Левицкий, С. А. Гайлевич // Стекло и керамика. – 2005. – № 6. – С. 7–9.
2. Левицкий, И. А. Исследование возможности использования глауконитсодержащих пород в производстве стеновых керамических материалов / И. А. Левицкий, Ю. Г. Павлюкевич // Строительные материалы. – 2005. – № 2. – С. 44–48.
3. Стекловидные и стеклокристаллические материалы на основе глауконитсодержащего сырья / И. А. Левицкий [и др.] // Стекло и керамика. – 2005. – № 6. – С. 22–25.

Ф. Ф. Можейко, член-кор. НАН Беларуси; И. И. Гончарик, канд. техн. наук;
Т. Н. Поткина, канд. хим. наук; А. И. Войтенко, науч. сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси)

ВЛИЯНИЕ РЕАГЕНТОВ-СТАБИЛИЗАТОРОВ И ПОНИЗИТЕЛЕЙ ВЯЗКОСТИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНДИРОВАННЫХ ЖИДКИХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ (СЖКУ) НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОЙ ФОСФОРИТНОЙ МУКИ

Compositions suspended liquid combined fertilizers (NPK-fertilizers) of different stamps with the different of useful substances content based on phosphorite flour and salt solutions Physical chemical properties of obtained suspensions are studied. It has been shown that their properties depend on an initial blend composition, solid particle size, viscosity, density, sedimentation degree of the solid phase, pH value, fluidity. It is proposed to use free calcium compounds along with the argillaceous-carbonate slimes instead of expensive and deficient natural clays for stabilization of phosphoric- salt suspensions. It is shown that obtained suspensions in the presence of calcium compounds possess good physical chemistry properties.

Известно, что восполнение запасов фосфора в почве происходит только за счет внесения минеральных удобрений.

Единственным производителем фосфорных удобрений в республике является ОАО «Гомельский химический завод» (ГХЗ). При этом для производства фосфорсодержащих удобрений используют в основном хибинский апатитовый концентрат из Мурманской области.

Альтернативным выходом для устойчивого обеспечения сельского хозяйства РБ необходимым количеством фосфорных удобрений является разработка бескислотной технологии получения и организация промышленного производства новых форм комплексных удобрений с повышенной усвояемостью фосфора на базе доступного и дешевого фосфорсодержащего сырья – фосфоритной муки. По данным [1], единица действующего вещества в фосфоритной муке в 2–4 раза дешевле, чем в суперфосфате.

Нами показано, что при флотационном обогащении белорусских фосфоритов Мстиславльского и Лобковичского месторождений наряду с высококачественным флотоконцентратом в процессе обезвоживания тонкодисперсных фракций продуктов переработки фосфоритов образуется высокостабильная суспензия. Учитывая высокую стабильность и хорошие структурно-реологические и технологические свойства суспензии, было предложено использовать ее в качестве суспендированных жидких комплексных удобрений (СЖКУ), вводя необходимое количество хлористого калия и азотных удобрений [2]. По мнению ведущих зарубежных и отечественных специалистов, основные требования, предъявляемые к минеральным удобрениям: повышение концентрации питательных элементов, возможность внесения всех необходимых макро- и микроэлементов за один прием, равномерность распределения удобрений по площади и другие – могут быть удовлетворены только при использовании жидких, суспендированных форм удобрений на основе активированных форм удобрений [3, 4].

Суспензии минеральных удобрений являются грубодисперсными системами, поэтому для придания им гомогенности по всему объему и устойчивости к расслоению в их состав вводят добавки стабилизаторов. В настоящее время самое широкое применение в качестве стабилизаторов суспендированных минеральных удобрений получили различные глинистые минералы. Из них в США практическое применение получили аттапульгитовые глины, обладающие высокой солестойкостью.

В Республике Беларусь отсутствуют месторождения солеустойчивых глин типа аттапульгитовых, не разработаны также научные основы технологии производства СЖКУ. Между тем, народнохозяйственная значимость их очевидна. Опыт передовых стран показывает, что применение таких удобрений позволяет повышать плодородие почв за счет одновременного внесения с минеральными удобрениями химических мелиорантов [5].

Суспендированные жидкие комплексные удобрения – это насыщенные полидисперсные и полиминеральные солевые системы, в которых диспергированы мелкие частицы нерастворимых и растворимых солей, стабилизирующих веществ и др. Преимуществом СЖКУ перед ЖКУ является возможность использовать в качестве источников питательных элементов малорастворимые материалы, в т. ч. фосфоритную муку, что позволяет расширить сырьевую базу для получения комплексных удобрений.

На основе фосфоритной муки, аммофоса, карбамида, хлорида калия, сульфата аммония, выпускаемых химической промышленностью Республики Беларусь, нами разработаны составы СЖКУ НРК-удобрений различных марок с широким содержанием полезных веществ. Для достижения хорошего качества суспензий и высокой концентрации по азоту и P_2O_5 нами использован в качестве базового раствора аммофос вместо ныне применяемых для этих целей дорогостоящих и энергоемких

аммонизированных полифосфорных кислот. Изучены технологические свойства суспендированных составов. Получены удобрения с повышенной усвояемостью P_2O_5 , приемлемой вязкостью, хорошей тиксотропностью и устойчивостью. Доля осветленного слоя в течение нескольких суток составила 2–5 %. Большое значение имеет последовательность введения исходных компонентов во время приготовления суспензий.

С целью отработки условий получения СЖКУ на основе аммофоса, фосфоритной муки, азотсодержащих веществ, хлорида калия с использованием в качестве стабилизатора глинисто-карбонатных шламов изучены способы регулирования физико-химических и структурно-реологических свойств их дисперсий. Анализ реологических кривых течения глинисто-солевых суспензий, обработанных понизителями вязкости, например лигносульфонатами (ЛС), в зависимости от приложенного напряжения сдвига показал, что эти реагенты оказывают на дисперсии разжижающее влияние, причем это происходит в интервале их концентраций 2–4 % от массы твердой фазы. Эффективная вязкость глинисто-солевых дисперсий уменьшается на 1–2 порядка, достигая минимальных значений при концентрации ЛС, равной 4 %. Для разжижения (понижения вязкости) вязких структур предложено применять смесь ЛС и щелочного стока производства капролактама (ЩСПК). Определены основные физико-химические характеристики суспендированных туков (степень осветления, вязкость, текучесть, рН). Введение этих реагентов-понижителей вязкости в количестве 2–5 % способствует разжижению СЖКУ, увеличению их текучести до 98×98 мм, понижению вязкости до 1,25–2,5 Па · с при сохранении хорошей устойчивости. Выявлены различия в действии исследуемых разжижителей на СЖКУ с участием мочевины и сульфата аммония.

Для стабилизации фосфорно-солевых суспензий вместо дорогостоящих и дефицитных природных глин нами предложено применять наряду с глинисто-карбонатными шламами доступные для сельского хозяйства соединения кальция. Показано, что полученные суспензии как на основе базисного раствора 10 – 34 – 0, так и с участием фосфоритной муки, аммофоса, растворимых азотсодержащих солей, хлорида калия в присутствии CaO , $CaCO_3$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ обладают хорошими физико-химическими свойствами. Качество полученных суспендированных удобрений практически не уступает таковому при использовании бентонитовой глины (табл. 1).

Изучено влияние глинисто-солевых шламов (ГСШ) на кинетическую устойчивость бинарных и трехкомпонентных (НРК) фосфорно-

солевых дисперсий. Наряду с фосмукой в качестве базового компонента предложен аммофос, который одновременно является пептизатором ГСШ и стабилизатором СЖКУ. Для получения последних аммофос растворяли в концентрированных растворах карбамида (~40 %) при перемешивании и температуре $70^\circ C$, затем вводили определенное количество суспензии глинисто-солевых шламов 8–32 %-ной концентрации, фосфоритную муку, сульфат аммония, а после перемешивания суспензии в течение 20–30 мин и последующего охлаждения до $25\text{--}40^\circ C$ вводили хлорид калия (циклонную пыль). Использование циклонной пыли исключает осаждение частиц КС1 в СЖКУ. Кроме того, понижение температуры замедляет растворение хлорида калия и препятствует образованию неустойчивой формы кристаллов нитрата калия. Получены устойчивые, нераспадающиеся в течение длительного времени (недели и более) бинарные и трехкомпонентные составы СЖКУ марок 7,4 – 13,6 – 9,5; 9 – 17 – 0; 8,4 – 12,6 – 8,8; 10 – 10 – 7; 10 – 11 – 9; 12 – 13 – 11 ($N - P_2O_5 - K_2O$) и другие с суммой питательных веществ 26–30 % в бинарных и 23–35 % в трехкомпонентных НРК-удобрениях. Плотность удобрений в зависимости от их состава колеблется в пределах $1,31\text{--}1,61$ г/см³, вязкость – 0,97–4,4 Па · с. Содержание P_2O_5 в суспензиях за счет фосфоритной муки составляет 3,4–5,7 %, количество суспендирующего агента (ГСШ) – 0,7–4 %.

Использование глинистого шлама с мелом или известью способствует увеличению устойчивости получаемых суспензий при сохранении достаточно высокой текучести. Для определения текучести использовали методику, в основе которой лежит способность различных шламов растекаться под действием собственной массы. Ее определяли по текучестемеру МХТУ-ТМ-2 по расплыву вытекаемой суспензии из стандартного конуса. Чем шире расплыв, тем больше текучесть суспензии.

Для увеличения текучести различного рода суспендированных систем на практике в качестве реагентов-разжижителей применяются как неорганические, так и органические соединения. Из неорганических разжижителей наибольшее применение в промышленности нашли соли слабых и средних кислот, дающие ярко выраженную щелочную реакцию (Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, Na_2SiO_3 , $Na_2P_3O_{10}$). Нами в качестве неорганического разжижителя суспендированных удобрений использована кальцинированная сода.

Применение соды совместно с суспендирующими стабилизаторами (мел, известь, глинистые шламы) обеспечивает получение устойчивых и подвижных суспензий, кроме того, способствует повышению рН СЖКУ, что играет весьма важную роль при их использовании.

Таблица 1

Влияние различных реагентов-стабилизаторов на физико-химические свойства СЖКУ на основе фосфоритной муки Полпинского месторождения, аммофоса и растворимых удобрений (1–3 – марка 1 – 1,1 – 1; 4–10 – марка 1 – 0,6 – 0,9)

№ п/п	Солевой состав, %				Сумма пит. в-в	Стабилизирующий агент, %		Вязкость, Па · с		Плотность, г/см ³	рН	Устойчивость	
	Карбамид	Аммофос	Фосмука	КС1		СаСО ₃	Глинистый шлам	max	min			Сутки	% осветления
1	20,0	17,4	21,8	17,5	35,7	1,7	–	86,02	0,23	1,51	4,5	1	0
2	18,6	16,2	20,2	16,2	33,1	0,8	–	22,7	0,4	1,48	4,2	1	2
3	17,4	15,1	18,9	15,1	30,5	0,75	–	14,0	0,25	1,45	4,2	1	4
4	29,3	11,7	17,4	21,3	38,0	0,5	1,0	26,7	0,64	1,49	4,3	2	0
5	27,3	8,3	23,1	19,8	35,0	–	1,8	17,1	0,31	1,47	4,7	1	0
6	26,2	8,0	22,1	19,0	33,7	1,8	–	22,6	0,1	1,48	5,3	–	–
7	27,2	8,3	23,0	23,0	34,9	1,8	–	99,6	1,7	1,50	4,7	2	0
8	24,7	7,5	20,9	20,9	31,7	1,6	–	23,9	0,2	1,51	4,5	2	2
9	25,8	7,8	21,8	21,8	33,3	–	–	21,4	0,27	1,46	5,2	1	0
10	26,2	8,0	22,1	22,1	33,6	1,8	–	80,0	0,67	1,49	4,6	2	0

Например, использование мела (1 %) в сочетании с содой (1 %) способствует увеличению текучести суспензии с 91 до 95 мм, увеличивает рН с 4,2 до 5,0, а также повышает устойчивость суспензии по сравнению с использованием одного мела. Аналогичная картина наблюдается при использовании глинистого шлама совместно с содой.

Показано, что использование в качестве суспендирующего агента глинисто-солевого шлама добавок Na-КМЦ (натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы) оказывает дополнительное стабилизирующее действие на СЖКУ. Существенно повышается устойчивость системы. В течение 7 сут и более суспензии практически не расслаиваются, доля осветленного слоя практически нулевая. Хорошие результаты достигнуты при использовании небольших добавок Na-КМЦ (0,1–0,5 %) в сочетании с содой. В этом случае текучесть суспензий повышается до 95 мм при меньшей вязкости и сохранении той же устойчивости.

Для разжижения высокопрочных структур из большого числа разжижителей сырьевых шламов или понизителей вязкости глинистых буровых растворов предложено применять лигносульфонаты (ЛС) и щелочной сток производства капролактама (ЩСПК), а также другие побочные продукты производств некоторых промышленных предприятий Республики Беларусь.

Для исследований были приготовлены исходные СЖКУ на основе тонкоизмельченного по классу –0,1 мм желвакового материала фосфори-

тов Мстиславльского месторождения, аммофоса, сульфата аммония и хлорида калия. Содержание питательных элементов составило (N – P₂O₅ – K₂O) 10,3 – 7,4 – 12,6 % по твердому. В качестве стабилизирующих агентов использовалась бентонитовая глина натриевой и кальциевой формы, причем последняя стабилизировалась содой. Определены основные физико-химические характеристики суспендированных туков (степень осветления, вязкость, текучесть, рН). Результаты исследований представлены в табл. 2.

Приведенные данные подтверждают, что без стабилизирующих реагентов образуются неустойчивые слабоструктурированные суспензионные системы, степень осветления которых уже в течение 2–4 сут составляет 25 % и более. Такие дисперсии, естественно, имеют меньшую вязкость и большую текучесть (105×110 мм). Введение стабилизирующих агентов значительно повышает однородность и устойчивость СЖКУ. Доля осветленного слоя в зависимости от содержания жидкой фазы и реагента-стабилизатора в течение 4 сут колеблется от 4 до 11 %, текучесть в среднем 78×79 мм, вязкость 7,9–31,6 Па · с, рН – 4,5.

Необходимо отметить, что содержание жидкой фазы в СЖКУ должно быть не менее 31–32 %. При повышении количества жидкости в дисперсиях наблюдается большее их расслоение, осветление увеличивается почти в 2 раза. При уменьшении количества жидкости получают пастообразные вязкие смеси, практически не растекающиеся из текучестемера.

**Влияние лигносульфонатов на физико-химические свойства СЖКУ
(N – P₂O₅ – K₂O = 10,3 – 7,4 – 12,6) на основе тонкодисперсных (–0,1 мм) фосфоритовых
желваков Мстиславльского месторождения, аммофоса, сульфата аммония, хлорида калия
(содержание P₂O₅: из фосфоритов – 3,77 %; из аммофоса – 3,64 %)**

Содержание, %			Осветление, % (через 4 сут)	Текучесть, мм	η_{\max} , Па · с	рН
Глина	ЛС	H ₂ O				
Кальциевая форма бентонитовой глины						
3	–	35,6	11,0	82×82	13,2	4,5
6	–	41,4	11,0	80×79	14,4	4,6
3	–	31,3	6,5	74×74	4,9	4,5
3	2,5	31,9	14,0	93×95	8,25	4,6
–	5,0	32,5	14,0	98×98	1,25	4,3
3	7,5	33,0	7,5	92×94	2,5	4,5
3	10,0	33,5	10,0	86×86	4,5	4,5
6	10,0	39,0	4,0	87×87	3,8	4,5
Натриевая форма бентонитовой глины						
3,5	–	32,0	6,0	76×77	31,6	4,4
1,7	–	32,0	4,0	78×79	8,0	4,6
1,7	2,0	32,0	6,0	86×87	7,6	4,6
1,7	4,0	32,0	9,4	90×91	7,0	4,3
1,7	7,0	32,0	3,0	84×85	14,8	4,5
1,7	10,0	32,0	4,0	77×78	18,6	4,5
–	–	32,0	25,0	105×110	3,4	4,4
1,7	4,0	32,0	10,0	94×95	4,0	4,4

Введение лигносульфонатов в количестве 2–5 % по твердому способствует разжижению СЖКУ, понижению их вязкости до 1,25–2,5 Па · с, увеличению текучести до 98×98 мм при сохранении хорошей устойчивости. При дальнейшем повышении концентрации ЛС текучесть несколько понижается, а вязкость повышается, что согласуется с данными по влиянию ЛС на реологические свойства глинисто-солевых дисперсий и связано с усилением структурообразования в системе с повышением содержания лигносульфонатов.

В случае применения ЩСПК в количестве 0,3–0,6 % оказалось, что при очень небольших концентрациях (0,3–0,6 %) он оказывает стабилизирующее действие на систему, вследствие чего повышается устойчивость суспензии (1,2–1,4 % осветления вместо 25 % без него), уменьшается текучесть, повышается вязкость, затем при повышении его концентрации наблюдается постепенное уменьшение вязкости суспензий и, как следствие, повышение текучести. При использовании бинарных составов предложенных разжижителей СЖКУ на основе ЩСПК и ЛС при любых их концентрациях повышается текучесть суспензий, снижается их вязкость при некоторой потере устойчивости.

Установлено, что предложенные суспендированные удобрения, содержащие 30,3 %

полезных компонентов, обладают прочной структурой, которая повышается с увеличением в ней стабилизатора – бентонитовой глины любой формы. Так, если при содержании в системе кальциевой глины в количестве 3 % величины P_{K1} и P_{K2} , равны 47 и 100 Па, а вязкость η_{\max} и η_{\min} соответственно 13,2 и 0,3 Па · с, то при введении уже 6 % указанной глины P_{K1} и P_{K2} повышаются до 71 и 226 Па, а вязкость η_{\max} и η_{\min} до 14,4 и 0,5 Па · с соответственно. С повышением концентрации водной фазы в суспензиях естественно понижается их устойчивость и прочность структуры в целом, о чем свидетельствует уменьшение величин P_{K2} и η_{\max} со 150 до 100 Па и с 14,9 до 13,2 Па · с при повышении содержания воды с 15 до 20 %.

Одной из важнейших характеристик структурно-реологических свойств суспендированных систем является их вязкость. На рисунке представлены зависимости эффективной вязкости суспендированных удобрений от напряжения сдвига в присутствии испытанных нами разжижителей различных концентраций. Приведенные кривые $\eta = f(\tau_r)$ свидетельствуют о том, что данные дисперсии относятся к неньютоновским, вязкость которых уменьшается с ростом действующего напряжения сдвига. Из полученных данных видно, что под влиянием

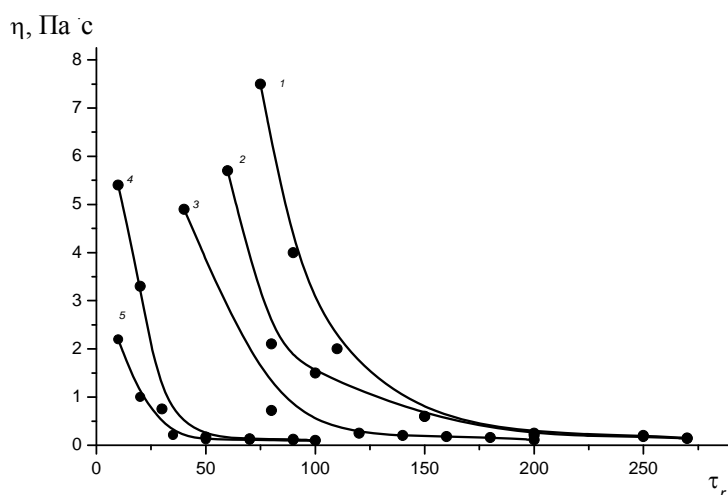


Рисунок. Зависимость эффективной вязкости η_{\max} (Па · с) от напряжения сдвига τ_r (Па) для СЖКУ в присутствии стабилизаторов: Na-форма (1) и Ca-форма (2–5) бентонитовой глины при содержании реагентов, мас. %: 1 – 10 % ЛС (Na-форма); 2 – без разжижителя; 3 – 1 % ЩСПК; 4 – 10 % ЛС (Ca-форма); 5 – 2,5 % ЛС

лигносульфонатов при всех изученных их концентрациях наблюдается уменьшение как начальной, так и конечной вязкости суспензий по сравнению с системами без них.

В случае использования в качестве разжижителя ЩСПК при всех исследуемых концентрациях данные суспензии имели значительно большую вязкость, чем без него. Это еще раз подтверждает сделанные нами выше выводы, что этот реагент стабилизирует систему. Зато в присутствии смесей лигносульфонатов и ЩСПК как начальная, так и конечная вязкости для изучаемых суспензий значительно меньше, чем без них.

Величина конечной вязкости, т. е. вязкости наиболее разрушенных структур η_{\min} , является очень важной характеристикой суспендированных систем, показывающей, какую степень разжижения можно ожидать при разрушении их структуры.

Нами изучено также изменение деформационных свойств глинисто-фосфоритовых солевых дисперсий как в прямом (при увеличении напряжения сдвига), так и в обратном (при его уменьшении) направлениях, что важно для определения тиксотропности изучаемых систем.

Полученные кривые образуют своеобразные петли гистерезиса, по характеру изменения которых можно судить о типах сформировавшихся структурных связей. Из представленных кривых можно сделать вывод, что все полученные системы проявляют свойства

тиксотропности, т. е. после снятия напряжения они восстанавливают свои первоначальные характеристики, что очень важно с точки зрения сохранения устойчивости суспендированных удобрений. Установлена корреляция реологических характеристик суспензий с другими физико-химическими характеристиками.

Производство суспендированных комплексных удобрений на основе активированной фосфоритной муки может быть организовано как на предприятиях по получению минеральных удобрений (ГХЗ, ПО «Беларуськалий»), так и непосредственно у сельхозпроизводителей.

Литература

1. Фосфорная мука. Пути повышения качества: обзор. информ. – М.: НИИТЭХИМ, 1986.
2. Получение суспендированных удобрений, включающих фосфоритную муку / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Доклады НАН Беларуси. – 2007. – № 1. – С. 53–58.
3. Бриедис, П. Х. Суспензии – перспективный вид удобрений / П. Х. Бриедис, А. Я. Бирчелис // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1987. – № 4. – С. 416–419.
4. Кочетков, В. Н. Производство и применение жидких комплексных удобрений / В. Н. Кочетков. – М.: Агропромиздат, 1986. – 296 с.
5. Постников, А. В. Суспендированные удобрения – новая форма ЖКУ / А. В. Постников, Л. М. Ефремова // Химия в сельском хозяйстве. – 1992. – № 3. – С. 28–32.

Ф. Ф. Можейко, член-кор. НАН Беларуси; Т. Н. Поткина, канд. хим. наук;
И. И. Гончарик, канд. техн. наук (ИОНХ НАН Беларуси)

ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ГРАНУЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ С ФОСФОРИТНОЙ МУКОЙ

The influence of initial charge humidity on the process of complex fertilizers granulation is studied. It is shown that the optimum content of liquid phase depends on the composition of fertilizers. With an increase solubility of mineral components, especially in the presence of urea, is reduced the humidity, necessary for agglomeration NPK-fertilizers. It is shown that introduction into the process of the agglomeration of the connecting additives (lignosulfonates, liquid glass, urea-formaldehyde resin) contributes to an improvement in the physicomechanical properties of the granulated complex fertilizers – the static strength of agglomerates is increases, the hygroscopicity of the obtained product is reduced.

Новыми формами комплексных удобрений являются NPK-удобрения на основе фосфоритной муки, предварительно механохимически активированной в присутствии физиологически кислых добавок (сульфата аммония, хлорида калия и других водорастворимых удобрений). Нами показано [1, 2], что механохимическая активация фосфоритной муки Полпинского, Мстиславльского, Егорьевского месторождений значительно повышает усвояемость P_2O_5 и ее агрохимическую эффективность. Присутствие как водорастворимых форм P_2O_5 (моноаммонийфосфат в аммофосе), так и водонерастворимых (фосмука) в составе гранулированных или агломерированных комплексных удобрений, содержащих в качестве одного из компонентов сульфат аммония или нитрат аммония, хлорид калия позволяет значительно повысить агрохимическую эффективность удобрения. Это вызвано тем, что в течение вегетационного периода растения испытывают разную потребность в отдельных питательных веществах и поэтому на отдельных этапах развития по-разному поглощают входящие в состав удобрений элементы. Например, при внесении в почву в составе комплексного удобрения сульфата аммония растения в основном поглощают ионы аммония, а анионы серной кислоты (SO_4^{2-}), соединяясь с водородом почвенного раствора, образуют серную кислоту, которая оказывает растворяющее действие на фосфоритную муку.

Показано [3], что введение 10–20 % P_2O_5 в виде фосфоритной муки на стадии гранулирования не снижает агрохимической эффективности нитроаммофоса, нитроаммофоски и сложно-смешанных удобрений на основе суперфосфата, нитрата аммония и хлорида калия. В свое время была выпущена промышленная партия такого удобрения состава 11 – 11 – 11 с введением 20 % по P_2O_5 фосфоритной муки Полпинского месторождения. Опытные партии подобных удобрений на основе фосфата аммония, аммиачной селитры, хлорида калия и фосмуки Чилисайского месторождения (с фосмукой вводилось 12 % P_2O_5 от общего количества) имели состав 15,5 – 15,5 – 15,5.

Для устранения потерь фосфоритной муки вследствие ее высокой пылимости и улучшения агрохимической эффективности проводились работы по получению мелкогранулированной непылящей фосфоритной муки [4]. Предложено два варианта производства непылящей фосфоритной муки: смешение фосмуки с торфом и хлоридом калия и получение гранулированных NPK-удобрений из смеси фосфоритной муки тонкого помола, хлорида калия и аммиачной селитры в тарельчатых или барабанных грануляторах в виде агломератов с широким диапазоном частиц $-4...+0,7$ мм и суммой питательных веществ 24 и 33 %. На Подмосковном горно-химическом заводе была построена опытно-промышленная установка по выпуску гранулированных NPK-удобрений на основе фосмуки. Однако промышленное внедрение в производство непылящей гранулированной фосфоритной муки не было осуществлено.

Как известно, усвояемая форма P_2O_5 всех фосфорных удобрений включает водо-, цитратно-, и лимонно-растворимую форму фосфора. Различные сельскохозяйственные культуры в определенный вегетационный период требуют разного соотношения перечисленных форм P_2O_5 во вносимом удобрении. Механохимическая активация фосфоритной муки в присутствии физиологически кислых добавок в шаровой мельнице даже в течение 120 мин активации приводит лишь к незначительному росту цитратно-растворимой формы фосфора. Поэтому наиболее приемлемым с технико-экономической и агрохимической точки зрения является введение в исходную активирующую смесь требуемого количества фосфорного удобрения, уже имеющего водо- и цитратно-растворимый фосфор, например, аммофос или двойной суперфосфат.

Для исследований применяли метод прессования увлажненных NPK-удобрений в пресс-формах диаметром 35 мм и высотой 50 мм. Кассету с цилиндрами затем помещали в термостат и выдерживали в течение нескольких часов при определенной статической нагрузке 6 кг и температуре 60°C. Затем брикеты высу-

шивали в сушильном шкафу при температуре 90–108°C в зависимости от состава удобрений. После сушки брикетов определяли их механическую прочность на разрушение, дробили, определяли выход фракции и статическую прочность агломератов верхнего предела фракций –5...+2 мм.

Нами изучено влияние влажности исходной шихты состава $N - P_2O_5 - K_2O = 5 - 16 - 30$, состоящей из сульфата аммония, аммофоса, хлорида калия, с 20 %-ной заменой P_2O_5 активированной брянской фосфоритной мукой на физико-механические свойства НРК-удобрений. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость физико-механических свойств, выхода и гранулометрического состава готового продукта состава $N - P - K = 5 - 16 - 30$ (на основе сульфата аммония, аммофоса с заменой 20 % P_2O_5 брянской фосмукой, хлорида калия) от исходной влажности агломерируемой шихты и добавок связующих

Влажность шихты, %	Добавка, % сух.	$P_{\text{разр}}$, кг/см ²	Статич. прочность гранул –5...+2 мм, МПа	Выход фракций, мм, агломератов, %			Общий выход, %	Выход ретура (–63 мм), %
				–5...+2	–2...+1	–1...+0,63		
4	–	3	–	34,22	13,47	9,74	57,4	42,6
5	–	3	–	41,25	13,25	9,26	63,8	36,2
6	–	3	–	38,85	15,54	10,24	64,6	35,3
8	–	10	1,54	40,3	16,8	9,4	66,5	34,5
13	–	15	3,15	51,6	15,3	13,2	80,1	19,9
18	–	26	2,42	59,82	14,71	6,36	80,9	19,12
Лигносulfонаты (ЛС)								
4	1,0	4	–	38,72	13,82	10,06	62,6	37,4
6	1,0	10	–	38,65	15,91	10,7	65,3	34,7
8	2,0	12	3,12	47,80	13,78	8,56	70,2	29,8
8	6,0	22	2,32	54,58	11,93	6,79	73,3	26,7
13	0,5	20	3,08	51,13	15,57	7,9	74,6	22,4
13	1,0	34	3,12	49,04	20,67	9,1	78,8	21,2
13	2,0	28	3,36	54,5	17,4	8,7	80,6	19,4
13	4,0	40	2,67	33,99	21,75	13,76	69,5	30,5
13	6,0	33	3,07	49,6	15,6	9,6	74,8	25,2
13	8,0	28	2,91	46,05	15,71	8,58	70,3	29,7
18	2,0	28	3,59	61,80	13,80	6,48	82,1	17,9
18	6,0	34	4,21	62,9	14,62	6,67	84,2	15,8
18	8,0	28	3,31	52,74	17,14	9,33	79,2	20,8
Мочевиноформальдегидная смола (МФС)								
8	0,5	10	1,72	33,85	18,61	13,64	66,1	33,90
8	1,0	16	2,02	34,33	17,49	13,70	65,5	34,45
8	2,0	20	2,02	39,86	17,72	12,22	69,8	30,12
8	4,0	26	2,88	42,28	19,30	12,68	74,3	25,70
13	0,5	12	4,32	49,40	19,28	9,99	78,7	21,30
13	1,0	20	5,76	54,73	17,63	8,86	81,2	18,80
13	2,0	26	5,76	53,02	19,55	9,26	81,8	18,20
13	4,0	34	5,76	55,21	19,85	9,35	84,4	15,56
Полисиликат натрия (ЖС)								
8	0,25	18	2,88	44,14	14,61	9,88	68,6	31,4
8	0,5	18	2,88	36,21	15,61	12,27	64,1	35,9
8	1	8	2,88	34,41	17,70	–	64,0	36,0
8	2,0	10	2,88	36,68	16,29	10,74	63,7	36,3
13	0,5	18	11,53	46,65	18,73	10,03	75,4	24,6
13	1,0	16	11,53	50,0	17,90	11,52	79,4	20,6
13	2,0	14	11,53	44,73	14,58	10,35	69,7	30,3
13	4,0	12	11,53	43,34	14,79	10,54	68,7	31,3

Из представленных данных следует, что с увеличением влажности гранулируемой шихты повышается прочность сформированных брикетов, общий выход агломерированного продукта $-5...+0,63$ мм, статическая прочность гранул, достигая оптимальных значений при влажности шихты 13 %. При этой влажности разрушающее усилие брикетов составляет 20–26 кГс/см², выход агломератов 81,8 % при прочности верхнего предела гранул $-5...+2$ мм около 3,15 МПа, тогда как при 8 %-ном содержании жидкой фазы разрушающее усилие брикетов составляет только 10 кГс/см², прочность агломератов 1,54 МПа и их общий выход – 66,5 %. При влажности шихты 3–6 % частицы не смачиваются полностью жидкостью и имеют очень слабую пластичность.

При использовании карбамида в качестве азотсодержащего компонента в силу его способности вступать в химические реакции с компонентами смеси с образованием более гигроскопичных соединений оптимальная влажность агломерируемой шихты уменьшается и составляет 6–8 %. Это показано на примере удобрений состава 10 – 19 – 25 и 16 – 16 – 16. При этом не только уменьшается влажность шихты для агломерирования, но и улучшаются физико-механические свойства агломератов (табл. 2).

Оптимальное содержание жидкой фазы изменяется в зависимости от фракционного состава исходных компонентов. С этой целью механохимическая активация фосмуки проводилась при интенсивном перемешивании в течение 5 мин всей шихты со всеми составляющими компонентами до очень тонкого помола. С уменьшением тонины помола, как известно,

уменьшается пористость исходного материала, а отсюда и количество жидкости для заполнения пор. Показано [5], что с увеличением поверхности частиц агломерированной шихты на 100 см²/г оптимальная влажность при окатывании уменьшается на 1,45 %. С увеличением растворимости минеральных компонентов, особенно в присутствии мочевины, уменьшается влажность, необходимая для агломерирования.

С целью повышения связующего действия растворимых солей дополнительно были использованы добавки лигносульфонатов (ЛС), которые оказывают высокое связующее действие при гранулировании удобрений с участием фосфоритной муки, особенно в присутствии солей сульфата аммония и мочевины. Молекулы лигносульфонатов содержат сульфогруппы, гидроксильные, альдегидные и фенольные группы, вследствие чего ЛС способны вступать в реакции полимеризационно-конденсационного типа. Сульфат аммония и мочевина ускоряют, как известно [6], эти реакции за счет взаимодействия с функциональными группами лигносульфонатов.

Введение в шихту состава 5 – 16 – 30 (сульфат аммония, аммофос, фосмука, хлорид калия) связующего на основе лигносульфонатов в количестве 0,5–8 % (преимущественно 0,5–2,0 %) способствует большей пластичности порошкообразной смеси и улучшению физико-химических свойств полученных агломератов (табл. 1). Лучшие результаты достигаются при влажности шихты 8–13 %, тогда как в отсутствие ЛС оптимальная влажность 13–18 % (преимущественно 13 %). При этом в зависимости от влажности шихты изменяется расход ЛС: при 8 %-ном содержании

Таблица 2

Влияние исходной влажности шихты, природы и концентрации связующих добавок на гигроскопическую точку и коэффициент влагопоглощения NPK-удобрения марки 5 – 16 – 30

Исходная влажность агломерированной шихты, %	Добавки связующего, % по сух.		Гигроскопическая точка, %	K, ммоль/г·м ³
	ЛС	МФС		
6	–	–	46,0	5,8
8	–	–	47,5	5,0
13	–	–	51,6	5,2
18	–	–	52,0	4,2
6	1	–	47,2	5,2
6	2	–	47,5	5,3
13	1	–	62,0	3,2
13	2	–	65,0	3,0
8	–	1	48,0	5,0
8	–	2	50,0	4,1
8	–	4	53,0	3,8
13	–	1	53,0	4,2
13	–	2	57,0	4,0

влаги – до 6 % (по сух.) ЛС, при 13 % – 0,5–2 % ЛС. Прочность полученных агломератов составляет 3,36 МПа, суммарный их выход (фр. –5...+0,63) – 80,6 %. Следовательно, введение лигносульфонатов будет способствовать окатыванию частиц при меньшей влажности системы.

В настоящее время широкое применение в качестве связующего в различных отраслях народного хозяйства находят водные растворы полисиликата натрия (жидкое стекло). Это обусловлено способностью жидкого стекла переходить из золя через стадии полимеризации и агрегации в конденсированное состояние с образованием гелей, которые связывают частицы дисперсных систем.

В связи с этим представлялось интересным использовать растворы жидкого стекла (ЖС) в качестве связующего при получении НРК-удобрений с участием фосфоритной муки. Как следует из приведенных в табл. 1 данных, обработка шихты раствором полисиликата натрия в количестве 0,5–4 % улучшает физико-механические свойства агломератов. Так, прочность гранул агломератов крупностью –5...+2 мм возрастает в 1,9–3,7 раза в зависимости от исходной влажности, общий выход агломератов –5...+0,63 мм достигает 75–81 %. Прочность брикетов на раздавливание составляет 14–18 МПа. При этом добавки жидкого стекла уменьшают влагопоглощение и степень растворения агломератов.

К числу эффективных полимеризационных пленкообразователей, рекомендованных для получения медленнодействующих удобрений, относятся мочевиноформальдегидные смолы (МФС). Лабораторные исследования гранулированных калийных удобрений с использованием в качестве связующих добавок МФС выявили, однако, их существенный недостаток – эффективность их действия полностью достигается только после длительного (более 30 мин) высушивания удобрения при повышенной температуре (120–140°C). Только при таком режиме сушки смола полностью переходит в отвержденное состояние с образованием на поверхности гранул стекловидных оболочек, которые препятствуют слипанию частиц удобрения, повышают их сыпучесть и уменьшают скорость вымывания из почвы.

Ранее показано [6], что предварительное смещение МФС с кислыми отвердителями – серноокислыми и хлористыми солями меди, цинка, кобальта, магния в два раза снижает время сушки удобрений, необходимое для отверждения смол, а также улучшает свойства образующихся полимерных оболочек, повышая водонепроницаемость и сплошность покрытия. Это приводит к снижению растворимости полученных гранулированных удобрений. Минимальная степень выщелачивания водой калия из гранул, обработанных МФС, составляет

29,0–30,1 %. Соответствующая величина для гранул, обработанных смесью смолы с отвердителем, снижается до 20,3–25,0 %.

Проведенные исследования с использованием МФС в качестве связующего при получении НРК-удобрений марки 5 – 16 – 30 на основе сульфата аммония, аммофоса, хлорида калия с 20 %-ной заменой P₂O₅ фосфоритной мукой показали (табл. 1), что введение МФС способствует улучшению физико-механических свойств удобрений, причем более высокие результаты достигаются при расходе МФС 0,5–4,0 % и исходной влажности агломерированной шихты 13 %. При этих расходах разрушающее усилие брикетов составляет 12–26 кГс/см², статическая прочность верхнего предела гранул и общий выход готового продукта достигают 5,76 МПа и 81,8 % соответственно против 3,15 МПа и 80 % без добавок МФС.

Одной из основных характеристик минеральных удобрений является гигроскопичность, оказывающая существенное влияние на изменение их физико-химических свойств при хранении, транспортировке и внесении в почву. Гигроскопичность исследуемых продуктов зависит от двух факторов: значения гигроскопической точки вещества (h_a) и коэффициента скорости поглощения (k_p). Эти два параметра и являются основными для характеристики водорастворимого вещества в отношении степени гигроскопичности.

Величина гигроскопической точки показывает, при какой относительной влажности воздуха вещество будет поглощать влагу или подсыхать. Экспериментальные определения гигроскопических точек проводили по методике, сущность которой состоит в нахождении скорости поглощения влаги (Q) исследуемыми веществами при известной относительной влажности воздуха (h) и построении графиков $Q = f(h)$.

Для исследований использовали верхний предел крупности агломератов, а именно фракцию –5...+2 мм марок удобрений 5 – 16 – 30 и 10 – 19 – 25. Навеска продукта массой 1 г тонким слоем насыпалась в бюксы и взвешивалась на аналитических весах. Образцы помещались затем над серной кислотой, концентрация которой выбиралась с таким расчетом, чтобы создать относительную влажность воздуха 77,7, 82,7, 87,7 и 94,3 %, и выдерживались в течение 3 ч в термостате при комнатной температуре (~ 20°C). Привес влаги на 100 см² за 3 ч поглощения высчитывается по формуле

$$Q = \frac{240 \cdot a \cdot 100}{b \cdot 7,075} = \frac{3400 \cdot a}{b},$$

где a – привес влаги в бюксах, г; b – время поглощения влаги, ч; 7,075 – площадь бюкса стандартного размера, см².

Зависимость скорости поглощения от относительной влажности воздуха выражается прямой

линией, точка пересечения которой с осью абсцисс соответствует гигроскопической точке (h_a) продукта, а с осью ординат – скорости поглощения сорбционной влаги продуктом при 100 %-ной относительной влажности воздуха. Величины гигроскопических точек для ряда образцов НРК-удобрения 5 – 16 – 30 представлены в табл. 2.

Из полученных данных видно, что значения гигроскопичности НРК-удобрений зависят как от состава продукта, так и от природы и концентрации связующей добавки.

Так как агломерирование порошкообразной смеси НРК-удобрения возможно только в присутствии жидкой фазы, то необходимо было изучить влияние исходной влажности шихты на величину гигроскопической точки. Из представленных данных видно, что с увеличением влажности исходной шихты гигроскопическая точка высушенных агломератов значительно повышается. Так, если при использовании для пластификации 6 % влаги она равна 46 %, то уже при введении в шихту 13 % воды гигроскопическая точка повышается до 51,6 %, а при 18 %-ной влажности – до 52 %, что согласуется с данными по статической прочности агломератов и выходу агломерированного продукта.

При введении в процесс агломерирования связующих добавок наблюдается уменьшение гигроскопичности получаемого готового продукта. В этом случае гигроскопическая точка в присутствии 1–2 % ЛС повышается до 62 и 65 % соответственно против 51,6 % без добавок. Аналогичные результаты получены при использовании в качестве связующего мочевино-формальдегидной смолы (МФС). В ее присутствии также происходит повышение гигроскопических точек по сравнению с исходными образцами. При этом наибольшие значения гигроскопических точек (53,0 и 57,0 % соответственно) получены при 13 %-ной влажности исходной шихты и концентрации МФС 1–2 %.

Коэффициент скорости поглощения веществом влаги определяли по формуле

$$K_i = \frac{Q}{100 - h_a},$$

где Q – скорость поглощения влаги веществом при 100 %-ной влажности воздуха (определяется графически из графика $Q = f(h_a)$); h_a – гигроскопическая точка удобрения.

Полученные данные представлены в табл. 2, из которой видно, что введение в процесс агломерирования связующих добавок приводит к уменьшению коэффициента поглощения влаги в 1,5–2 раза.

Таким образом, показано, что введение связующих в процесс гранулирования НРК-удобрений способствует уменьшению их гигроскопичности. Представленные данные по гигроскопичности находятся в полном соответствии с результатами, полученными по изучению их действия на физико-механические свойства образуемых агломерированных удобрений.

Литература

1. Получение высококачественных фосфатных концентратов из фосфоритов Мстиславльского месторождения / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Тр. конф., посвященной 100-летию со дня рождения академика Н. Ф. Ермоленко. – Минск, 2000. – С. 59–67.
2. Бескислотные технологии получения комплексных удобрений на основе активированной фосфоритной муки / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Перспективы развития производства минеральных удобрений в Республике Беларусь. – Минск, 2006. – С. 84–92.
3. Янишевский, Ф. В. Агрохимическая эффективность комплексных удобрений с фосфоритной мукой / Ф. В. Янишевский, И. А. Малюнова, Л. И. Сенницкая // Агрохимия. – 1985. – № 1. – С. 32–37.
4. Ратобильская, Л. Д. Обогащение фосфоритовых руд / Л. Д. Ратобильская, Н. Н. Бойко, А. О. Кожевников. – М.: Недра, 1979. – 260 с.
5. Классен, П. В. Основные процессы технологии минеральных удобрений / П. В. Классен, И. Г. Гришаев. – М.: Химия, 1990. – 295 с.
6. Можейко, Ф. Ф. Регулирование коллоидно-химических свойств глинисто-солевых дисперсий: дис. ... д-ра хим. наук / Ф. Ф. Можейко. – Киев, 1988. – 462 с.

Л. С. Ещенко, профессор; Л. Ю. Малицкая, науч. сотрудник;
 Е. В. Коробко, д-р техн. наук, зав. лаб. реофизики и макрокинетики (ИТМО НАН Беларуси);
 Н. А. Бедик, науч. сотрудник (ИТМО НАН Беларуси)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И ПРОДУКТОВ ДЕГИДРАТАЦИИ ГЕЛЕОБРАЗНОГО ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПСЕВДОБЕМИТНОЙ СТРУКТУРЫ

The estimation of a role of various types of water in fillers based on a hydrated aluminium oxides, differing by chemical and phase structure, in ER-effect display is given. Process of removing of the free, physicochemical, chemically connected water from hydrated aluminium oxide is studied. It is shown, that interlayer water localized in interlayer space of a bemith lattice begins to chip off at 140–150°C and stops to chip off at 310–350°C. Dehydration of AlOOH with formation $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ occurs between 200°C and 380°C.

It is established, that ERL with hydrated aluminium oxide in form of pseudo-bemith as filler activated by H_2O -molecules displays ER-effect. It is established, that the maximum gain of ERL effective viscosity is caused by presence in filler's structure molecules of water.

Введение. В последние годы в различных отраслях промышленности широкое распространение получают ультрамикрорегетерогенные системы, в которых дисперсная фаза представлена твердыми частицами нанометровых размеров. Это связано с тем, что частицы размером менее 100 нм обладают рядом химических, механических, электрических, магнитных и других свойств, отличных от соответствующих свойств макрофаз [1].

Эксплуатационные свойства монодисперсных порошков, способных адсорбировать на поверхности ионы с высокой диэлектрической проницаемостью, находят применение в электрореологических жидкостях (ЭРЖ) [2].

Особое внимание привлекают оксиды и гидроксиды металлов, в частности гидроксид алюминия, представляющий собой высокодисперсную слабо упорядоченную форму бемита $\gamma\text{-AlOOH}$, состоящую из слоистых кристаллов, между которыми локализована сверхстехиометрическая вода, связанная прочными водородными мостиками в межслоевом пространстве решетки бемита [3]. Показано, что данный тип воды, входящей в состав гидратированного оксида алюминия, используемого как наполнитель ЭРЖ, существенно увеличивает реологическую активность композиции [4]. Относительно интервала температур, в котором происходит удаление межслоевой воды из структуры псевдобемита, имеются различные данные. Так, согласно [3], после продолжительного нагревания псевдобемита при 100°C сверхстехиометрическая вода в нем не обнаруживается. В то же время, авторы [5] отмечают, что удалению межслоевой воды соответствует интервал температур 170–260°C; согласно данным работы [6] – 150°C. Разногласия по поводу интервала температур, в котором происходит отщепление молекул H_2O , локализованных в межслоевом пространстве решетки бемита, связанных прочными водо-

родными мостиками, следует объяснить тем, что термообработка осуществлялась при различных условиях.

Исходя из вышеизложенного, в данной работе исследован процесс и продукты дегидратации геля псевдобемита с целью получения гидратированного оксида алюминия с заданным количеством H_2O .

Синтез гидрозоля бемита проводили в жидкой дисперсионной среде путем одновременного непрерывного смешения растворов сульфата алюминия и аммиака при поддержании рН системы 9,45–9,60 за счет регулирования расхода указанных растворов.

Свежеосажденный осадок в виде гидрогеля подвергали старению в автоклаве в течение 14–15 ч при температуре 100°C до отставания твердой фазы, которая затем подвергалась промывке, фильтрации и сушке.

Удаление H_2O осуществляли в изотермических условиях путем сушки образцов до равновесной влажности, постоянной массы и равномерного распределения на поверхности нагрева в интервале температур 40–160°C с использованием анализатора влажности МА 30, а также в политермическом режиме в интервале температур 200–800°C.

Определение природы процессов, протекающих при нагревании геля псевдобемита, проводили с помощью дифференциально-термического анализа на дериватографе Paulik-Erdey Q-1500 при атмосферном давлении на воздухе и скорости нагрева 10 град/мин.

Результаты эксперимента и их обсуждение. В качестве объекта исследования служили отмытые до отрицательной реакции на сульфат-ионы и подсушенные на воздухе образцы псевдобемита состава, % мас.: Al_2O_3 – 10,2; H_2O – 87,5; SO_4^{2-} – 2,3. Наличие в составе сульфат-ионов свидетельствует об образовании промежуточных основных сульфатов алюминия, несмотря на длительное старение свежеосажденного осадка при температуре 100°C.

На рис. 1, 2 представлены электронно-микроскопическая фотография исследуемого образца и схема распределения частиц по среднему размеру, из которых следует, что гидратированный оксид алюминия имеет полидисперсный состав, преобладающий диаметр частиц составляет 1,6–1,7 мкм. Истинная плотность образцов по воде находится в интервале 2,4–2,6 г/см³.

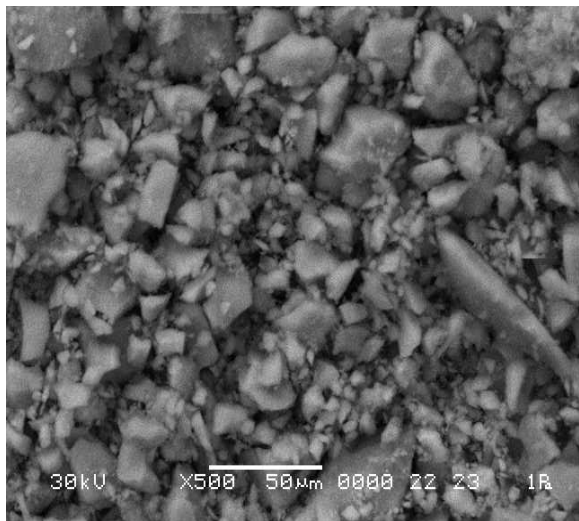


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография образца гидратированного оксида алюминия

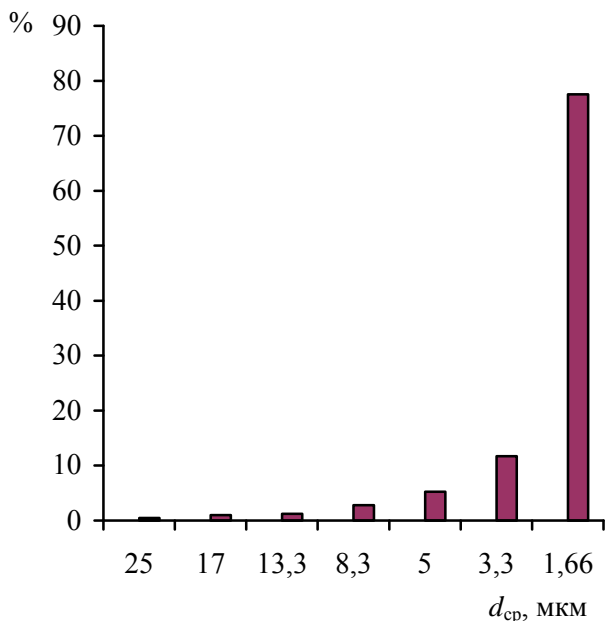


Рис. 2. Распределение частиц образцов по среднему размеру

Удельная поверхность гидратированного оксида алюминия, определенная по тепловой десорбции азота, составляет 240 м²/г.

Рентгенограмма образца характеризуется набором широких линий, относительное расположение которых соответствует положению на рентгенограмме наиболее интенсивных линий хорошо окристаллизованного бемита состава AlOOH. Исходя из состава бемита, в нем на

1 моль Al₂O₃ приходится 1 моль H₂O, однако гелеобразный псевдобемит содержит значительно больше воды, количество которой может достигать 1,3–1,8 моль H₂O на 1 моль Al₂O₃. Кроме химически связанной, физико-химической (сверхстехиометрической), в гелеобразном псевдобемите содержатся физико-механическая вода, находящаяся в порах, вода смачивания и свободная H₂O.

Из дериватограммы, представленной на рис. 3, следует, что на кривой нагревания имеется два эндоэффекта: глубокий в области 80–310°C и широкий в интервале температур 310–520°C, сопровождающиеся потерей массы образцом. Первый эффект соответствует удалению свободной, физико-механической и физико-химической воды, а второй – дегидратации AlOOH.

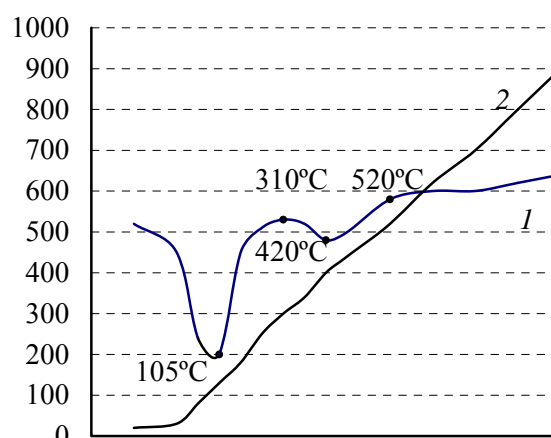


Рис. 3. Кривая ДТА (1) и ТГ (2) образца гидратированного оксида алюминия

Широкий температурный интервал первого эндоэффекта может свидетельствовать о том, что в нем отщепляются энергетически неравновесные молекулы воды.

Для установления температуры удаления межслоевой воды получены зависимости изменения массы образца при постоянных температурах в интервале 40–160°C, а также в политермическом режиме при 200–800°C. Экспериментальные данные представлены на рис. 4–6 в виде кривых сушки, скорости сушки и термообработки.

Полученные результаты свидетельствуют, что характер удаления влаги из гелеобразного псевдобемита определяется температурой сушки. При температурах 40–80°C на кривых сушки наблюдается стадия прогрева образца, несопровождающаяся потерей массы, а затем начинается медленное продолжительное удаление свободной влаги, удерживаемой в дисперсной системе. Повышение температуры до 100–160°C интенсифицирует процесс достижения равновесного влагосодержания, при этом потеря влаги возрастает на 2,5–3,5% (рис. 4).

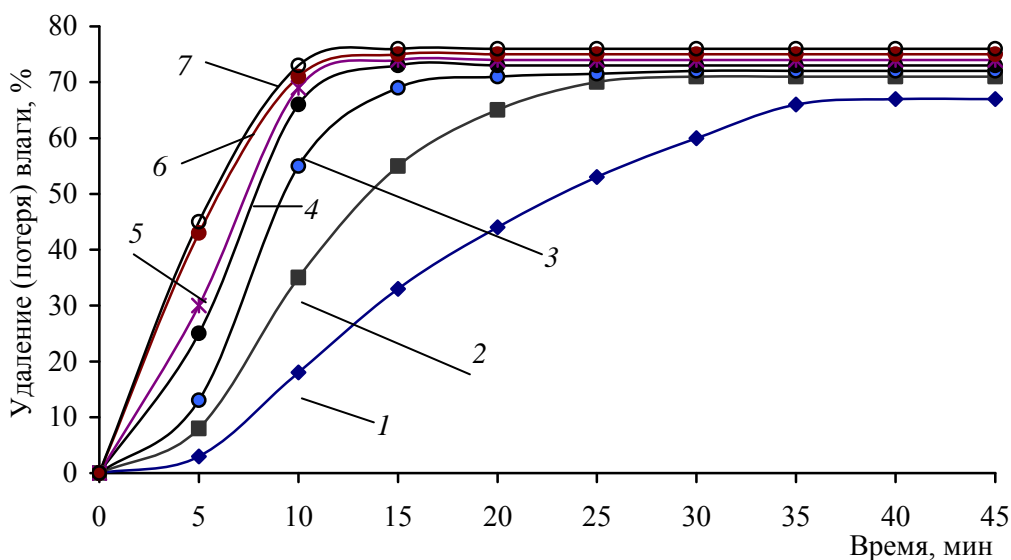


Рис. 4. Кривые сушки $\text{Al}(\text{OH})_3$ при различной температуре:
 1 – 40°C; 2 – 60°C; 3 – 80°C; 4 – 100°C; 5 – 120°C; 6 – 140°C; 7 – 160°C

Наибольшую информацию несут кривые скорости сушки (рис. 5), которые характеризуются наличием максимума, положение которого определяется температурой сушки образца. Можно отметить, что при увеличении температуры выше 100°C кривые скорости сушки имеют аналогичные характерные точки перехода из одного периода сушки в другой. Согласно работе [7], перегиб на кривых сушки указывает на изменение механизма перемещения влаги в образце. По всей вероятности, при данной температуре начинается удаление физико-химической воды, локализованной в межслоевом пространстве.

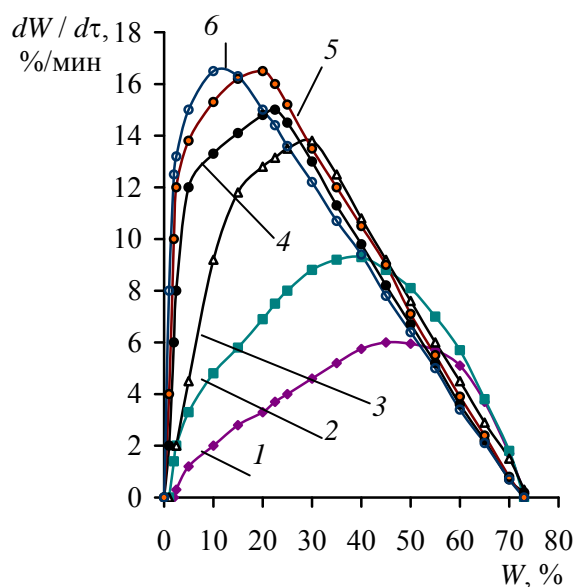


Рис. 5. Кривые скорости сушки гелеобразного псевдобемита при различной температуре:
 1 – 60°C; 2 – 80°C; 3 – 100°C; 4 – 120°C;
 5 – 140°C; 6 – 160°C

На рис. 6 представлены кривые потери массы образцами псевдобемита, предварительно высушенными до постоянной массы при температурах 120, 140 и 160°C. Полученные кривые практически идентичны и имеют ярко выраженную площадку, соответствующую температурному интервалу 330–500°C. После площадки начинается подъем кривой, что связано с отщеплением ОН-групп из структуры бемита и образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Интервалом температур, в котором удаляется межслоевая вода, как следует из рис. 6, является 200–380°C.

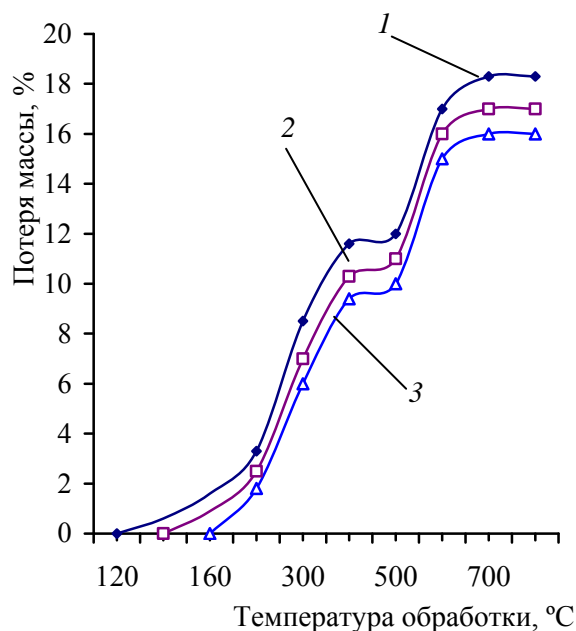


Рис. 6. Потеря массы образцами $\text{Al}(\text{OH})_3$ в зависимости от температуры термообработки:
 1 – 120°C; 2 – 140°C; 3 – 160°C

Более высокие значения температур, при которых отщепляется межслоевая, а также хи-

мически связанная вода, указанные на рис. 6, по сравнению с соответствующими температурами на дериватограмме, могут быть обусловлены различной системой измерения температуры при дериватографическом исследовании и термообработке в муфельной печи.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных, представленных на рис. 1–4, показывает, что основную массу воды, т. е. свободную, физико-механическую, можно удалить уже при 80°C. Вода, локализованная в межслоевом пространстве, начинает отщепляться при 140°C, однако даже при 160°C масса удаленной воды не превышает 10%.

Ранее [4] была показана роль воды различного типа в наполнителях на основе гидратированных оксидов алюминия, отличающихся химическим и фазовым составом, в проявлении электрореологического эффекта ЭРЖ. На основании полученных данных было сделано предположение, что максимальный прирост эффективной вязкости ЭРЖ обусловлен наличием в составе наполнителя молекул воды, связанных прочными водородными связями с его поверхностью.

В данной работе, исходя из результатов исследования процесса и продуктов дегидратации гелеобразного псевдобемита, установлены условия получения гидратированного оксида алюминия, содержащего воду в виде ОН-групп, координированных ионами алюминия, и локализованную в межслоевом пространстве решетки бемита.

Термообработкой гелеобразного псевдобемита при 150°C до постоянной массы были приготовлены образцы, содержащие 19,5% H₂O, что соответствует составу Al₂O₃ · 1,42H₂O, т. е. 1 моль соответствует химически связанной H₂O в виде ОН-групп, а 0,42 моля – сверхстехиометрической воде, локализованной в слоистой решетке бемита.

В ИТМО НАН Беларуси на основе образцов гидратированного оксида алюминия в форме псевдобемита были приготовлены электрореологические суспензии и определена их эффективная вязкость. Как показали исследования, эффективная вязкость таких суспензий увеличивается до 14 Па · с. Значения величины силы тока невелики и составляют от 0,05 до 1 мА. Результаты исследований свидетельствуют о сильной реологической реакции данного типа ЭРЖ на постоянное электрическое воздействие, причиной которой, по всей вероятности, является поверхностная электропроводность, обусловленная протонной проводимостью за счет диссоциации молекул воды в электрическом поле с образованием протонов и ОН-групп [8].

Относительно механизма поверхностной поляризации для коллоидных систем существуют различные мнения [9], что может быть

связано с различным типом исследуемых наполнителей, активированных водой. Можно полагать, что в случае использования гидратированного оксида алюминия как наполнителя ЭРЖ, в котором активатором является вода, связанная прочными водородными связями в межслоевом пространстве решетки бемита, имеет место механизм поляризации, связанный с тепловой протонной поляризацией.

Закключение. Изучен процесс удаления свободной, физико-механической, химически связанной воды из гидратированного оксида алюминия. Показано, что межслоевая вода, локализованная в межслоевом пространстве решетки бемита, начинает отщепляться при 140–150°C, а прекращает при 310–350°C. Дегидратация AlOOH с образованием γ-Al₂O₃ происходит в интервале температур 200–380°C.

Установлено, что ЭРЖ, содержащие гидратированный оксид алюминия в форме псевдобемита как наполнитель, активированный молекулами H₂O, проявляют ЭР-эффект.

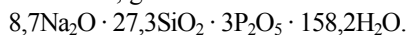
Литература

1. Шабанова, Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н. А. Шабанова. – М.: Академкнига, 2007. – 420 с.
2. Шульман, З. П. Электрореологические жидкости, состав и основные свойства / З. П. Шульман, Е. В. Коробко, М. Л. Левин. – Минск, 2001. – 75 с.
3. Линсен, Б. Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Б. Г. Линсен. – М.: Мир, 1973. – 196 с.
4. Исследование электрореологической чувствительности суспензий на основе гидратированных оксидов алюминия / Е. В. Коробко [и др.] // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69, № 2. – С. 201–205.
5. Чертов, В. М. Изменение текстуры активной окиси и гидроокиси алюминия гидротермальным методом / В. М. Чертов, В. И. Зеленцов // Доклады АН УССР. Сер. Б. – 1971. – № 5. – С. 441–446.
6. Захарченя, Р. И. Влияние температуры на фазовый состав и свойства продуктов гидролиза алкоксидов алюминия / Р. И. Захарченя, Т. Н. Василевская // Журнал прикладной химии. – 1992. – Т. 65, № 12. – С. 2707–2715.
7. Лыков, М. В. Сушка в химической промышленности / М. В. Лыков. – М.: Химия, 1970. – 432 с.
8. Электрореологический эффект / З. П. Шульман [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1972. – 176 с.
9. Коробко, Е. В. Физико-химические аспекты структурирования в электрореологических жидкостях. Гетерогенные электрореологические композиции / Е. В. Коробко, М. Л. Левин. – Минск: ИТМО НАНБ, 2007. – 61 с.

Л. С. Ещенко, профессор; Г. М. Жук, мл. науч. сотрудник; А. И. Сумич, студент

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И ПРОДУКТОВ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖИДКОЕ СТЕКЛО – ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

Influence of phosphoric acid concentration, molar relation P_2O_5 / Na_2O on sol-gel the transformations proceeding in binary system of liquid glass solution – H_3PO_4 solution are determined. Conditions at which there is a hardening system and formation of products in the form of a volumetric friable powder are certain, gross-structure which can be presented the following formula:

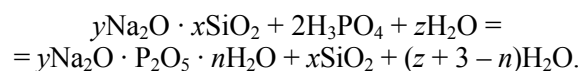


It is shown, that the soluble part of products gel formation includes hydrophosphate $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ and average phosphate of sodium $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$ and insoluble $SiO_2 \cdot nH_2O$. In isothermal conditions process of drying of products gel formation is investigated and the temperature interval in which the basic quantity of water leaves is established. The estimation of ability of the received products of hardening silicaphosphates is made to delete ions of metals (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Sr^{2+}) from water solutions in relation to known softeners of water, such as phosphates of sodium.

Введение. Согласно литературным данным [1–3], синтез многокомпонентных силикатных и гибридных органо-неорганических золь-гель систем осуществляется на основе ряда гидролизующихся соединений (прекурсоров): алкоксисоединений (прежде всего тетраэтоксисилана), фосфорной кислоты, щелочных водорастворимых силикатов. Особенностью используемых золь-гель методов является то, что реакция гидролитической поликонденсации прекурсоров протекает в присутствии неорганических допантов (соли, кислоты), а также низко- и высокомолекулярных органических модификаторов (полиолы, полиионены, эпоксидные соединения и др.), которые придают заданные физико-химические и технически ценные свойства формируемому материалу. При этом, как правило, допанты и модификаторы являются темплатными агентами, способствующими формированию силикатных или гибридных нанокмполитов со специфической структурой. Наиболее важное значение для технологии получения дисперсных систем имеют процессы конденсации в жидкой среде, основанные на образовании дисперсной фазы при химическом взаимодействии растворимых веществ. Необходимым условием получения лиозолей является малая растворимость дисперсной фазы.

Ранее [4] было показано, что в системе *жидкое стекло – соль алюминия – фосфорная кислота – вода* при заданных условиях образуются продукты гелеобразования в виде объемных рассыпчатых порошков, растворимой частью которых являются фосфаты и сульфаты натрия, а нерастворимой – преимущественно рентгеноаморфные гидратированные оксиды кремния и алюминия. Синтезированные продукты могут представить интерес в качестве наполнителей чистящих и моющих средств, так как содержат составляющие этих средств, в частности сульфаты и фосфаты натрия, кремнийсодержащие соединения.

Как компоненты моющих и чистящих средств могут быть использованы и продукты золь-гель превращений, протекающих при действии на растворы жидкого стекла фосфорной кислоты. В настоящее время жидкое стекло практически не используется в чистом виде, а для его модифицирования применяются реагенты самого широкого спектра. Щелочные силикаты являются солями очень слабой кремниевой кислоты, которая должна вытесняться из солей растворимыми минеральными и органическими кислотами. Следовательно, реакцию между жидким стеклом или, точнее, между щелочными силикатами, входящими в его состав, и фосфорной кислотой можно представить следующим образом:



Это схематичное уравнение реакции дает общее представление о процессах, происходящих при взаимодействии растворов жидкого стекла с фосфорной кислотой. В действительности эта реакция протекает гораздо сложнее и имеет ряд промежуточных стадий. В связи с этим целью данной работы явилось исследование процесса и продуктов золь-гель превращений при взаимодействии жидкого стекла с растворами фосфорной кислоты.

Методика эксперимента и методы исследования. Золь-гель синтез проводили смешением исходных растворов, которыми служили жидкое стекло состава, % мас.: Na_2O – 11,58; SiO_2 – 33,88; модуль (отношение SiO_2 / Na_2O) – 3,02; растворы фосфорной кислоты с содержанием H_3PO_4 – 20, 40, 60 и 86. Смешение осуществляли различными способами: к раствору жидкого стекла приливали раствор H_3PO_4 , либо к раствору H_3PO_4 приливали раствор жидкого стекла, либо одновременно смешивали их при заданных мольных соотношениях. Смешение реагентов проводили до отвердения системы и

образования порошкообразного продукта. Оптическую плотность промежуточных продуктов конденсации в системе жидкое стекло – фосфорная кислота замеряли на фотометре КФК-3. Сушку продукта осуществляли в изотермических условиях при температурах 80, 100, 120, 140, 160°C с использованием анализатора влажности Sartorius MA 30. Навеску образца массой 1,5 г равномерно распределяли на поверхности нагрева и выдерживали до постоянной массы. Содержание SiO₂ определяли весовым, а P₂O₅ комплексонометрическими методами [5].

Определение размеров и формы частиц осуществляли с помощью электронно-микроскопического анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM–5610LV.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показана зависимость оптической плотности от мольного соотношения P₂O₅ / Na₂O в системе по мере приливания фосфорной кислоты заданной концентрации к раствору жидкого стекла.

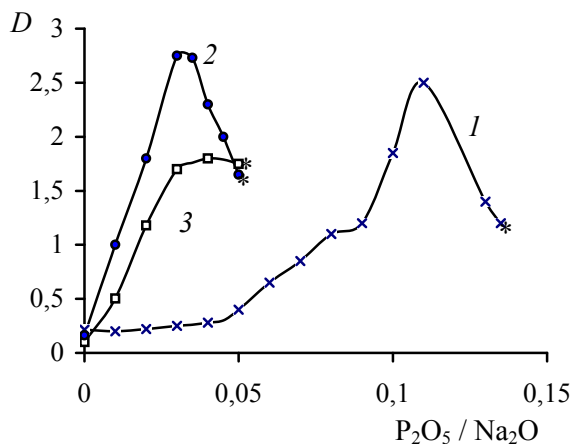


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от мольного соотношения P₂O₅ / Na₂O в реакционной среде:
1 – 20%; 2 – 40%; 3 – 60%

Как следует из представленных данных, характер гидролитических процессов, протекающих в силикофосфатсодержащих растворах, зависит от концентрации H₃PO₄.

Применение концентрированной фосфорной кислоты (86%), как показали исследования, обуславливает формирование геля, переходящего в продукты отверждения, представляющие собой объемные рассыпчатые порошки при низких мольных соотношениях P₂O₅ / Na₂O, не превышающих 0,03. Характерно, что при использовании 60 и 40%-го растворов фосфорной кислоты переход текучей массы в студнеобразную, а затем в рассыпчатый порошок осуществляется при одном и том же мольном соотношении P₂O₅ / Na₂O, равном 0,05 (на рис. 1 изменение состояния системы при соответствующем мольном соотношении обозначено «*»).

Следует отметить, что на кривой изменения оптической плотности от мольного соотношения P₂O₅ / Na₂O в системе имеется ярко выраженный максимум (рис. 1). Если используется разбавленная фосфорная кислота, то застуднение реакционной массы в этом случае наблюдается так же, как и при использовании более концентрированных растворов, в щелочной среде при значении pH 10,95, характерном для исходного раствора жидкого стекла, при мольном соотношении P₂O₅ / Na₂O более 0,1.

Происходящие в реакционной смеси золь-гель превращения можно объяснить, в первую очередь, кислотно-основным взаимодействием фосфорной кислоты с раствором силиката натрия, сопровождающимся понижением pH раствора и полимеризацией кремнекислородных анионов [6], что приводит, как следует из экспериментальных данных, сначала к структурированию раствора, а потом и к полному отверждению системы. При этом заметное понижение pH реакционной смеси наблюдается только в том случае, если используется концентрированная фосфорная кислота (86%-я, 60%-я H₃PO₄). 40%-я H₃PO₄ взаимодействует с жидким стеклом практически без изменения pH, вплоть до отверждения системы. Примечательно, что если к жидкому стеклу приливать разбавленную H₃PO₄ (20%-ю), то до мольного соотношения P₂O₅ / Na₂O, равного 0,05, в системе наблюдается незначительное снижение pH, затем при мольном соотношении P₂O₅ / Na₂O выше 0,05 – резкое возрастание pH с 10,95 до 11,12, а после снижения до 10,95; при этом значении pH осуществляется загустевание системы. Характерно, что при указанном соотношении P₂O₅ / Na₂O наблюдается рост оптической плотности (рис. 1). Известно [6], что исходные растворы жидкого стекла представляют собой смесь щелочных силикатов различного строения и коллоидного сильно гидратированного кремнезема, пептизированного гидролитически образующейся щелочью. В водных растворах силиката натрия коллоидные мицеллы могут быть представлены в следующем виде [6]:



Отмечено [6], что введение модификаторов в раствор жидкого стекла, в частности кислот, связано с уменьшением общего количества коллоидных силикатных мицелл или изменением их строения вследствие процессов дегидратации и распада, что повышает содержание в системе более простых частиц, отвечающих по составу мета- и дисиликату натрия [6].

Исходя из экспериментальных данных, установлены соотношения P₂O₅ / Na₂O, при которых происходит отверждение системы и образование продуктов, представляющих собой

объемные порошки, как при прямом, так и обратном, одновременном смешении жидкого стекла и фосфорной кислоты.

Исследование продуктов отверждения, полученных различными способами, но при одинаковом соотношении P_2O_5 / Na_2O , равном 0,05, показало, что они, согласно рентгенофазовому анализу, содержат фосфаты натрия, химический состав которых описывается формулами $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$. Суммарное содержание данных соединений составляет 17–18% от общей массы компонентов, входящих в состав продуктов отверждения. Нерастворимая часть продуктов отверждения представлена диоксидом кремния, доля которого в составе продуктов отверждения при использовании жидкого стекла указанного состава составляет около 30%. Остальная часть приходится на H_2O .

Из фотографии продуктов отверждения, представленной на рис. 2, следует, что в процессе гелеобразования и слипания мицелл друг с другом образуются крупные гранулоподобные образования, которые значительно отличаются размерами.

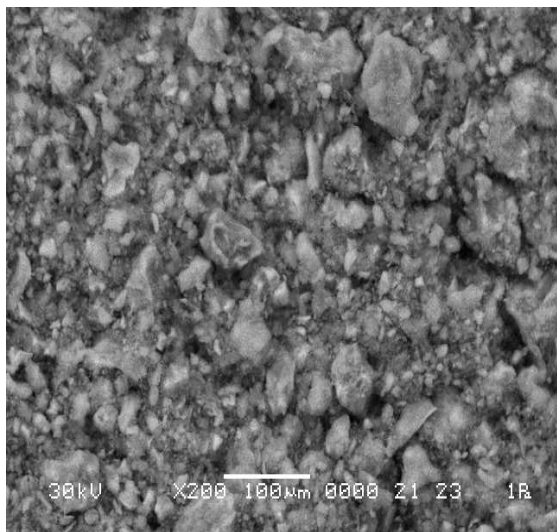


Рис. 2. Микрофотография силикофосфатов с мольным соотношением P_2O_5 / Na_2O , равным 1 : 3

Визуально продукты отверждения представляют собой рассыпчатые слегка влажные порошки, хотя содержание воды в них достигает свыше 50%. Это обусловлено тем, что основная часть воды находится в виде кристаллогидратной, входящей, согласно рентгенофазовому анализу, в состав кристаллогидратов фосфатов натрия. Кроме того, часть воды, по всей вероятности, находится в виде силанольных групп, связанных с диоксидом кремния.

Как показали исследования, основная масса воды из продуктов отверждения удаляется уже при $80^\circ C$ в течение 20 мин, что видно из рис. 3. Повышение температуры до $100^\circ C$ ускоряет процесс

дегидратации, но общая потеря массы практически сравнима с потерей массы при $80^\circ C$.

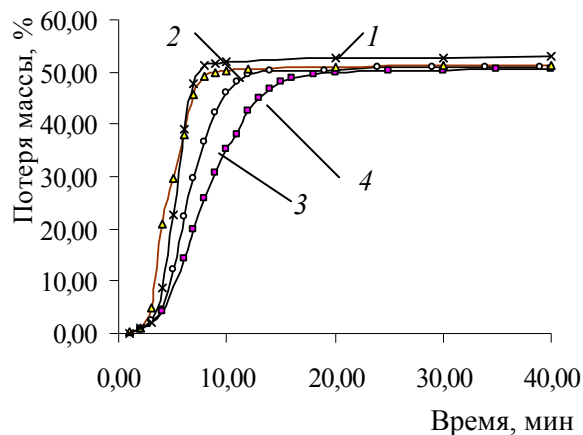
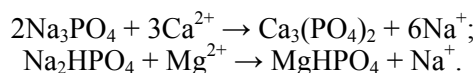


Рис. 3. Зависимость потери массы образца с мольным соотношением P_2O_5 / Na_2O , равным 1 : 3, от температуры сушки: 1 – потеря массы при $150^\circ C$; 2 – при $120^\circ C$; 3 – при $100^\circ C$; 4 – при $80^\circ C$

С увеличением температуры до $150^\circ C$ потеря массы повышается на 2–3%, а продолжительность дегидратации сокращается до 8–10 мин. Из-за потери массы образцом при $800^\circ C$, которая составляет 54–55%, содержание химически связанной воды в исследуемых продуктах отверждения находится на уровне 2,5–3,5% за счет образования гидрофосфатов натрия и наличия ОН-групп, координированных кремнием.

Одной из областей применения синтезированных продуктов гелеобразования в системе жидкое стекло – H_3PO_4 может быть очистка воды от ионов жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также металлов Zn^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} . С этой целью были приготовлены модельные растворы, содержащие в отдельности ионы выше перечисленных металлов. Навеску силикофосфата рассчитывали на основании содержания в нем фосфат-ионов в пересчете на P_2O_5 , взаимодействующих с ионами металлов, согласно следующим уравнениям реакций:



Степень удаления ионов металлов из растворов определяли по формуле

$$X = (C_1 - C_2) / C_1,$$

где C_1 – концентрация (содержание ионов в модельном растворе); C_2 – концентрация в растворе после отделения осадка.

Результаты исследований представлены в таблице, из которой следует, что степень удаления ионов металлов из растворов сильно зависит как от природы катиона, так и фосфатсодержащего реагента.

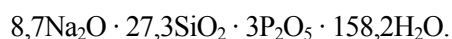
Результаты исследований процессов взаимодействия фосфатсодержащих реагентов с ионами металлов в водных растворах

Исходный реагент	Степень удаления, %						
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Sr ²⁺	Fe ³⁺	Ионы жесткости (Ca ²⁺ + Mg ²⁺)
Силикофосфат	72,95	20,45	100,0	85,0	59,0	77,5	38,95
Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	96,66	15,91	–	–	–	–	54,65
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	44,68	0	–	–	–	–	21,10

Так, введение силикофосфата в цинксо­дер­жа­щий раствор приводит к полному удалению цинка, в то время, как степень удаления магния составляет лишь 20,45%. Данный факт вызы­ва­ет особый интерес, так как известно, что устранение жесткости фосфатным методом является самым эффективным среди химических методов удаления ионов кальция и магния. В таблице представлены значения степеней удаления кальция и магния из модельных растворов, когда в качестве реагента использовали фосфаты натрия: Na₃PO₄ · 12H₂O, Na₂HPO₄ · 12H₂O. Характерно, что степень удаления указанных ионов сильно зависит от состава фосфата. Так, при действии на воду Na₃PO₄, Na₂HPO₄ степень удаления ионов кальция достигает ~96,66 и 44,68% соответственно. Степень удаления ионов магния в присутствии Na₃PO₄ составляет 15,0%, а в присутствии Na₂HPO₄ удаления ионов магния из водного раствора практически не происходит. В то же время, степень удаления ионов Mg²⁺ из этого раствора в присутствии силикофосфата составляет 20,45%. Как следует из таблицы, по способности связывания Ca²⁺ силикофосфат, в составе которого содержатся Na₃PO₄ и Na₂HPO₄, занимает промежуточное положение между кислым и средним фосфатом. Согласно экспериментальным данным (таблица), степень удаления ионов жесткости при их совместном присутствии зависит от состава реагента и по значению намного ниже степени удаления ионов кальция и магния в отдельности.

Заключение. Установлено влияние концентрации фосфорной кислоты, мольного соотношения P₂O₅ / Na₂O на золь-гель превращения, протекающие в бинарной системе раствор жидкого стекла – раствор H₃PO₄.

Определены условия, при которых происходит отверждение системы и образование продуктов в виде объемного рассыпчатого порошка, состав которого можно представить следующей брутто-формулой:



Показано, что растворимая часть продуктов гелеобразования включает гидрофосфат Na₂HPO₄ · 12H₂O и средний фосфат натрия Na₃PO₄ · 8H₂O, а нерастворимая – SiO₂ · nH₂O.

В изотермических условиях исследован процесс сушки продуктов гелеобразования и установлен температурный интервал, в котором удаляется основное количество воды.

Произведена оценка способности полученного продукта отверждения – силикофосфата – удалять ионы металлов (Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Pb²⁺, Sr²⁺) из водных растворов по сравнению с известными умягчителями воды – фосфатами натрия.

Литература

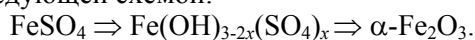
1. Хамова, Т. В. Исследование структурообразования в золь-гель системах на основе тетраэтоксилана / Т. В. Хамова, О. А. Шилова, Е. В. Голикова // Физика и химия стекла. – 2006. – Т. 32, № 4. – С. 615–631.
2. Хамова, Т. В. Золь-гель метод формирования силикатного покрытия на поверхности частиц порошка оксида алюминия / Т. В. Хамова, О. А. Шилова, С. В. Хашковский // Техника и технология силикатов. – 2006. – Т. 13, № 2. – С. 17–32.
3. Хашковский, С. В. Синтез пористых неорганических материалов из золь-гель прекурсоров методом криохимической сублимации / С. В. Хашковский, О. А. Шилова, Л. А. Кузнецова // Физика и химия стекла. – 2005. – Т. 31, № 3. – С. 474–478.
4. Ещенко, Л. С. Золь-гель синтез алюмосиликофосфатных соединений, полученных на основе жидкого стекла / Л. С. Ещенко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 80.
5. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ / Г. Шарло. – М.: Химия, 1966. – 976 с.

В. А. Салоников, ст. преподаватель; А. В. Савко, студент; А. Ф. Минаковский, доцент

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ОСНОВНЫХ СУЛЬФАТОВ ЖЕЛЕЗА (III) В СИСТЕМЕ $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

In work results of researches with use of methods chemical, the thermal and microscopic analysis of process of formation of bases sulfates of iron (III) in system $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ are resulted. Influence concentration FeSO_4 and pH environments for speed of oxidation Fe (II), chemical, phase and disperse structure of firm products is established. Conditions of formation of crystal basic sulfates of iron (III) with structure H_3O -jarozit are as a result certain not containing others crystal substance oxidations FeSO_4 . Obtained data can be used for development of physical and chemical bases low temperature technologies iron oxide red pigments, including a stage of reception the basic sulfates of iron (III).

Введение. Для получения высококачественных красных железооксидных пигментов наиболее перспективным является применение технологических процессов, основанных на кристаллизации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в водной среде. Один из таких процессов основан на образовании промежуточных продуктов – основных сульфатов железа (III) с последующим их превращением в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которое можно представить следующей схемой:



В настоящее время опубликован ряд работ по изучению термического и термощелочного гидролиза основных сульфатов железа (III) с образованием $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [1–3], на основании которых определены оптимальные условия для получения красных железооксидных пигментов с высокими техническими характеристиками. Несмотря на перспективность данного подхода, его реализация сдерживается недостаточной изученностью процесса получения основных сульфатов железа (III) из FeSO_4 . Авторами [1–2] проводилось изучение процесса образования основных сульфатов железа (III) путем термообработки в воздушной среде железного купороса при 250–275°C. Однако, как отмечено в [2] и показали собственные исследования [3], при таком подходе достижение высокой степени окисления Fe (II) – более 95 % – затруднительно. При высоком содержании соединений железа (II) в основных сульфатах железа (III), вызванном низкой степенью окисления FeSO_4 , получение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ возможно только путем термического гидролиза в гидротермальных условиях при 160–220°C, что требует применения специального автоклавного оборудования и увеличивает энергозатраты на производство. Более перспективным является получение основных сульфатов железа (III) путем окисления FeSO_4 в растворе, что позволяет получать продукт, не содержащий примесей, уменьшить затраты энергии при производстве и значительно упростить технологическую схему. Поэтому целью данной работы явилось исследование процесса образования основных сульфатов железа (III) в системе $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$,

а также влияния условий получения на химический, фазовый и дисперсный состав продуктов.

Методика эксперимента. Исходными реагентами для получения основных сульфатов железа (III) служили гептагидрат сульфата железа (II) марки «ч.» и аммиак водный марки «ос. ч.». Получение основных сульфатов железа (III) проводили путем пропускания сжатого воздуха с расходом 0,32 л/л·мин через раствор FeSO_4 с концентрацией 100–360 г/л. Процесс проводили в интервале температур 80–90°C, точность измерения составляла $\pm 1^\circ\text{C}$. Такой температурный интервал выбран исходя из результатов предыдущих исследований системы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, которые показали, что при 20–90°C образующиеся основные сульфаты железа (III) близки между собой по химическому составу. В то же время было отмечено, что повышение температуры приводит к значительному увеличению скорости образования и роста кристаллов основных сульфатов железа (III). Исследование влияния pH среды на состав продуктов, полученных в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, показало, что при значении pH выше значения 2,3 возможно образование аморфных гидроксидов железа (III), а также гетита. Поэтому значение pH при окислении задавали в интервале 1,5–2,3 ($\pm 0,1$) и поддерживали на постоянном уровне путем введения разбавленного раствора NH_4OH . После термообработки суспензию охлаждали до комнатной температуры, фильтрованием разделяли на твердую и жидкую фазы. Твердую фазу подвергали промывке однократно водой при соотношении Т : Ж, равном 1 : 5, и трехкратно этанолом при соотношении Т : Ж, равном 1 : 3, с последующей сушкой до постоянной массы при 105°C. Для определения содержания сульфат-ионов, железа (III) и железа (II) применяли методы химического анализа. Определение фазового состава осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра марки 08 Advance фирмы Bruker AXS (Германия). Термический анализ образцов проводили с помощью дериватографа Paulik-Paulik-Erdey Q-1500 при атмосферном давлении на воздухе в керамическом

тигле при скорости нагрева $10^{\circ}/\text{мин}$. Определенные размеры и формы частиц осуществляли с помощью электронно-микроскопического анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-5610LV. Значения скорости окисления FeSO_4 были рассчитаны исходя из результатов анализа жидкой фазы на содержание Fe (II) .

Результаты исследований и их обсуждение. Зависимость скорости окисления Fe (II) от продолжительности процесса при различных условиях представлена на рис. 1. Как видно из приведенных зависимостей, скорость окисления существенно зависит от концентрации FeSO_4 и pH среды. Ход каждой кривой на рис. 1 показывает, что скорость окисления Fe (II) прямо пропорциональна текущей концентрации FeSO_4 при неизменных других параметрах. Отмечено увеличение скорости окисления с ростом pH реакционной среды. При значениях pH, равных 1,5 и 2,3 (кривые 1 и 3) средняя скорость процесса при неизменных прочих условиях возрастает в 1,3–1,8 раза, что подтверждает данные [4]. Наблюдаемое повышение скорости окисления Fe (II) с увеличением pH вызвано увеличением степени гидролиза ионов Fe^{2+} ,

которое приводит к возрастанию их реакционной способности. Сравнение рассчитанных значений скорости окисления с приведенными в [4] данными показало, что повышение температуры на 20°C приводит к увеличению скорости процесса в 2–2,5 раза.

В таблице представлен химический состав твердых продуктов, полученных окислением растворов FeSO_4 кислородом воздуха. В зависимости от условий проведения процесса, как показал химический анализ, состав продуктов может изменяться в довольно широких пределах. Так, содержание ионов SO_4^{2-} изменяется от 7,1 до 33,3%, а содержание Fe (III) – от 28,0 до 35,0%. При этом рассчитанная степень гидролиза составляет 54,5–94,6%. Важнейшим параметром процесса, определяющим состав продуктов, как видно из данных таблицы, является pH среды. Повышение pH среды интенсифицирует процесс замещения ионов SO_4^{2-} на гидроксильные группы, что закономерно приводит к значительному понижению содержания в осадках SO_4^{2-} -ионов, росту содержания Fe (III) и повышению степени гидролиза. При этом содержание FeSO_4 в растворе на состав твердых продуктов оказывает противоположное влияние.

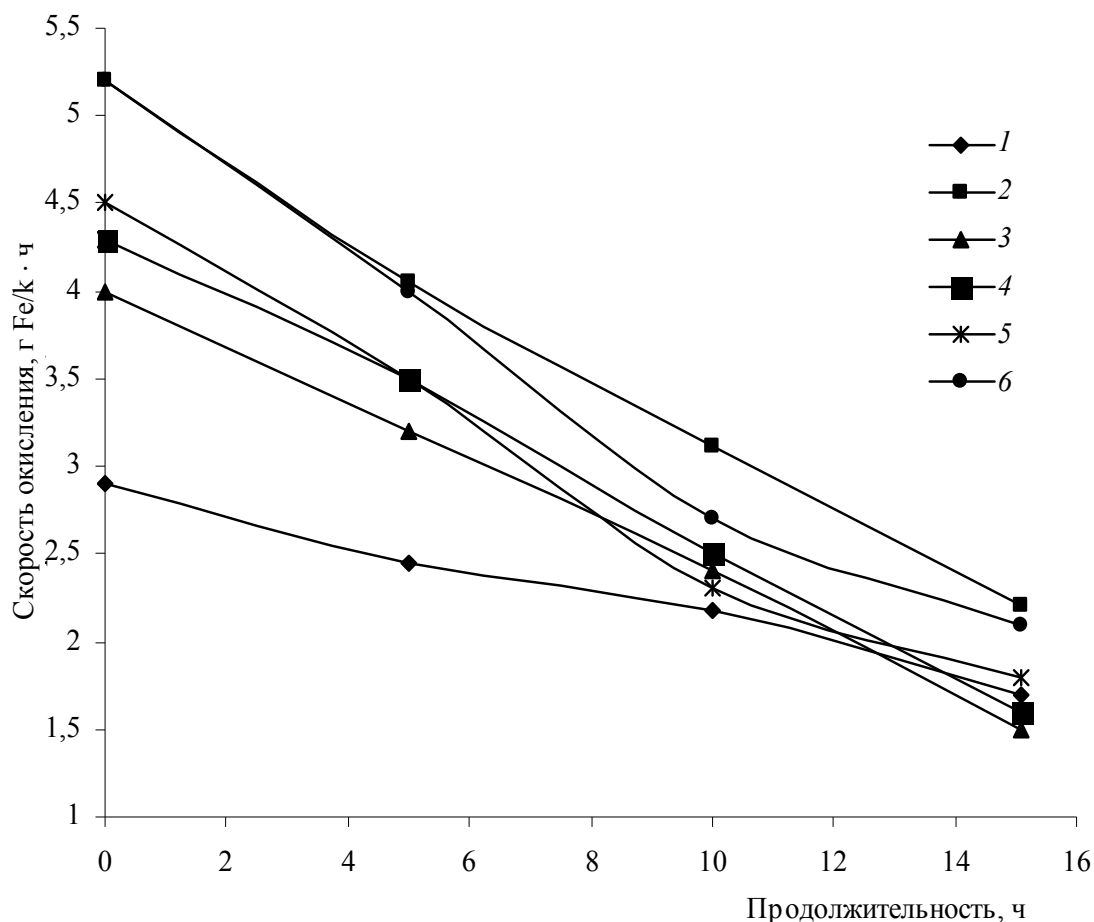


Рис. 1. Зависимость скорости окисления Fe (II) от продолжительности процесса: начальная концентрация FeSO_4 , г/л: 1 – 100; 2, 3, 6 – 175; 4 – 335; 5 – 175; значение pH: 1, 2 – 2,3; 3, 4, 6 – 1,5; 5 – 2,0; температура, $^{\circ}\text{C}$: 1, 2, 3, 4, 5 – 80, 6 – 90

Влияние условий обработки на состав твердых продуктов, полученных после 15 ч обработки в системе $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Условия обработки				Результаты анализа твердой фазы			
№ опыта	Начальная концентрация FeSO_4 , г/л	рН жидкой фазы	Температура, °С	Содержание в твердой фазе, %			Степень гидролиза, %
				SO_4^{2-}	Fe (III)	H_2O	
1	100	2,3	80	7,6	55,2	14,8	94,6
2	175	2,3	80	20,9	44,4	19,2	81,7
3	175	1,5	80	32,1	38,7	18,0	67,8
4	335	1,5	80	32,8	28,0	32,7	54,5
5	360	2,0	80	33,3	36,9	19,5	65,0
6	175	1,5	90	24,6	33,2	32,1	71,3

Повышение начальной концентрации FeSO_4 при одинаковых значениях рН среды способствует увеличению содержания SO_4^{2-} -ионов в осадках и понижению степени гидролиза.

При исследовании фазового состава осадков, полученных в системе $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$, установлена возможность образования двух кристаллических продуктов со структурой ОН- и NH_4 -ярозита. Образование данных продуктов возможно во всем исследуемом интервале рН. На дифрактограммах осадков, полученных при данных условиях, указанные фазы характеризуются наличием довольно интенсивных максимумов, которым соответствуют межплоскостные расстояния d (Å), равные 3,09; 3,11; 5,10; 1,95; 1,83 (рис. 3, а). Кристаллические решетки ОН-ярозита и NH_4 -ярозита имеют практически одинаковые параметры, что обусловлено близким радиусом ионов H_3O^+ и NH_4^+ . В результате, как показал рентгенофазовый анализ, происходит образование основных сульфатов железа с примесью NH_4 -ярозита. Интенсивность пиков, относящихся к основным сульфатам железа (III), увеличивается с ростом начальной концентрации FeSO_4 и продолжительности обработки. При высоких степенях гидролиза железа (III) в осадках отмечено образование гетита, которое наблюдалось только при рН, равном 2,3, и концентрациях FeSO_4 от 100 до 175 г/л (рис. 3, б). Появление $\alpha\text{-FeOOH}$ наряду с H_3O -ярозитом и NH_4 -ярозитом в продуктах окисления FeSO_4 является нежелательным, так как при последующем гидролитическом превращении основных сульфатов железа (III) переход гетита в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ затруднен. Таким образом, повышение рН жидкой фазы, приводящее к заметному увеличению скорости процесса, ограничивается возможностью образования побочного продукта – гетита.

Для исследования структуры полученных основных сульфатов железа (III) и, в частности, форм связи воды был применен метод термического анализа. На кривых ДТА продуктов, не содержащих гетит, существуют четыре четко

выраженных эндотермических эффекта: первый в интервале 260–320°С, второй – 370–410°С, третий – 410–440°С и четвертый – 680–780°С, а также один экзотермический эффект при 500–550°С. Кроме того, необходимо отметить наличие размытого эндотермического эффекта в интервале температур 80–200°С. При этом каждый из эндотермических эффектов сопровождается значительной потерей массы, в то время как в области экзотермического эффекта изменение массы не происходит. Наличие эндотермических эффектов связано с разложением исходных основных сульфатов железа (III), которое сопровождается выделением воды и оксида серы (III). Первый не ярко выраженный эндотермический эффект свидетельствует об удалении наименее прочносвязанной кристаллогидратной воды. Потеря массы при этом составляет около 5–8 %. Следующие два эндотермических эффекта вызваны удалением мостиковых гидроксильных групп. Наличие нескольких эффектов вызвано различной прочностью связи ОН⁻ групп в структуре основных сульфатов железа (III). Экзоэффект при 500–550°С связан с формированием из аморфных продуктов дегидратации кристаллических структур $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

С помощью электронно-микроскопического анализа были определены форма и размер частиц образующихся продуктов. Исследования образцов, не содержащих в своем составе гетита, показали, что в данном случае образуются кристаллы, которые имеют неярко выраженную огранку и представляют собой смесь пластинок толщиной от 0,5 до 3 мкм и диаметром до 15 мкм. Кроме того, наблюдается образование частиц неправильной, близкой к шарообразной форме со средним размером от 1 до 15 мкм в зависимости от условий получения. Следует отметить, что твердые продукты, образующиеся в исследуемой системе, несмотря на различие в форме кристаллов, имеют относительно узкое распределение по среднему размеру.

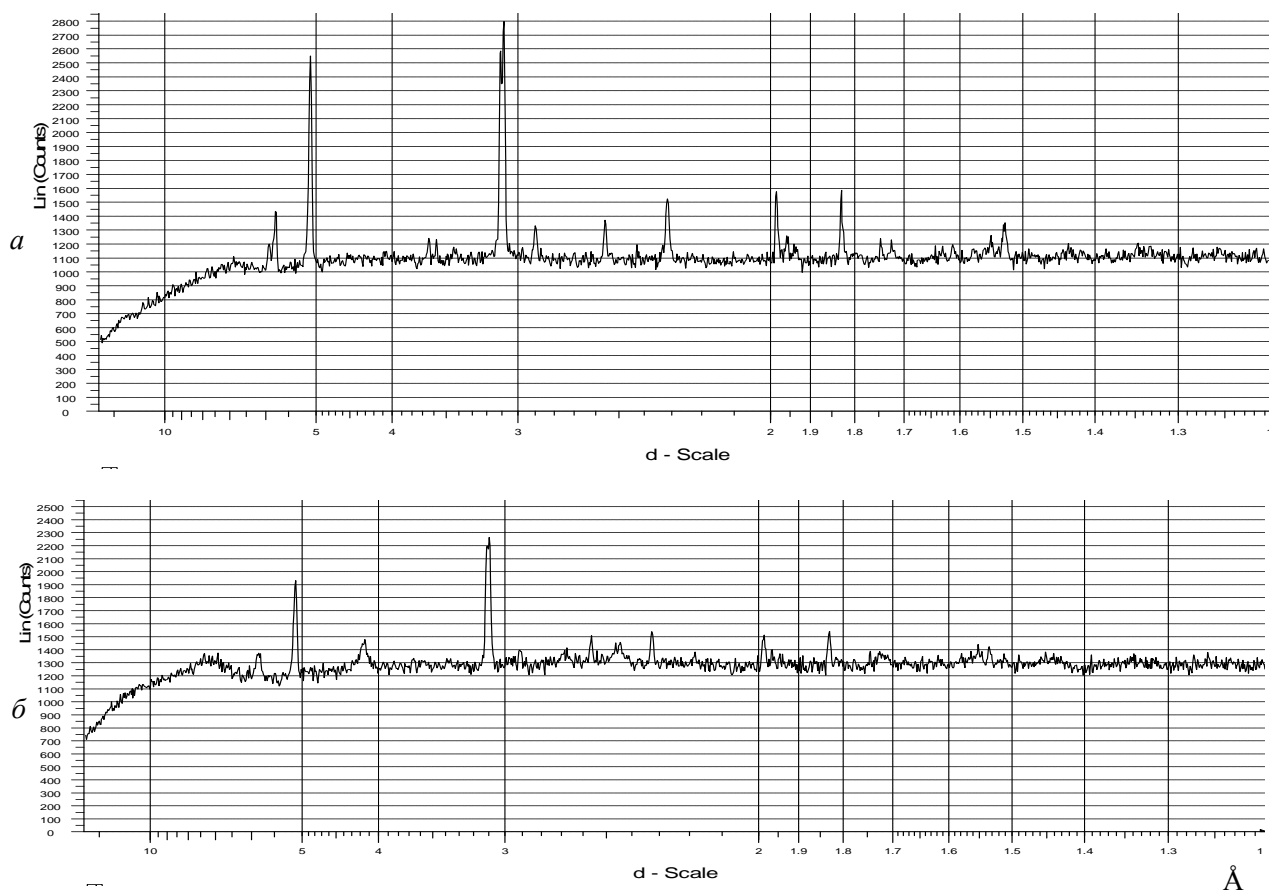


Рис. 2. Дифрактограммы твердых продуктов, полученных за 15 ч в опытах № 2 – *а* и № 3 – *б*

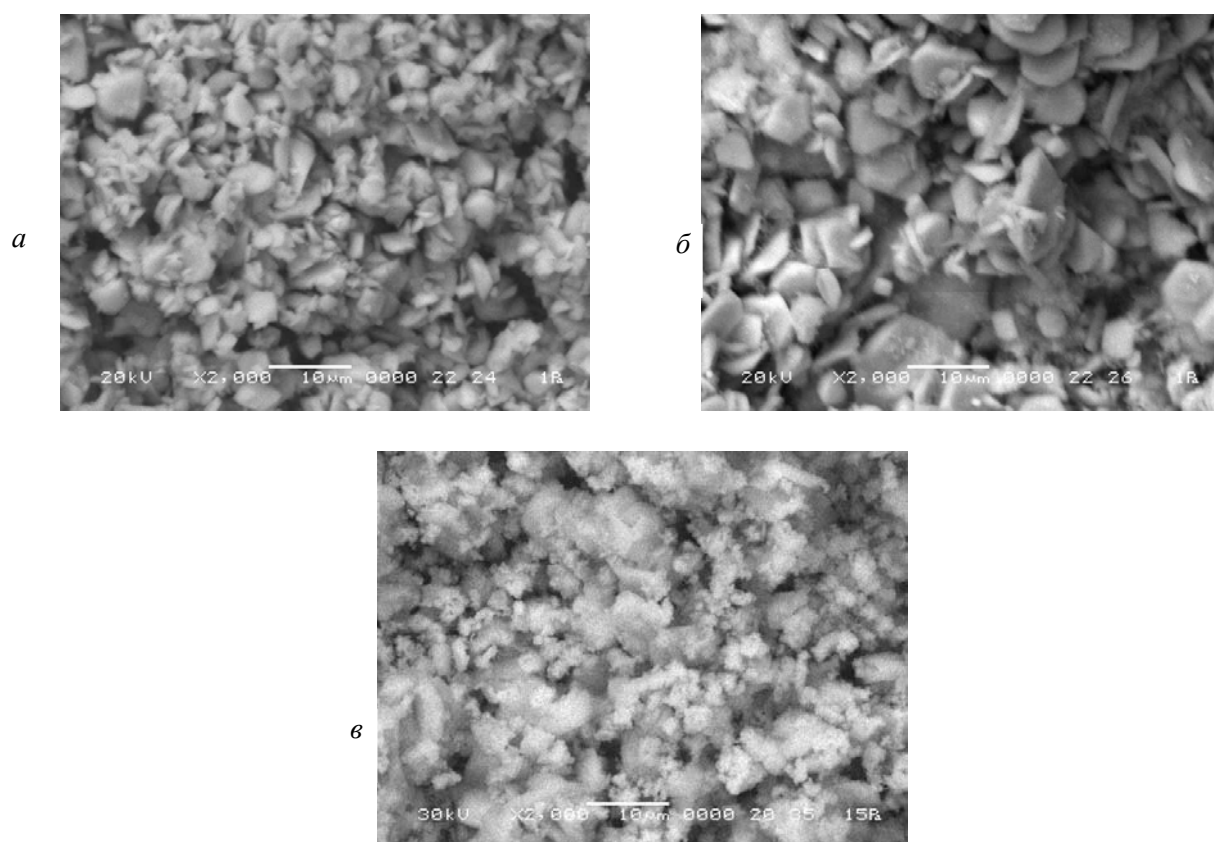


Рис. 3. Электронные микрофотографии образцов, полученных при продолжительности, ч: *а, в* – 15, *б* – 50. Образцы *а* и *б* получены при условиях опыта № 6, *в* – опыта № 1 (таблица)

Увеличение продолжительности процесса, как видно из рис. 2, *а–б*, приводит к росту размеров кристаллов и практически не отражается на их форме, что свидетельствует о последовательности протекания процессов образования центров кристаллизации и роста кристаллов основных сульфатов железа (III). Отмеченная особенность обусловлена относительно низкой скоростью окисления Fe (II) и, соответственно, формирования кристаллообразующих комплексов, служащих основой для кристаллических зародышей. В результате отсутствия значительных пересыщений жидкой фазы аммогидросульфатами Fe (III) в данных условиях проведения процесса затруднено образование вторичных зародышей кристаллизации, что приводит к формированию приблизительно одинаковых по размеру кристаллов.

В случае образования гетита (рис. 3, *в*) кроме частиц указанных выше формы и размера отмечается присутствие более мелких кристаллов неправильной формы со средним размером 1–3 мкм.

Выводы. Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность образования основных сульфатов железа (III) в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ при значениях pH 1,5–2,3. Образующиеся соединения имеют структуру H_3O^- или NH_4^+ -ярозита, что подтверждено данными рентгенофазового и термического анализа. Определено

влияние таких параметров процесса, как концентрация FeSO_4 и pH среды, на скорость окисления Fe (II), химический и фазовый состав продуктов. Полученные данные могут служить основой для выбора оптимальных условий процесса окисления FeSO_4 в водных растворах с образованием основных сульфатов железа (III) – промежуточных продуктов для синтеза красных железистооксидных пигментов.

Литература

1. Запольский, А. К. Низкотемпературный гидротермальный синтез пигментного оксида железа (III) α -модификации / А. К. Запольский [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1991. – № 3. – С. 54.
2. Клименко, Е. В. Гидротермальный синтез красных железистооксидных пигментов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 15.00.01 / Е. В. Клименко. – Киев, 1995. – 20 с.
3. Салоников, В. А. Гидролитическое превращение основного сульфата железа в присутствии карбамида / В. А. Салоников, Л. С. Ещенко, Е. В. Холод // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 61–65.
4. Агафонов, Г. И. Универсальная гидротермальная технология синтеза красных железистооксидных пигментов / Г. И. Агафонов [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1999. – № 7–8. – С. 41–46.

О. Б. Дормешкин, доцент; Н. И. Воробьев, профессор;
Г. Х. Черчес, ст. науч. сотрудник; А. Н. Гаврилюк, аспирант

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАРБАМИДА НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРИТА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

The process of Kingisepp phosphorite decomposition by extraction phosphoric acid in the presence of carbamide is studied. The products are investigated by methods of chemical analysis, X-ray analysis and IR spectroscopy. It is determined that the degree of phosphorite decomposition decreases with the increase of carbamide contents. At drying of the formed suspensions there occurs further phosphorite decomposition, the degree of decomposition also decreasing with the increase of carbamide contents but the process inhibition running more sharply than before drying. The dried carbamide-containing suspensions were discovered to include polyphosphates and ammonia salts which quantity increases at the increase of carbamide contents, with the amount of water-soluble phosphates decreasing and water-insoluble but citric acid-soluble once increasing. The phase composition of the obtained products is determined and the process chemism is proposed.

Введение. Решение задачи продовольственной безопасности страны в значительной степени зависит от устойчивого обеспечения сельхозпроизводителей минеральными удобрениями. Причем по данным ученых-агрохимиков, не менее 70% в общем объеме потребляемых удобрений должны составлять полные комплексные удобрения [1]. Как показал выполненный авторами [2] анализ основных направлений развития производства комплексных удобрений, а также проводимых исследований, одной из основных тенденций является использование в качестве азотсодержащего компонента карбамида, что обусловлено его очевидными преимуществами по сравнению с другими видами азотных удобрений (аммонийной селитры, сульфата аммония и т. д.). Однако большинство технических решений предполагают введение карбамида на стадии гранулирования непосредственно в гранулятор либо барабанный гранулятор-сушилку, что нельзя признать рациональным, так как в этом случае получаемая гранула будет характеризоваться неоднородным составом. Наиболее оптимальным способом, по нашему мнению, является введение карбамида в подвижные фосфорнокислые суспензии на стадии разложения либо аммонизации, что обеспечивает улучшение физико-химических свойств полученных удобрений за счет протекания реакций обменного взаимодействия и образования аддуктов карбамида. Однако имеющиеся литературные данные недостаточны, противоречивы и не могут являться основой для разработки технологического процесса.

Целью исследований, представленных в настоящей работе, явилось изучение влияния карбамида на процесс разложения фосфатного сырья экстракционной фосфорной кислотой, установление фазового состава промежуточных и конечных продуктов и химизма процесса.

Методика эксперимента. В качестве исходных веществ использовали кингисеппский

фосфорит с массовой долей общего P_2O_5 26,4% и лимоннорастворимого P_2O_5 5,5% (20,9% от общего); экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) с массовой долей P_2O_5 48,3% (ОАО «Гомельский химический завод»); карбамид гранулированный с массовой долей азота 46,2% (ОАО «Гродно Азот»).

Условия процесса разложения соответствовали оптимальным в поточном методе получения двойного суперфосфата [3]: норма ЭФК, рассчитанная с учетом состава фосфорита, составляла 3 массовых части P_2O_5 ЭФК на 1 массовую часть P_2O_5 фосфорита; массовая доля H_3PO_4 в жидкой фазе, включающей ЭФК, H_2O и $CO(NH_2)_2$, составляла 40% (29% P_2O_5); температура $70 \pm 1^\circ C$. Массовую долю карбамида изменяли в пределах 10–40% от массы жидкой фазы. При этом концентрацию фосфорной кислоты и массу жидкой фазы сохраняли постоянной за счет изменения количества воды.

В результате разложения образуются подвижные суспензии, однако удовлетворительное для последующего количественного анализа разделение твердой и жидкой фаз путем их фильтрации затруднительно, поэтому полученные суспензии переносили в мерную колбу, разбавляли водой до 500 мл, перемешивали и фильтровали через сухой фильтр белая лента, отбрасывая первые порции фильтрата. Осадок промывали водой до pH 5–6 и высушивали при температуре $90-95^\circ C$ до постоянной массы. Данные, полученные при фильтрации суспензий сразу и через неделю после разбавления, отличались незначительно. Это указывает на то, что дальнейшее разложение фосфорита в разбавленной суспензии не происходит. С целью изучения процесса доразложения апатита при сушке образующиеся суспензии параллельно переносили в фарфоровую чашку и высушивали при температуре $90-95^\circ C$.

В высушенных образцах определяли содержание усвояемого и общего P_2O_5 , в водной вытяжке продукта сушки суспензии и фильтрате –

содержание водорастворимого P_2O_5 и карбамида по стандартным методикам [4]. Для определения общего P_2O_5 образцы растворяли в царской водке, усвояемые фосфаты извлекали 2%-ным раствором лимонной кислоты. Для установления присутствия полифосфатов содержание водорастворимых и лимоннорастворимых фосфатов определяли как сразу после извлечения, так и после гидролиза полифосфатов путем нагревания раствора с концентрированной соляной кислотой; содержание полифосфатов оценивали по разности между этими значениями. В лимоннокислой и водной вытяжке продукта сушки суспензии определяли также содержание аммонийного азота. Содержание P_2O_5 и карбамида определяли спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра СФ-26, содержание аммонийного азота определяли хлораминовым методом.

Коэффициенты разложения фосфорита рассчитывали как по количеству водорастворимого и лимоннорастворимого P_2O_5 , т. е. усвояемого P_2O_5 (K_1), так и по разности между общим и лимоннорастворимым P_2O_5 , т. е. по количеству неусвояемого P_2O_5 (K_2):

– после разбавления водой, фильтрации, промывки и сушки осадка

$$K_{1ф} = (P_2O_5_{\text{вод}} - P_2O_5_{\text{ЭФК}} + P_2O_5_{\text{усв. ос}}) / P_2O_5_{\text{исх}};$$

$$K_{2ф} = 1 - (P_2O_5_{\text{общ. ос}} - P_2O_5_{\text{усв. ос}}) / P_2O_5_{\text{исх}};$$

– после сушки суспензии

$$K_{1с} = (P_2O_5_{\text{усв}} - P_2O_5_{\text{ЭФК}}) / P_2O_5_{\text{исх}};$$

$$K_{2с} = 1 - (P_2O_5_{\text{общ}} - P_2O_5_{\text{усв}}) / P_2O_5_{\text{исх}},$$

где $P_2O_5_{\text{вод}}$ – содержание водорастворимого P_2O_5 ; $P_2O_5_{\text{ЭФК}}$ – содержание P_2O_5 в навеске ЭФК; $P_2O_5_{\text{усв. ос}}$ и $P_2O_5_{\text{общ. ос}}$ – содержание усвояемого и общего P_2O_5 в высушенном осадке; $P_2O_5_{\text{исх}}$ – содержание P_2O_5 в навеске фосфорита; $P_2O_5_{\text{усв}}$ и $P_2O_5_{\text{общ}}$ – содержание усвояемого и общего P_2O_5 в высушенной суспензии; содержание всех форм P_2O_5 может быть выражено в любых одинаковых единицах.

По результатам анализов продуктов сушки суспензий рассчитывали также количество усвояемых фосфатов, нерастворимых в воде, но растворимых в лимонной кислоте: $P_2O_5_{\text{усв}} - P_2O_5_{\text{вод}}$, что соответствует $P_2O_5_{\text{усв. ос}}$ в случае фильтрации суспензии.

Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии. Рентгенографическое исследование проводили с использованием рентгеновского дифрактометра «D8 Advance» фирмы «Bruker». Инфракрасные спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре NEXUS компании NICOLET (США). Для установления фазового состава образцов использовали базу данных [5]. Отнесение полос и интерпретацию ИК спектров проводили с использованием справочных данных [6, 7].

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты химического анализа фильтратов и осадков и рассчитанные характеристики процесса представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследования процесса разложения фосфорита фосфорной кислотой в присутствии карбамида с последующим разбавлением суспензии водой, фильтрацией, промывкой и сушкой осадка

Показатели процесса	Содержание $CO(NH_2)_2$ в исходной жидкой фазе, %				
	0	10	20	30	40
Содержание P_2O_5 , % от ($P_2O_5_{\text{исх}} + P_2O_5_{\text{ЭФК}}$):					
$P_2O_5_{\text{вод}}$	84,0	82,7	81,6	81,1	81,3
$P_2O_5_{\text{усв. ос}}$	6,4	6,8	7,1	7,4	7,4
$P_2O_5_{\text{общ. ос}}$	15,7	17,0	17,7	18,3	18,9
$P_2O_5_{\text{вод}} + P_2O_5_{\text{усв. ос}}$	90,4	89,5	88,7	88,5	88,7
$P_2O_5_{\text{общ. ос}} - P_2O_5_{\text{усв. ос}}$	9,3	10,2	10,6	10,9	11,5
$P_2O_5_{\text{вод}} + P_2O_5_{\text{общ. ос}}$	99,7	99,7	99,3	99,4	100,2
Содержание P_2O_5 , % от $P_2O_5_{\text{исх}}$:					
$P_2O_5_{\text{вод}} - P_2O_5_{\text{ЭФК}}$	36,6	30,8	26,1	25,7	25,5
$P_2O_5_{\text{усв. ос}}$	25,1	27,2	28,2	29,6	29,6
$P_2O_5_{\text{общ. ос}}$	62,3	68,1	70,7	73,2	75,1
$P_2O_5_{\text{общ. ос}} - P_2O_5_{\text{усв. ос}}$	37,2	40,9	42,5	43,6	45,5
$P_2O_5_{\text{вод}} - P_2O_5_{\text{ЭФК}} + P_2O_5_{\text{общ. ос}}$	98,9	98,9	96,8	98,9	100,6
Содержание $CO(NH_2)_2$, % от исходного количества	0	100,3	100,0	100,7	100,0
$K_{1ф}$, %	61,7	58,0	54,3	55,3	55,1
$K_{2ф}$, %	62,8	59,1	57,5	56,4	54,5

Отклонение суммарного количества P_2O_5 , найденного в фильтрате и осадке, от исходного суммарного количества P_2O_5 фосфорита и ЭФК составляет 0,2–0,7%, а от исходного количества P_2O_5 фосфорита 0,6–3,2%; разность значений коэффициентов разложения, рассчитанных по анализу фильтратов ($K_{1ф}$) и осадков ($K_{2ф}$), составляет 0,6–3,2%; количество карбамида, найденное в фильтрате, отличается от исходного не более, чем на 0,7%, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Распределение P_2O_5 фосфорита между различными формами и зависимость $K_{1ф}$ и $K_{2ф}$ от содержания $CO(NH_2)_2$ показано на рис. 1, а, б. При увеличении количества карбамида до 40% доля водорастворимого P_2O_5 уменьшается на 11%, при этом содержание усвояемого P_2O_5 в твердой фазе увеличивается на 4,5%. Увеличение доли неусвояемого P_2O_5 в осадке составляет ~8%. Это приводит к тому, что коэффициент разложения фосфорита фосфорной кислотой при увеличении содержания карбамида до 40% уменьшается в среднем на 7,5%.

Уменьшение коэффициента разложения фосфорита фосфорной кислотой с ростом содержания карбамида вероятно связано с уменьшением активности ионов водорода (a_{H^+}), а также со способностью карбамида к комплексо-

образованию. К факторам, приводящим к уменьшению a_{H^+} , относятся основность карбамида и образование соединений, связывающих присутствующие кислоты, в частности, фосфата карбамида $H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2$ [8], гексафторсиликатов карбамида $H_2SiF_6 \cdot 2CO(NH_2)_2$ и $H_2SiF_6 \cdot 4CO(NH_2)_2$ [9], а также тройного соединения $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2$ [10]. Некоторое увеличение количества усвояемого P_2O_5 в твердой фазе с ростом содержания карбамида возможно в результате образования соединений карбамида с дигидрофосфатом кальция $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot CO(NH_2)_2$ и $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$, при инконгруэнтном растворении которых в твердую фазу переходит гидрофосфат кальция $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ [11, 12].

Продукты сушки суспензий, содержащие карбамид, представляют собой смолообразные продукты. Результаты химического анализа продуктов сушки суспензий представлены в табл. 2, 3. Приведенные в табл. 2 значения содержания P_2O_5 соответствуют суммарному количеству орто- и полифосфатов.

По данным химического анализа, в продуктах сушки суспензий (в отличие от исходных суспензий) установлено присутствие полифосфатов. Кроме того, при сушке суспензий часть азота карбамида переходит в аммонийную форму.

Таблица 2

Результаты исследования процесса разложения фосфорита фосфорной кислотой в присутствии карбамида с последующей сушкой суспензии

Показатели процесса	Содержание $CO(NH_2)_2$ в исходной жидкой фазе, %			
	0	10	20	40
Содержание P_2O_5 , % от (P_2O_5 исх + P_2O_5 ЭФК):				
P_2O_5 вод	89,8	79,1	79,4	66,9
P_2O_5 усв	96,9	93,0	93,1	89,7
P_2O_5 общ	101,8	98,9	101,0	98,6
P_2O_5 усв – P_2O_5 вод	7,1	13,9	13,7	22,8
P_2O_5 общ – P_2O_5 усв	4,9	5,9	7,9	8,9
Содержание P_2O_5 , % от P_2O_5 исх:				
P_2O_5 вод – P_2O_5 ЭФК	59,3	16,0	17,3	<0 (89% от P_2O_5 ЭФК)
P_2O_5 усв – P_2O_5 ЭФК	87,3	72,0	72,4	58,7
P_2O_5 общ – P_2O_5 ЭФК	107,0	95,7	103,8	97,4
P_2O_5 усв – P_2O_5 вод	28,0	56,0	55,1	
P_2O_5 общ – P_2O_5 усв	19,7	23,7	31,4	38,7
Содержание азота:				
% от навески:				
$N(NH_2)$		4,2	7,9	11,2
$N(NH_4^+)$		1,0	1,3	4,4
% от исходного количества:				
$N(NH_2)$		82,8	84,5	69,5
$N(NH_4^+)$		20,3	14,1	27,0
Убыль $CO(NH_2)_2$ при сушке, г		0,24	0,43	1,69
$K_{1с}$, %	87,3	72,0	72,4	58,7
$K_{2с}$, %	80,3	76,3	68,6	61,3

Содержание орто- и полифосфатов в продуктах сушки суспензий

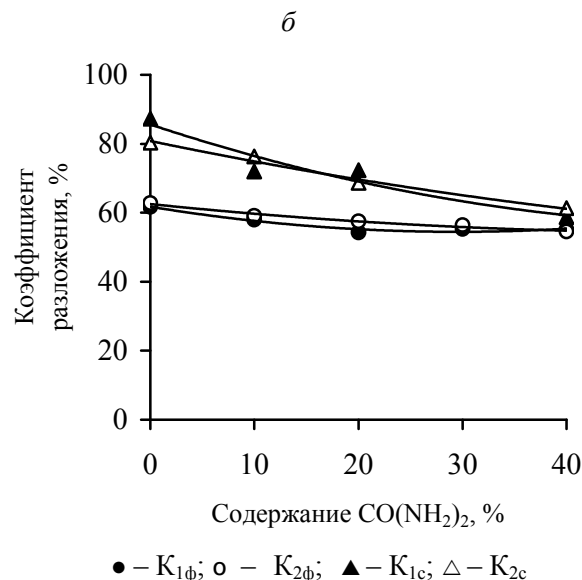
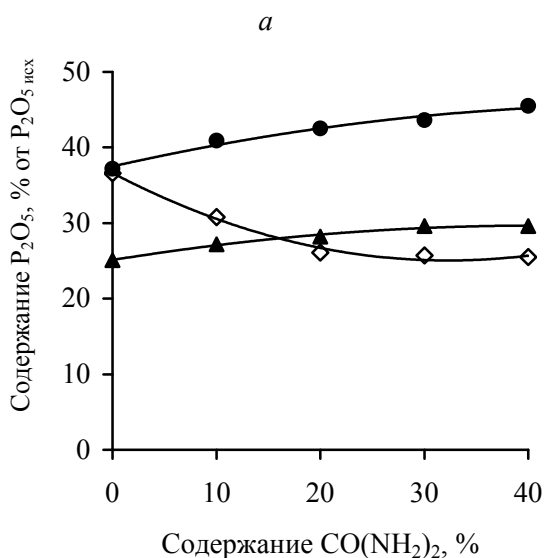
Показатели процесса	Содержание $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в исходной жидкой фазе, %							
	0		10		20		40	
	орто	поли	орто	поли	орто	поли	орто	поли
Содержание P_2O_5 , % от навески:								
P_2O_5 вод	40,5	0	31,7	0,4	28,2	1,9	16,2	6,2
P_2O_5 усв	43,3	0,4	37,5	0,3	33,2	1,9	21,2	9,0
Содержание P_2O_5 , % от (P_2O_5 исх + P_2O_5 ЭФК):								
P_2O_5 вод	89,8	0	78,1	1,0	74,3	5,1	48,1	18,8
P_2O_5 усв	96,1	0,8	92,3	0,7	87,9	5,2	62,8	26,9
Содержание P_2O_5 , % от P_2O_5 исх:								
P_2O_5 вод – P_2O_5 ЭФК	59,3	0	12,2	3,8	<0 (99% от P_2O_5 ЭФК)		<0 (64% от P_2O_5 ЭФК)	
P_2O_5 усв – P_2O_5 ЭФК	84,0	3,3	69,2	2,8	51,3	21,1	<0 (84% от P_2O_5 ЭФК)	

Количество полифосфатов незначительно в образцах с исходным содержанием карбамида до 10% и несколько увеличивается с ростом содержания карбамида. Абсолютное количество карбамида, превратившегося в соли аммония, так же как и количество аммонийного азота, с ростом содержания карбамида увеличивается. В то же время при исходном содержании карбамида 20–40% найденное количество водорастворимого P_2O_5 в виде ортоформ меньше P_2O_5 ЭФК, а при содержании карбамида 40% суммарное количество водорастворимого P_2O_5 в виде орто- и полиформ и даже количество лимоннорастворимого P_2O_5 в виде ортоформ становится меньше P_2O_5 ЭФК. (В этих случаях содержание P_2O_5 вод и P_2O_5 усв рассчитано относительно P_2O_5 ЭФК.) Это указывает на то, что при сушке суспензий, содержащих выше 20% карбамида, происходит переход P_2O_5 ортофосфорной кислоты в водорастворимые полиформы и в лимоннорастворимые формы орто- и полифосфатов. Из водорастворимых соединений, наряду с ортофосфорной кислотой, дигидрофосфатами аммония и кальция, в продуктах сушки суспензий возможно присутствие полифосфорных кислот и полифосфатов аммония, из водонерастворимых – гидрофосфата и полифосфатов кальция и двойных орто- и полифосфатов кальция-аммония. В образце с исходным содержанием карбамида 20% присутствуют только водорастворимые полифосфаты, в образце с исходным содержанием карбамида 40% часть полифосфатов не растворима в воде, но растворима в лимонной кислоте.

Первичное образование полиформ происходит, по-видимому, в результате поликонденсации ортофосфорной кислоты. Дегидратация ортофосфорной кислоты происходит при температу-

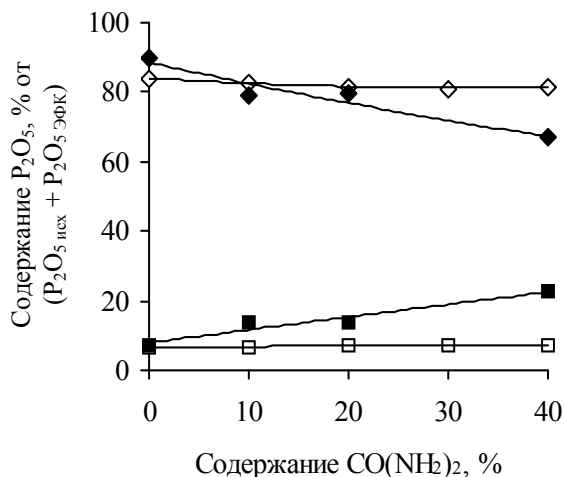
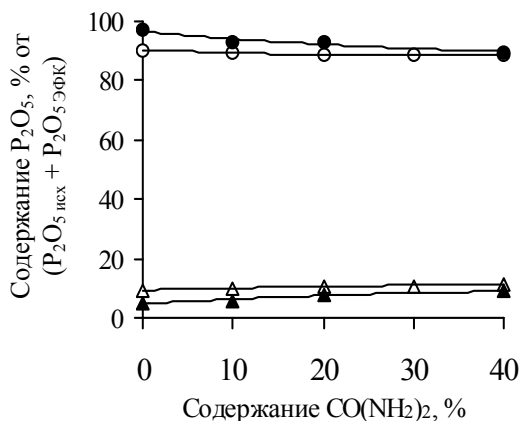
ре выше 115°C [13], однако известно, что в продуктах нагревания фосфата карбамида при температурах ниже температуры его плавления в интервале 80–117°C уже присутствуют полифосфаты [14]. Разложение карбамида с удалением аммиака начинается при его плавлении (132°C), но при нагревании водного раствора карбамида выше температуры 80°C происходит его гидролиз с образованием карбоната аммония [15]. Можно предположить, что гидролиз карбамида протекает в большей степени в присутствии фосфорной кислоты за счет ее дегидратации, что приводит к образованию полифосфорных кислот и их аммонийных солей, которые в свою очередь могут вступать в реакции с присутствующими в суспензии фосфатами кальция.

Для построения графических зависимостей, показывающих распределение P_2O_5 между различными формами в продуктах сушки суспензий, и для сравнения данных до и после сушки, использованы значения содержания различных форм P_2O_5 относительно суммарного количества P_2O_5 фосфорита и ЭФК, поскольку, как указывалось выше, рассчитать значения содержания некоторых форм P_2O_5 относительно P_2O_5 исх при высоких концентрациях карбамида не представляется возможным. Приведенные на рис. 1, в результаты показывают, что при сушке суспензий происходит увеличение содержания усвояемых и уменьшение неусвояемых фосфатов, ведущее к росту K_1 и K_2 соответственно. Кроме того, при сушке карбамидсодержащих суспензий доля водорастворимых фосфатов уменьшается, но увеличивается количество фосфатов, не растворимых в воде, но растворимых в лимонной кислоте, причем с ростом содержания карбамида эта тенденция прогрессирует. Зависимость K_1 и K_2 от содержания карбамида представлена на рис. 1, б.



◇ – P₂O₅ вод; ▲ – P₂O₅ усв. ос; ● – (P₂O₅ общ. ос – P₂O₅ усв. ос)

в



До сушки: ○ – (P₂O₅ вод + P₂O₅ усв. ос); △ – (P₂O₅ общ. ос – P₂O₅ усв. ос); ◇ – P₂O₅ вод; □ P₂O₅ усв. ос;
после сушки: ● – P₂O₅ усв.; ▲ – (P₂O₅ общ – P₂O₅ усв.); ◆ – P₂O₅ вод; ■ – (P₂O₅ усв – P₂O₅ вод)

Рис. 1. Зависимость показателей процесса разложения фосфорита фосфорной кислотой от содержания карбамида: а – в отфильтрованных суспензиях; б, в – сравнение данных до и после сушки

Из приведенных данных следует, что при сушке суспензий происходит дальнейшее разложение фосфорита, однако при этом степень разложения также уменьшается с ростом содержания карбамида, причем торможение процесса проявляется в большей степени, чем до сушки.

Уменьшение степени разложения фосфорита фосфорной кислотой при сушке суспензий с ростом содержания карбамида также может быть связано с уменьшением a_{H⁺}, но в данном случае это в большей степени обусловлено превращениями карбамида, приводящими к нейтрализации кислот, и образованием нерастворимых в воде соединений.

По данным рентгенофазового анализа, основными кристаллическими фазами, присутст-

вующими в промытых и высушенных осадках, полученных после разбавления и фильтрации суспензий, являются SiO₂ и исходный апатит. На рентгенограммах продуктов сушки суспензий также присутствуют рефлексы SiO₂ и исходного апатита. Кроме того, на рентгенограмме образца, не содержащего карбамид, и образца с исходным содержанием карбамида 10% присутствуют рефлексы Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O высокой интенсивности, а для образцов с содержанием 30 и 40% карбамида – исчезают рефлексы Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O и появляются рефлексы CO(NH₂)₂ и NH₄H₂PO₄.

ИК спектр образца, не содержащего карбамид, практически соответствует ИК спектру Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O (рис. 2).

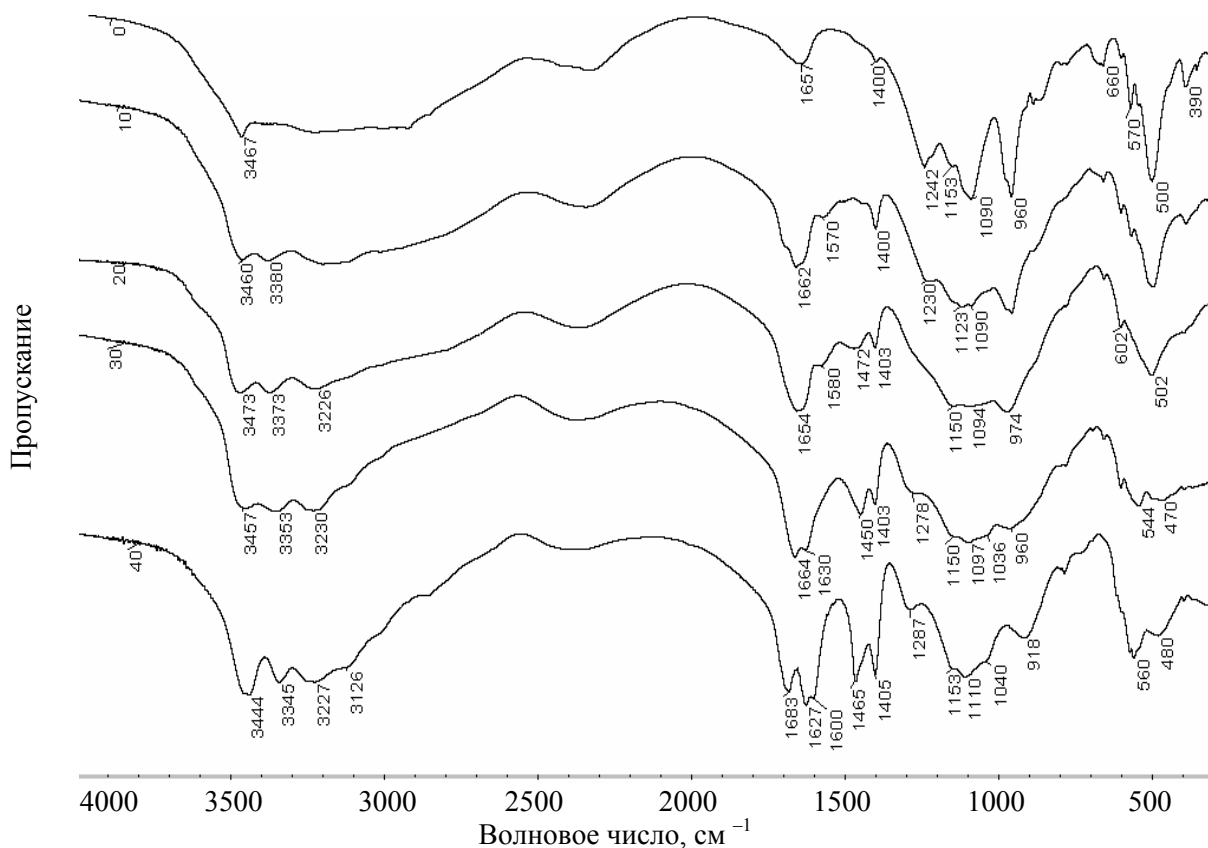


Рис. 2. ИК спектры продуктов сушки суспензий, полученных при фосфорнокислом разложении фосфорита: обозначения ИК спектров соответствуют исходному содержанию карбамида, %

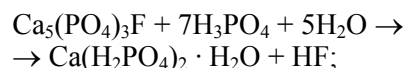
В ИК спектрах карбамидсодержащих образцов появляется полоса при $1400\text{--}1405\text{ см}^{-1}$, характерная для иона аммония. Полосы при 1680 , 1625 , 1600 и 1465 см^{-1} , характерные для карбамида, присутствуют только в ИК спектре образца с исходным содержанием карбамида 40% . Это согласуется с данными рентгенофазового анализа: на рентгенограмме этого образца относительная интенсивность рефлекса, соответствующего характерному межплоскостному расстоянию карбамида, составляет 100% . В ИК спектре образца с исходным содержанием карбамида 20% указанные полосы видоизменяются, смещаются до 1654 , 1580 и 1472 см^{-1} и соответствуют соединению карбамида с дигидрофосфатом кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [7]. По изменениям полос поглощения в этой области можно заключить, что в образцах с исходным содержанием карбамида 10 и 30% присутствует смесь $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и смесь $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ соответственно. Отсутствие на рентгенограммах образцов рефлексов, характерных для данного аддукта, указывает на его присутствие в аморфной фазе.

По данным рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии, присутствие в продуктах сушки суспензий гидрофосфата кальция, полифосфатов аммония и двойных орто- и пиррофосфатов кальция – аммония, в частности $\text{Ca}_2\text{NH}_4\text{H}_7(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

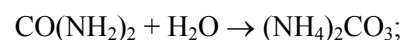
и $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [5, 7, 16], не исключается. Однако, учитывая близость межплоскостных расстояний этих соединений и присутствующих дигидрофосфатов кальция и аммония, апатита и кварца, а также невысокую долю P_2O_5 в виде полиформ, однозначно их идентифицировать в смеси затруднительно. Кроме того, является возможным присутствие этих соединений в аморфном состоянии. Идентификация такой многокомпонентной смеси по ИК спектрам дополнительно осложняется присутствием карбамида.

Заключение. На основании полученных данных можно заключить, что при разложении фосфорита фосфорной кислотой в присутствии карбамида с последующей сушкой образующихся суспензий протекают следующие химические реакции:

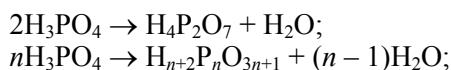
– основной процесс разложения апатита фосфорной кислотой:



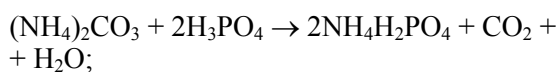
– гидролиз карбамида с образованием карбоната аммония:



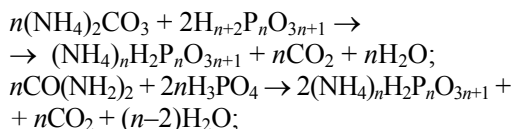
– поликонденсация ортофосфорной кислоты с образованием пиррофосфорной кислоты и возможно других полифосфорных кислот:



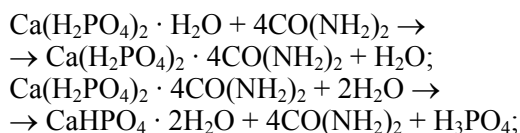
– взаимодействие карбоната аммония с ортофосфорной кислотой с образованием дигидрофосфата аммония:



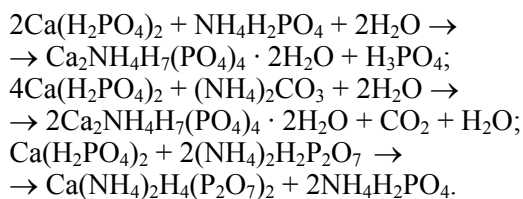
– взаимодействие карбоната аммония с полифосфорными кислотами с образованием соответствующих полифосфатов аммония; не исключается также их образование без предварительного разложения карбамида:



– образование аддукта карбамида с дигидрофосфатом кальция и его гидролиз:



– образование двойных фосфатов кальция – аммония:



Приведенные данные показали, что процесс разложения фосфорита фосфорной кислотой и сушки суспензий в присутствии карбамида, а также образующиеся в результате продукты являются весьма сложными объектами. В зависимости от количества введенного карбамида возможно получение удобрений с различным содержанием водорастворимых, лимоннорастворимых и полимерных фосфатов. Поскольку в присутствии карбамида происходит уменьшение степени разложения природных фосфатов и превращение амидного азота в аммонийный, то с точки зрения технологии получения НРК-удобрений введение карбамида целесообразно осуществлять после стадии разложения фосфорита.

Литература

1. Лапа, В. В. Потребность и перспективы применения минеральных удобрений в Республике Беларусь / В. В. Лапа // Перспективы производства минеральных удобрений в Республи-

ке Беларусь: материалы Респ. науч.-практ. конф., Минск, 29 сент. 2005 г. – Минск: Юнипак, 2005. – С. 5–9.

2. Состояние и перспективы производства фосфорных и комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин [и др.] // Вестник Белнефтехима. – 2006. – № 10. – С. 46–51.

3. Двойной суперфосфат. Технология и применение / М. А. Шапкин [и др.]. – Л.: Химия, 1987. – 216 с.

4. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М. М. Винник [и др.]; под общ. ред. М. М. Винник. – М.: Химия, 1975. – 218 с.

5. JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.

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

7. Crystallographic properties of fertilizer compounds / J. R. Lehr [et al.] // Chem. Eng. Bull. – 1967. – № 6. – 166 p.

8. Растворимость в системе мочевины – фосфорная кислота – вода / И. М. Каганский [и др.] // ЖПХ. – 1964. – Т. 37, № 5. – С. 1111–1116.

9. Растворимость карбамида, тиокарбамида и ацетамида в растворах гексафторкремниевой кислоты / Б. А. Беремжанов [и др.] // ЖНХ. – 1987. – Т. 32, № 1. – С. 256–259.

10. Мельников, Л. Ф. Взаимодействие фосфорно- и азотнокислого карбамида с фосфатами магния / Л. Ф. Мельников, М. Н. Набиев; Узб. хим. журн. АН УЗССР. – Ташкент, 1976. – 10 с. – Деп. в ВИНТИ 02.04.76, № 996–76.

11. Якубджанова, С. П. Растворимость тетракарбамида монокальцийфосфата в воде / С. П. Якубджанова, М. А. Касимова // Узб. хим. журн. – 1973. – № 6. – С. 18.

12. Якубджанова, С. П. Физико-химические свойства монокальцийфосфата карбамида / С. П. Якубджанова [и др.] // Хим. пром-сть. – 1976. – № 4. – С. 285–286.

13. Лепилина, Р. Г. Термограммы неорганических фосфатных соединений / Р. Г. Лепилина, Н. М. Смирнова. – Л.: Наука, 1984. – 334 с.

14. Термическое разложение ортофосфата карбамида при температурах ниже температуры его плавления / А. Н. Сарбаев [и др.] // ЖПХ. – 1974. – Т. 47, № 1. – С. 32–35.

15. Кучерявый, В. И. Синтез и применение карбамида / В. И. Кучерявый, В. В. Лебедев. – Л.: Химия, 1970. – 448 с.

16. Calcium Ammonium Orthophosphates / A. W. Frazier [et al.] // J. Agricult. Food Chem. – 1964. – Vol. 12, № 3. – P. 198–201.

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ АММОНИЙНЫХ МЕТАЛЛОФОСФАТОВ

It is shown, that the change of phase structure, chemical composition of metallophosphatic fire retardants and products of their heat treatment at 200–500 °C leads to the increase of their heat-insulating abilities due to the formation of intumescent coverings and isolating melts. The compositions show optimum fireproof properties if they form on the surface of wood intumescent structures and thin melts, which do not block the liberation of volatile nitrogenated inhibitors of burning in a gas phase. The quantitative yield of volatile inhibitors of burning to a flaming zone is determined by features of processes of transformation of fire-retardant systems in a pre-ignition zone of the condensed phase.

Введение. Водная дисперсия аммонийных металлофосфатов в растворе фосфата аммония с общим массовым соотношением основных компонентов $Al_2O_3 : ZnO : P_2O_5 : SiO_2 : NH_3 = 1,0 : 2,4 : 17,3 : 1,0 : 3,9$ (огнезащитный состав «Метафосил» [1]) нашла практическое применение в качестве огнезащитного состава для лесных горючих материалов и древесины. Ранее показано [2, 3], что высокая огнезащитная эффективность состава обусловлена его воздействием как на процессы термолитиза древесных материалов в конденсированной фазе, так и на протекание цепных реакций в газовой фазе, при этом предположено, что наиболее ощутимый вклад в потухание целлюлозных материалов вносят процессы, протекающие с участием летучих азотсодержащих ингибиторов горения в пламенной зоне. Вместе с тем следует отметить, что до настоящего времени в литературе наиболее распространенной точкой зрения относительно ингибирующего действия замедлителей горения является сдвиг в их присутствии термолитиза древесины в сторону образования карбонизированных продуктов и воды [4].

С целью нахождения доминирующих процессов, вносящих определяющий вклад в ингибирование горения древесных материалов, проведено последовательное целенаправленное модифицирование «Метафосила» таким образом, чтобы, с одной стороны, преимущественно воздействовать на процессы, протекающие при горении древесины в конденсированной фазе, а с другой стороны, в газовой фазе. Поставленная задача решалась проведением сопоставительных исследований физико-химических и термических свойств модифицированных составов с их огнезащитной эффективностью. Одновременно исследовали термические превращения огнезащитных исследуемыми составами древесных опилок.

Синтез огнезащитных составов (ОС) осуществляли золь-гель методом в две стадии [1] с введением модификаторов на первой или второй стадии синтеза.

Огнезащитную эффективность продуктов синтеза определяли по ГОСТ 16363–98 и выра-

жали в процентах потери массы при огневом воздействии на огнезащитные образцы.

Теплоизолирующую способность базового и модифицированных составов определяли по изменению во времени скорости охлаждения нагретой до 350 °C металлической пластины с образовавшимся на ее поверхности слоем вспученного огнезащитного покрытия. Вспучивающий эффект этих же составов сравнивали по высоте образовавшегося вспененного слоя при их нагревании до температур 300–350 °C в течение фиксированного времени (40 мин). За результат принимали среднее значение высоты вспененного слоя, образующегося в результате нагрева (не менее пяти образцов). Выбор температурного интервала, в котором исследовали изолирующие свойства базового и модифицированных составов, обусловлен началом интенсивной деструкции и газификации древесины во время термолитиза.

Рентгенофазовый анализ исходных и модифицированных образцов до и после прогрева проводили на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_{α} излучение).

Термическое поведение синтезированных составов и огнезащитных ими опилок исследовали на дериватографе системы Paulic-Paulic-Erdey в условиях возрастания температуры со скоростью 5 град/мин от 20 до 600 °C в воздушной атмосфере. Поступление азот- и фосфорсодержащих соединений в газовую фазу находили по разности содержания азота и фосфора в исходных и прогретых при 200–500 °C огнезащитных опилках. Азот определяли методом Тюрина [5], фосфор – спектрофотометрически [6]. Эффективную энергию активации процесса термического разложения исходной и огнезащитной древесины определяли дифференциальным методом по известным методикам [7, 8, 9], используя аррениусовскую зависимость $k = k_0 \exp(-E_{\text{акт}} / RT)$, где k – константа скорости; k_0 – предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{акт}}$ – эффективная энергия активации, кДж/моль; R – газовая постоянная ($R = 8,314$ кДж/(моль·К)); T – температура, К. Мгновенные значения $E_{\text{акт}}^*$ в координатах $\ln k - 1 / RT$ определяли как тангенс угла наклона касательной к экспериментальной термограви-

метрической кривой в точках с шагом не более 1,5 градуса. За эффективную энергию активации принимали среднее арифметическое мгновенных значений в интервале температур, соответствующих протеканию определенной стадии брутто-процесса термического разложения древесины.

Основная часть. Для нахождения стадии, в наибольшей степени изменяющей условия тепло- и массопереноса при горении древесных материалов, и поиска оптимальной рецептуры ОС изменение химического состава «Метафосила» (принятого за базовый состав) проводили таким образом, чтобы модифицированные продукты воздействовали на процессы замедления горения преимущественно либо в конденсированной, либо в газовой фазах. В результате модифицирования базового состава (табл. 1, состав 1) на первой и / или второй стадии синтеза получено три серии огнезащитных составов, различающихся природой и содержанием пленкообразующих и нейтрализующих агентов.

Изменения огнезащитного эффекта в зависимости от усиления изолирующих свойств в конденсированной фазе (к-фазе) достигали в результате регулирования химической формулы состава, вследствие чего в широком температурном интервале пиролиза древесины (200–500 °С) на поверхности огнезащитных образцов наблюдалось образование пористых продуктов термолитиза, обладающих теплоизолирующими свойствами. Составы первой (табл. 1, составы 2–5) и второй (составы 6–9) серий получены введением в реакционную пульпу на первой стадии синтеза взамен ZnO или его части недефицитных, экологически безопасных оксидов щелочноземельных металлов (кальция и/или магния), снижающих вязкость и температуру образования расплавов металлофосфатных систем [10, 11].

С целью преимущественного ингибирования процессов горения в пламенной зоне базовую рецептуру изменяли введением модификаторов, способных при терморазложении обеспечивать выход большего по сравнению с исходным составом количества летучих азотсодержащих соединений в газовую фазу. С этой целью синтезированы составы третьей серии (табл. 1, составы 10–12), в которых на стадии нейтрализации в базовую рецептуру дополнительно вводили азотсодержащие органические соединения (карбамид и гексаметиленetetрамин).

Предварительно показана возможность изменения теплоизолирующих свойств продуктов термообработки образцов, полученных по базовой рецептуре, где в качестве одного из нейтрализующих агентов использовался раствор NaOH [12]. Найдено, что максимальными теплоизолирующими свойствами обладает модифицированный состав, полученный с приме-

нием комплексного нейтрализующего агента (жидкое стекло, аммиачная вода и гидроксид натрия, взятые в пересчете на оксиды и аммиак в массовых соотношениях $\text{SiO}_2 : \text{NH}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 0,9 : 6,6$).

Изменение условий теплообмена между газовой и конденсированной фазами возможно не только за счет образования на пиролизующейся поверхности огнезащитного материала вспученных поверхностных слоев, но и за счет расширения температурного диапазона образования изолирующих расплавов. При синтезе составов первой (кальцийсодержащие составы) и второй серий (кальций-, магний-, цинксодержащие составы) использовали рецептуру комплексного нейтрализатора, позволяющего получать ОС с лучшей вспучивающей способностью. Предполагалось, что наряду с хорошей вспучивающей способностью удастся достигнуть расширения температурного диапазона образования расплавов за счет снижения их вязкости. При замене в рецептуре базового состава пленкообразующего агента – оксида цинка на оксиды кальция и/или магния и одновременном использовании комплексного нейтрализующего агента (табл. 1, составы 2 и 6) найдено, что эффект вспучивания максимально усиливается. Как видно из данных табл. 1, несмотря на значительно более высокие теплоизолирующие свойства этих составов по сравнению с базовым, для них наблюдается резкое снижение огнезащитной эффективности, что, по-видимому, может быть обусловлено низким содержанием азота в их составе. В дальнейшем для увеличения огнезащитной эффективности составов находили оптимальную концентрацию азотсодержащей компоненты, для чего внутри первой и второй серий количество гидроксида натрия в нейтрализующей смеси последовательно заменялось на гидроксид аммония. При этом количество жидкого стекла в нейтрализующем агенте оставалось таким же, как в базовой рецептуре, а соотношения азот- и натрийсодержащих компонент, в пересчете на оксид натрия и аммиак, варьировали следующим образом: $\text{NH}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 0,9 : 6,6; 2 : 3,3; 3 : 2; 3,9 : 0$.

В результате огневых испытаний составов первой и второй серий установлено, что близкую или более высокую эффективность по сравнению с базовым ОС проявляют составы с содержанием азота (в пересчете на аммиак) не менее трех массовых долей (табл. 1, составы 4, 5, 8 и 9). Однако однозначной связи между количеством азота и эффективностью ОС не выявлено: составы 8 и 9 при различном содержании азота имеют одинаковую эффективность, а состав 4 при более низком содержании азота эффективнее состава 5.

Предположено, что изменение огнезащитной эффективности в ряду составов 4, 5, 8 и 9 связано не только с содержанием в них азота, но и с различной вспучивающей способностью: недостаток азота в составах 4 и 8 по сравнению с базовым ОС компенсируется их способностью к образованию вспененных теплоизолирующих структур. Несомненно, что существует опреде-

ленный баланс между вкладами процессов, протекающих в конденсированной и газовой фазах, в прекращение горения древесины с участием продуктов термолитиза ОС. Испытания огнезащитной эффективности составов третьей серии (табл. 1, составы 10–12) показали, что по сравнению с базовым более высокую эффективность проявляет только состав с карбамидом (состав 12). По результатам огневых испытаний установлено, что из двух модифицированных аминами составов, имеющих одинаковое содержание азота в рецептуре (N : P = 1,58 : 1), второй состав эффективнее первого, что, по-видимому, может быть обусловлено более широким температурным интервалом разложения карбамида по сравнению с ГМТА.

Для исследования причин различного огнезащитного действия составов сужали круг синтезированных систем металлофосфатов, выбирая из них ОС разной эффективности, активные преимущественно в к-фазе за счет усиления теплоизолирующей способности (составы 2 и 6, 4 и 8) или в газовой фазе за счет увеличения выхода летучих азотсодержащих ингибиторов горения (составы 10 и 12). Далее в сопоставительном плане исследовали их термические свойства и фазовый состав продуктов прогрева.

Рентгенографически установлено, что кристаллическая составляющая базового ОС представлена дигидрофосфатом аммония и аммонийным фосфатом цинка (NH_4ZnPO_4). Кристаллическая фаза составов первой и второй серий (кальций-, магнийсодержащих составов) представляет собой дигидрофосфат натрия (составы 2, 6), дигидрофосфат аммония (составы 4, 8). Составы третьей серии кроме NH_4ZnPO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ содержат карбамид (состав 12) или двузамещенный фосфат аммония с примесью неидентифицированной фазы (состав 10).

Исследованием изменения физического состояния всех модифицированных составов при нагревании в интервале температур 150–300 °С установлено, что образование расплавов наблюдается при температурах на 50–100 °С более низких, чем у базового состава (300 °С). При этом в продуктах прогрева составов первой и второй серий (составы 2 и 6) с помощью рентгенофазового анализа обнаруживаются наряду с аморфной фазой конденсированные фосфаты (пирофосфаты натрия). После прогрева в интервале 400–500 °С плавы кальций-, магнийсодержащих модифицированных составов (составы 2, 4, 6, 8) наряду с аморфной фазой содержат стеклообразующий двойной метафосфат – $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{PO}_3)_6$.

Таблица 1

Химический состав, теплоизолирующие и огнезащитные свойства базового и модифицированных ОС

№ серии	№ ОС	Пленкообразующий агент	Массовые соотношения компонентов составов $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} : \text{MgO} : \text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 :$ $: \text{SiO}_2 : \text{NH}_3 : \text{Na}_2\text{O}$	Нейтрализующий агент	Средняя высота вспученного слоя, мм	Эффективность*, (ГОСТ 16363), $\Delta m, \%$
	1	ZnO	1,0 : 2,4 : 0 : 0 : 17,3 : 1,0 : 3,9 : 0	ж. стекло, NH_4OH	2,5	15,6
1	2	CaO	1,0 : 0 : 0 : 1,7 : 17,3 : 1,0 : 0,9 : 6,6	ж. стекло,	6,6	44,2
	3		NH_4OH ,	5,0	20,2	
	4		NaOH	6,0	10,0	
	5		ж. стекло, NH_4OH	1,5	13,7	
2	6	ZnO,	1,0 : 0,8 : 0,4 : 0,6 : 17,3 : 1,0 : 0,9 : 6,6	ж. стекло,	7,2	42,5
	7	MgO,	1,0 : 0,8 : 0,4 : 0,6 : 17,3 : 1,0 : 2,0 : 3,3	NH_4OH ,	6,2	18,7
	8	CaO	1,0 : 0,8 : 0,4 : 0,6 : 17,3 : 1,0 : 3,0 : 2,0	NaOH	4,5	15,2
	9		1,0 : 0,8 : 0,4 : 0,6 : 17,3 : 1,0 : 3,9 : 0	ж. стекло, NH_4OH	0,5	15,3
3	10	ZnO	1,0 : 2,4 : 0 : 0 : 17,3 : 1,0 : 14,0** : 0	ж. стекло, ГМТА	30,0	18,0
	11		1,0 : 2,4 : 0 : 0 : 17,3 : 1,0 : 7,2** : 0	ж. стекло,	10,0	18,3
	12		1,0 : 2,4 : 0 : 0 : 17,3 : 1,0 : 14,5** : 0	КМ, NH_4OH	20,0	14,3

* Привес ОС на древесине 8–9 %.

** С учетом азота КМ и ГМТА в пересчете на аммиак.

В аналогичных условиях продукты прогрева составов третьей серии (составы 10, 12) рентгеноаморфны. Необходимо отметить, что составы, содержащие амины, в температурном интервале 350–500 °С склонны к высокократному вспучиванию с образованием мелкопористых «шапок» высотой от 2–4 (состав 12) до 5–9 см (состав 10). Так как модифицированные составы различной эффективности обладают примерно одинаковой способностью к образованию стеклообразных расплавов и вспученных теплоизолирующих покрытий в широком интервале температур, усиление только физического фактора не является необходимым и достаточным условием для прекращения горения древесины.

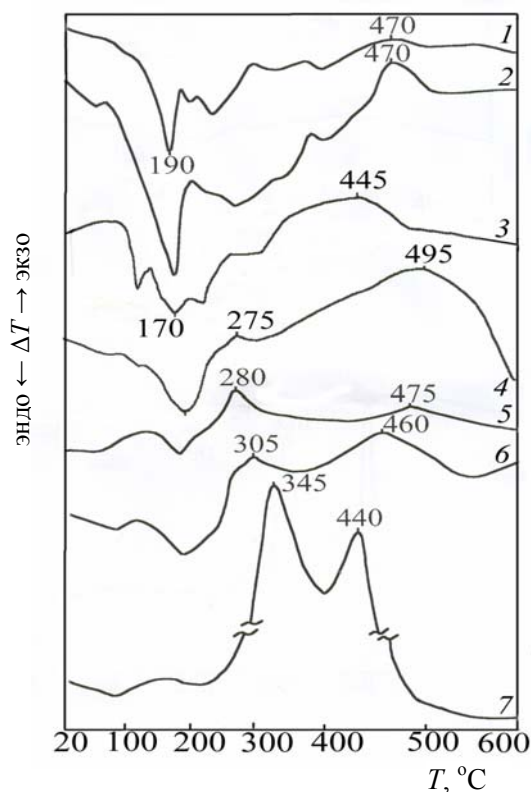


Рисунок. Кривые ДТА:

1 – «Метафосил»; 2 – состав 4; 3 – состав 12;
4, 5, 6 – опилки, обработанные составом 12,
«Метафосилом» и составом 4; 7 – исходные опилки

По данным дериватографического анализа, на кривых ДТА базового и всех модифицированных составов (табл. 2, рисунок, кривые 1–3) в интервале температур 130–270 °С наблюдается глубокий эндотермический эффект, обусловленный термическим разложением дигидрофосфата аммония и аммонийных металлофосфатов, являющихся основой огнезащитных составов. В рассматриваемом температурном интервале одновременно протекают как поликонденсация и плавление (200 °С) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с образованием пирофосфатного аниона [13], так и процессы термолитиза АМФ, сопровождаю-

щиеся выделением воды и аммиака с одновременным образованием рентгеноаморфных конденсированных фосфатов [14]. При нагревании составов, содержащих амины (рисунок, кривая 3), в том же температурном интервале одновременно с термическими превращениями металлофосфатной матрицы происходит плавление и разложение исходных модификаторов (КМ, ГМТА) и их взаимодействие с другими продуктами термолитиза [15]. При дальнейшем повышении температуры (270–400 °С) происходит более глубокая поликонденсация моноаммонийфосфата с образованием фосфатных анионов со средней длиной цепи, равной 10. В интервале температур 400–530 °С на кривых ДТА всех исследуемых составов наблюдается пологий экзотермический эффект, вызванный частичной кристаллизацией полифосфата аммония и продуктов термолитиза металлофосфатов [13, 14].

На кривых ДТА исходных опилок имеется два экзотермических эффекта: первый с максимумом 345 °С обусловлен, согласно [16], термическим разложением древесины и пламенным горением образующихся летучих продуктов термолитиза, а второй экзотермический эффект с максимумом 440 °С соответствует процессу гетерогенного горения обугленного остатка.

Согласно кривой ТГ потеря массы протекает в три стадии (табл. 2), с максимальной потерей массы (62 %) в интервале температур 240–340 °С.

В присутствии ОС характер термического разложения опилок меняется: резко снижаются интенсивности экзопиков и изменяются температуры их максимумов. Сдвиг первого максимума на кривой ДТА (табл. 2, рисунок) для образцов древесины, обработанных ОС, в сторону более низких температур (на 15–70 °С) с одновременным уменьшением потери массы на второй стадии термической деструкции свидетельствует о преимущественном термолитизе древесины по дегидратационному пути, который реализуется в присутствии ОС и продуктов их разложения с образованием карбонизованного остатка. Сдвиг второго экзотермического эффекта на кривых ДТА в высокотемпературную область может быть обусловлен как образованием на поверхности огнезащитной древесины экранирующего слоя из карбонизованных продуктов, вспененных структур и расплавов, так и поступлением в газовую фазу летучих ингибиторов горения, в результате чего происходит охлаждение пламени и снижается теплоприход к пиролизующемуся в к-фазе горючему материалу.

При исследовании кинетических закономерностей термолитиза образцов исходной и огнезащитной древесины в интервале температур второй стадии потери массы (табл. 2) определены эффективные энергии активации.

Данные комплексного термического анализа (ТГ, ДТА), эффективная энергия активации процесса термолитиза исходных и огнезащитных опилок на начальной стадии, огнезащитная эффективность ОС

№ ОС	Потеря массы (кривая ТГ), % (интервал температур, °С)				Температуры максимумов эффектов на кривой ДТА, °С			$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	Эффективность, Δm , %
	Общая	Первая стадия	Вторая стадия	Третья стадия	Эндо-эффект	Первый экзо-эффект	Второй экзо-эффект		
–	97,2	10,2 (20–240)	62,6 (240–340)	23,9 (340–600)	–	345	440	139,5	65,7
1	52,2	5,7 (50–180)	21,5 (180–280)	25,0 (280–600)	190	280	475	26,8	16,0
2	55,5	6,9 (50–200)	18,5 (200–300)	30,0 (300–600)	180	330	450	81,4	44,2
4	49,7	4,4 (50–175)	16,0 (175–280)	18,7 (280–600)	190	305	460	48,6	10,0
6	56,3	9,4 (50–215)	18,8 (215–290)	28,1 (290–600)	190	315	460	63,7	42,5
8	70,6	16,0 (50–150)	26,6 (150–290)	28,0 (290–600)	200	310	450	31,3	15,2
10	71,5	15,9 (50–180)	31,8 (180–290)	23,8 (290–600)	195	275	495	17,0	18,0
12	72,0	5,6 (50–140)	42,8 (140–280)	23,7 (280–600)	170	275	495	22,6	14,3

Полученные значения эффективных энергий активации свидетельствуют о том, что ОС на основе аммонийных металлофосфатов выступают в роли модификаторов древесины, способствующих протеканию ее термолитиза по пути процесса каталитической дегидратации целлюлозной составляющей с образованием преимущественно негорючих продуктов (H_2O и CO_2) и карбонизованного поверхностного изолирующего слоя. Характерно, что при обработке древесины ОС, в присутствии которых первый пик на кривых ДТА сдвигается дальше в область более низких температур (табл. 2, составы 1, 4, 8, 10, 12), $E_{\text{акт}}$ процесса деструкции исходной древесины снижается в 3–5 раз, что, вероятно, свидетельствует о высокой карбонизирующей активности этих составов в отношении древесины.

Исходя только из дериватографических данных, затруднительно объяснить причину высокой

эффективности одних ОС и низкой эффективности других, так как для составов, имеющих различный огнезащитный эффект (табл. 2, составы 2 и 4, 6 и 8), наблюдаются близкие значения температур второго экзоэффекта. При этом необходимо отметить, что общая потеря массы образцов древесины, обработанной составами различной эффективности, не имеет однозначной связи с данными по потере массы этими же образцами при огневом воздействии. Следовательно, процессы, протекающие по механизму каталитической дегидратации, нельзя считать определяющими при ингибировании горения древесины исследуемыми составами.

Проследим, как изменяется огнезащитная эффективность базового и модифицированных ОС в зависимости от суммарного поступления летучих азот- и фосфорсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу при термообработ-

ке огнезащитных опилок (табл. 3). Данные табл. 3 свидетельствуют, что для исследуемых ОС в целом существует корреляция между количественным поступлением азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу и огнезащитной эффективностью составов.

Обращает на себя внимание то, что в случае наиболее эффективного состава 4, содержащего оксид кальция, поступление летучих соединений азота в газовую фазу выше по сравнению с этим же показателем для состава, содержащего оксиды цинка, кальция и магния (состав 8). Этот факт, по-видимому, можно объяснить разницей в вязкости металлофосфатных систем, содержащих оксиды различных щелочноземельных металлов. Исходя из того что при температуре 500 °С вязкость расплава метафосфата кальция в 5–6 раз ниже по сравнению с вязкостью расплава соответствующей соли магния [17], можно предположить, что на поверхности горения древесины, защищенной ОС, имеющими различную вязкость расплавов, основу которых, согласно [18], составляют метафосфаты металлов, создаются неодинаковые условия для выхода летучих ингибиторов горения в газовую фазу. Это может стать причиной различной эффективности составов, модифицированных кальций- и магниесодержащими компонентами.

Более низкая эффективность ОС, содержащего ГМТА (табл. 3, состав 10), по сравнению с базовым объясняется меньшим суммарным количеством азота, поступившим в газовую фазу в исследуемом интервале температур. Вероятно, высокая плотность и непроницаемость образовавшегося вспененного покрытия, эффективно препятствующего поступлению окислителя к горячей поверхности, одновременно явились препятствием для выхода азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу. Огнезащитная эффективность карбамидосодержащего ОС (состав 12), несмотря на более высокое содержание азота

в рецептуре и суммарное поступление азота в газовую фазу по сравнению с базовым ОС, возросла не так значительно, как можно было бы ожидать. Исходя из результатов химического анализа продуктов прогрева образцов древесины в присутствии состава 12 при температуре 200 °С установлено, что причиной этому может быть преждевременная потеря значительного количества азота (34 %) при терморазложении, в итоге летучие азотсодержащие ингибиторы горения покидают возможную зону реакции до начала стадии интенсивного термоллиза древесины (240 °С). В связи с этим предположено, что эффективность модифицированных ОС определяется не только количественным, но и своевременным, совпадающим с началом интенсивного термоллиза целлюлозной матрицы выходом азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу.

Закключение. Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно утверждать, что основным механизмом, ответственным за прекращение горения древесины с помощью исследованных ОС является ингибирование процессов в газовой фазе летучими соединениями азота. На примере состава 8, имеющего более низкое общее содержание азота по сравнению с «Метафосилом», достигнуты улучшенные огнезащитные свойства за счет изменения условий тепло- и массопереноса между пламенной зоной и пиролизующейся древесиной (образование карбонизованных продуктов, низковязких расплавов и вспененных теплоизолирующих слоев). Показана реальная возможность увеличения эффективности ОС путем создания условий для реализации нескольких механизмов прекращения горения. Установлено, что температурный интервал максимального выхода азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу должен совпадать с температурным интервалом начала интенсивного терморазложения целлюлозосодержащего материала.

Таблица 3

Суммарное поступление азота ($\sum N$) и фосфора ($\sum P$) в газовую фазу при термообработке* огнезащитных опилок в температурном интервале 200–500 °С

№ ОС	$\sum N$, г	$\sum P$, г	Огнезащитная эффективность	
			Потеря массы, %	Время горения, с
1 (базовый)	16,27	2,65	15,6	0
2	6,80	1,44	44,2	61
4	16,25	1,95	10,0	0
6	5,81	1,25	42,5	65
8	16,16	1,90	15,2	2
10	15,80	1,65	18,0	0
12	21,57	1,65	14,3	0

*Время термообработки 10 мин.

Примечание. Данные о поступлении азота и фосфора приведены в граммах в пересчете на 100 г опилок с учетом потери массы.

Литература

1. Состав для профилактики, локализации лесных пожаров и/или борьбы с ними: пат. 2149 Респ. Беларусь, МПК А 62 D 1/ 00, С 09 К 21/02 / Л. В. Кобец, В. В. Богданова, Н. М. Кобзева и др.; заявитель НИИ ПФП БГУ, НИИ ФХП БГУ, Гомельский хим. завод. – № 950285; заявл. 08.06.95; опубл. 30.06.98 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1998. – № 10. – С. 55.
2. Богданова, В. В. Огнезащитное действие замедлителей горения в целлюлозных материалах / В. В. Богданова, О. И. Кобец // Сб. науч. тр. / Ин-т леса НАН Беларуси. – Гомель, 2005. – Вып. 63: Проблемы лесоведения и лесоводства. – С. 325–327.
3. Богданова, В. В. Огнегасящий эффект замедлителей горения в синтетических полимерах и природных горючих материалах / В. В. Богданова // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. / НИИ ФХП БГУ; под ред. О. А. Ивашкевича. – Минск, 2003. – Вып. 2. – С. 344–375.
4. Кодолов, В. И. Критерии подбора замедлителей горения полимерных материалов / В. И. Кодолов, В. И. Повстугар, В. И. Михайлов // Теоретические и практические аспекты огнезащиты древесных материалов: сб. ст. – Рига: Зинатне, 1985. – С. 122–135.
5. Аринушкина, Е. В. Руководство по химическому анализу почв / Е. В. Аринушкина. – М.: Наука, 1970. – 487 с.
6. Марченко, З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – М.: Мир, 1971. – 570 с.
7. Шестак, Я. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
8. Павлова, С. А. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений (Методы аналитической химии) / С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Ю. И. Толчинский. – М.: Химия, 1983. – 120 с.
9. Plastics. Thermogravimetry (TG) of polymers. Part 2: Determination of activation energy: ISO 11358–2: 2005 (E).
10. Химический состав и свойства фосфат-содержащего декоративного стекла / В. Н. Макаров [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т. 36, вып. 5. – С. 736–739.
11. Рожнов, В. Б. О характере взаимосвязи некоторых физико-химических свойств расплавов метафосфатов щелочных и щелочноземельных металлов с природой катиона / В. Б. Рожнов, Д. З. Серазетдинов, А. Б. Бектуров // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1982. – № 5. – С. 1–5.
12. Богданова, В. В. Пути целенаправленного создания эффективных огнезащитных составов для древесины и лесных горючих материалов / В. В. Богданова, О. И. Кобец, Л. В. Радкевич // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: БГУ, 2005. – Вып. 2. – С. 186–192.
13. Разина, З. П. Исследование процесса поликонденсации монозамещенного ортофосфата аммония / З. П. Разина, Л. И. Кузнецов-Фетисов // Журн. прикл. химии. – 1975. – Т. 48, № 4. – С. 875–877.
14. Лепилина, Р. Г. Термограммы неорганических фосфатных соединений: справочник / Р. Г. Лепилина, Н. М. Смирнова; под ред. И. В. Тананаева. – Л.: Наука, 1984. – 334 с.
15. Химическая энциклопедия: в 5 т. / редкол.: И. Л. Кнунянц (гл. ред.) [и др.]. – М.: Большая Рос. энцикл., 1992. – 5 т.
16. Леонович, А. А. Теория и практика изготовления огнезащищенных ДСП / А. А. Леонович. – Л., 1989. – 175 с.
17. Мазурин, О. В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: справочник: в 5 т. // О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская; под ред. В. К. Лeko. – Л., 1987. – Т. 5: Однокомпонентные и двухкомпонентные оксидные системы. – 496 с.
18. Констант, З. А. Фосфаты двухвалентных металлов / З. А. Констант, А. П. Диндуне. – Рига, 1987. – 371 с.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЧНОСТИ И ЖЕСТКОСТИ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ

The critical analysis of known test methods characteristics of mechanical properties glass-ceramics materials intended for manufacturing of dental artificial limbs by level-by-level drawing on a metal basis opaque, dentine and enamel layers is lead. It is underlined an incorrectness of the technique incorporated in STB 51735–2002. The corrected technique of definition of Young module and strength at a bend is offered on advanced test complex AIsK-2 on the basis of tensile machine IR 5046-5. Tests glass-ceramics material received in $K_2O - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - SnO_2 - ZrO_2$ system have shown high accuracy of measurements of mechanical properties.

Введение. Зубной протез представляет собой достаточно сложную конструкцию, состоящую из металлического колпачка, покрытого тремя слоями стеклокерамического материала – опакowym, дентиновым и эмалевым. Изготовление его является многооперационным процессом, включающим последовательный обжиг каждого из нанесенных слоев при температуре 910–930 °С.

Качество протеза в значительной степени зависит от многих факторов, в том числе от механических свойств материалов, используемых для его изготовления. Возникающие в нем при работе механические напряжения не должны превышать предельно допустимых значений. Расчет этих напряжений представляет сложную инженерную задачу. Для его проведения необходимо располагать достоверными сведениями о характеристиках прочности и жесткости как металла, так и стеклокерамики, на него нанесенной.

Следует отметить, что наряду с другими факторами напряжения, возникающие в элементах протеза, как и в любой статически неопределимой системе, определяются жесткостью материала, т. е. его модулем упругости

(модулем Юнга) [1]. Напряжения на границе металл – стеклокерамика самого элемента также распределяются в зависимости от разности модулей Юнга металла и опак [2].

В связи с этим представляется актуальной разработка методики определения характеристик не только прочности, но и жесткости стоматологических материалов. В отличие от металлов и сплавов, для стоматологических материалов нормативными документами такие испытания вовсе не предусмотрены. Как правило, механические свойства стеклокерамики определяются только при одном виде нагружения, а именно при поперечном изгибе. Оценка качества производится по пределу прочности, рассчитанному по нормальным напряжениям.

Несомненно, наличие как растянутой, так и сжатой областей образца при изгибе дает некоторое представление о прочности материала. Однако для корректной оценки необходим правильный выбор схемы нагружения, относительных размеров образца, а также расчетных зависимостей.

В экспериментальной практике общепринятой является трехточечная схема нагружения образца, показанная на рис. 1.

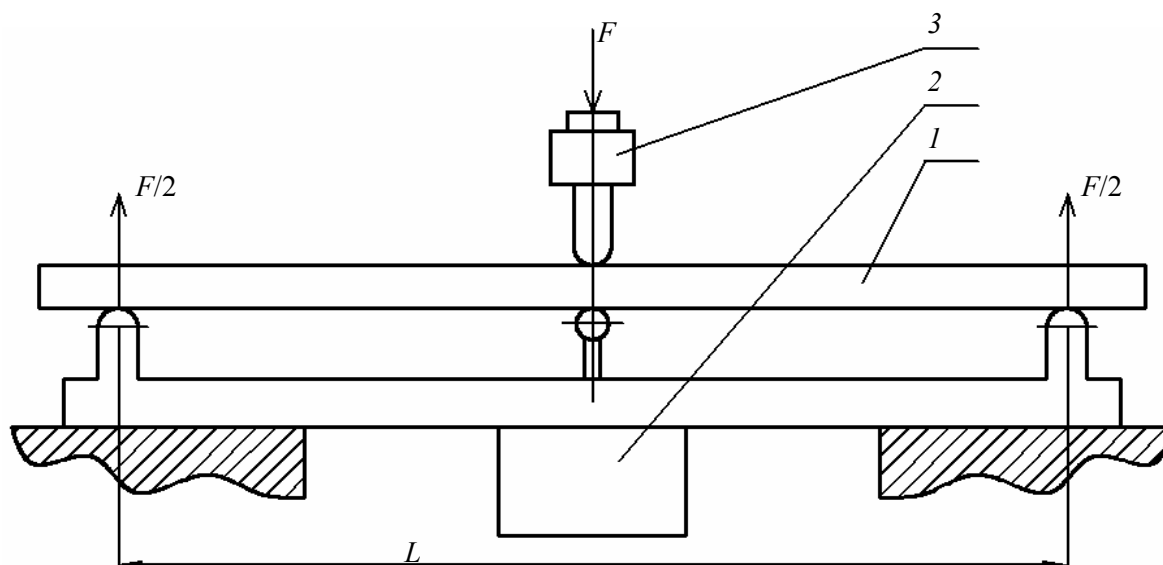


Рис. 1. Схема нагружения образца:

1 – образец, 2 – датчик прогиба (перемещения), 3 – силоизмерительный датчик

Ее очевидным достоинством является простота реализации. Однако наличие поперечной силы, действующей в образце l , помимо изгибающего момента, часто не учитывается, что приводит к значительной погрешности в оценке не только прочности, но и жесткости материала. Наиболее простой способ избежать этой погрешности состоит в уменьшении относительной толщины образца. Из сопротивления материалов известно, чем меньше высота сечения образца h при постоянной длине l , тем меньше влияние поперечной силы на ее прогиб и величину разрушающей нагрузки [1]. Для стеклокерамики отношение длины к высоте образца ограничивается технологическими возможностями. Относительно длинные образцы по разным причинам могут иметь искривленную ось, что недопустимо.

Известные нормативные документы: СТБ 51735–2002 [3], стандарт России ГОСТ Р 51735–2001 [4] (аутентичные в этой части ISO 6872–95 [5]) предписывают использовать образцы с $l/h = 15 / 5 = 3$. Как показывает расчет, при таких размерах образца его разрушение происходит от действия не только нормальных, но и в большей степени касательных напряжений. Поэтому предлагаемая в стандарте формула для вычисления нормальных напряжений предела прочности дает значительно заниженный результат.

В связи с изложенными замечаниями нами предлагается использовать образец с отношением $l/h = 40 / 3 = 13,3$. В этом случае общепринятые формулы для расчета как предела прочности, так и модуля Юнга при трехточечном изгибе дают погрешность менее 3 %, что вполне допустимо для решаемого круга задач.

Основная часть. Для проведения испытаний использовали призматические образцы с размерами $(40 \pm 2) \times (3 \pm 0,2) \times (8 \pm 0,3)$ мм.

Нагрузки образцов производили при помощи испытательного комплекса АИСК-2, созданного на базе разрывной машины ИР 5046-5. Целью доработки являлась автоматизация процесса испытания и обработки его результатов. Отличительная особенность новшеств заключалась в установке на машину двух дополнительных датчиков перемещения. Один из них (рис. 1, поз. 2) предназначен для измерения прогиба образца, другой – для контроля положения подвижной траверсы в режиме автоматического испытания. Кроме того, был установлен дополнительный датчик силы (рис. 1, поз. 3). Все датчики являются электронно-механическими, выполненными на базе тензорезисторов. Для их подключения к персональному компьютеру (ПК) использован многоканальный 16-разрядный аналого-цифровой преобразователь фирмы Advantech. Для связи датчиков с ПК, а также построения диаграмм деформирования и обработки результатов испытаний разработано и использовано специальное программное обеспечение.

Образцы испытывали на поперечный изгиб по трехточечной схеме нагружения. Радиусы опор и пуансона – 2 мм. Расстояние между опорами 36 мм. Скорость нагружения – 1 мм/мин.

Для измерения прогиба образца при его нагружении использовали датчик перемещения (рис. 1, поз. 2), шток которого контактировал с нижней поверхностью образца посередине пролета.

В процессе испытания производилось автоматическое построение и запись диаграммы деформирования образцов. Типичный вид такой диаграммы показан на рис. 2.

По оси абсцисс диаграммы снизу в миллиметрах откладывается прогиб по середине пролета образца. Сверху по той же оси в процентах обозначена максимальная относительная деформация образца в сечении посередине пролета.

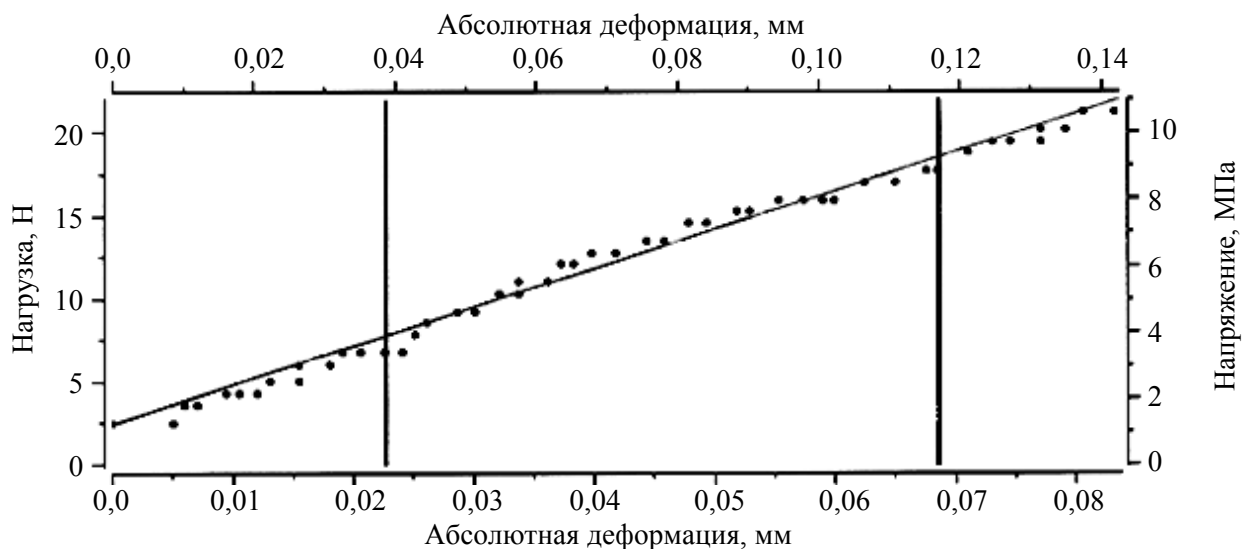


Рис. 2. Диаграмма нагружения образца

По оси ординат слева обозначена изгибающая сила (Н), а справа максимальное напряжение в срединном сечении образца (МПа).

Благодаря разработанному программному обеспечению расчет относительных параметров диаграммы производится в процессе ее записи.

Использование как абсолютных, так и относительных единиц деформации и внутренней силы на одном графике позволяет производить оценку механических свойств материала непосредственно во время эксперимента, что значительно ускоряет оценку результатов и повышает их надежность.

Кроме того, для расчета модуля Юнга программно выбирается наиболее линейный участок диаграммы. Этот участок обозначен на диаграмме двумя вертикальными линиями. Для оценки линейности используется метод наименьших квадратов. При несогласии оператора с предложенным интервалом имеется возможность изменить его границы.

Испытанию подвергались серии образцов по 10 штук для каждого типа материала.

Образцы готовили путем прессования под давлением 15 МПа стеклокерамических порошков, полученных из стекол в системе $K_2O - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - SnO_2 - ZrO_2$ с размером частиц менее 45 мкм, обожженных по определенному режиму с конечной температурой 930 °С и выдержкой при этой температуре 20 мин.

Вычисление предела прочности стеклокерамики при изгибе (МПа) производили по формуле

$$\sigma_{изг} = \frac{M_z^{max}}{W_z} = \frac{3 \cdot F^{max} \cdot a}{2 \cdot b \cdot h^2}, \quad (1)$$

где M_z^{max} – наибольший изгибающий момент, действующий в срединном сечении образца, Нм; M_z – осевой момент сопротивления поперечного сечения образца, мм³; F^{max} – разрушающее (наибольшее) усилие для образца, Н; a – расстояние между опорами, мм; b – ширина поперечного сечения образца, мм; h – высота поперечного сечения образца, мм.

Вычисление модуля упругости керамики E (МПа) производили по формуле

$$E = \frac{\Delta F \cdot a^3}{48 \cdot I_z \cdot \Delta y} = \frac{\Delta F \cdot a^3}{4 \cdot b \cdot h^3 \cdot \Delta y}, \quad (2)$$

где ΔF – приращение изгибающего усилия на линейном участке диаграммы, Н; I_z – осевой момент инерции сечения образца, мм⁴; Δy – приращение прогиба образца посередине пролета на участке с ΔF , мм.

Достаточно высокая точность определения и хорошая воспроизводимость результатов дают основания рекомендовать такую методику для разрабатываемых ТУ на стоматологическую стеклокерамику «Мигростек».

Заключение

1. Для оценки механических свойств стоматологической стеклокерамики следует определять не только прочность на изгиб, но и показатели жесткости, в частности модуль упругости.

2. При проведении испытаний стеклокерамики на изгиб по трехточечной схеме нагружения оптимальным является использование образцов с отношением $l/h \approx 10$. В этом случае минимизируется влияние поперечной силы.

Кроме того, снижается погрешность при использовании общепринятых расчетных зависимостей.

3. Автоматическая запись и обработка диаграмм деформирования образцов позволяют повысить оперативность и надежность эксперимента.

Литература

1. Феодосьев, В. И. Сопротивление материалов / В. И. Феодосьев. – М.: Наука, 1979. – 560 с.
2. Васильев, В. В. Механика конструкций из композиционных материалов / В. В. Васильев. – М.: Машиностроение, 1988. – 272 с.
3. Металлокерамика стоматологическая для зубного протезирования. Технические требования. Методы испытаний. – Введен впервые: СТБ 51735–2002. – Введ. 01.03.03. – Минск: Стандарт Беларуси, 2002. – 10 с.
4. Металлокерамика стоматологическая для зубного протезирования. Технические требования. Методы испытаний. – Введен впервые: ГОСТ Р 51735–2001. – Введ. 12.04.01. – М.: Госстандарт России, 2001. – 10 с.
5. Dental ceramic: ISO 6872: 1995 (E). – 10 p.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ФОСФОРИТОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ КОРМОВЫХ ОБЕСФТОРЕННЫХ ФОСФАТОВ И НРК-УДОБРЕНИЙ

In work the role of phosphorus for animals and plants, and as need for fodder phosphates and complex phosphorus containing fertilizers is shown. The alternative way of processing of natural phosphates the phosphorus of containing mixes based on mechanochemical activation is offered with the purpose of reception of fodder phosphates and complex NPK-fertilizers. Influence of mechanochemical activation on decrease in temperature of hydrothermal roasting and increase in the relative maintenance of the acquired form of phosphorus in the activated samples is shown. So after preliminary mechanochemical activation phosphorus of containing mixes the temperature of hydrothermal roasting has been reduced up to 900°C, thus the maintenance of fluorine in the received samples has made less than 0,2%. At reception complex NPK-fertilizers a method of mechanochemical activation the relative maintenance of the acquired form of phosphorus increases up to 98%. Carried out agrochemical tests of the turned out experimental batches complex NPK-fertilizers have shown their high efficiency.

Введение. Фосфор является одним из основных структурных элементов живого организма. Он входит в структуру нуклеиновых кислот, которые служат носителями генетической информации, регулирует биосинтез белка и иммунитет. Фосфор участвует во всех обменных процессах. Дефицит его в рационе ведет к снижению резистентности живой массы, ухудшению молочной продуктивности, нарушению репродуктивных способностей. По значению в питании животных соединения фосфора занимают второе место после белка [1].

Не менее важную роль фосфор играет и для растений. Урожайность сельскохозяйственных культур до известных пределов находится в прямой зависимости от количества удобрений, вносимых на единицу обрабатываемой площади.

Современное растениеводство и животноводство Республики Беларусь испытывает острый недостаток в фосфорсодержащих удобрениях и кормовых добавках. По данным Главного управления интенсификации животноводства и мясомолочной промышленности РБ, потребность животноводства в кормовом монокальцийфосфате составляет 110 тыс. т в год, в том числе комбикормовой промышленности – 20 тыс. т. Потребность в фосфорных удобрениях в РБ оценивается сегодня на уровне 120 тыс. т P_2O_5 .

Задача переработки природных фосфатов в кормовые добавки заключается в получении таких соединений, из которых фосфор легко усваивается растениями и животными. При этом важно, чтобы продукты содержали как можно большее количество P_2O_5 и минимальное количество балластных и, в особенности, вредных компонентов. Кроме того, содержание фтора в кормовых добавках не должно превышать 0,2%.

В настоящее время подавляющее большинство методов переработки фосфорсодержащего сырья на минеральные удобрения и кормовые

обесфторенные фосфаты (КОФ) либо являются энергоемкими (термические), либо требуют использования неорганических кислот, что приводит к образованию трудно утилизируемого отхода – фосфогипса [2].

Единственный производитель фосфорных удобрений в РБ – ОАО «Гомельский химический завод» (ГХЗ) – ориентирован на переработку апатитового концентрата Российской Федерации (РФ). Цены на апатитовый концентрат в последнее время резко возросли и достигли в январе 2008 г. 306 дол. США за 1 т (январь 2007 г. – 85 дол. США за 1 т). Как следствие, резко возросли цены и на фосфорсодержащие удобрения (стоимость удобрения марки 16 : 16 : 16 в настоящее время составляет 525 дол. США за 1 т). Это, в свою очередь, привело к тому, что большинство республиканских сельхозпроизводителей не в состоянии приобрести эти удобрения. Собственного производства КОФ в РБ вообще нет, поэтому актуальным является вопрос разработки простой, неэнергоемкой технологии получения этого продукта.

Одним из возможных вариантов, альтернативным традиционной переработке фосфорсодержащего сырья, мог бы явиться способ, основанный на механохимической активации фосфатной составляющей фосфоритов [3].

Сущность механохимической активации заключается в иницировании, ускорении химических превращений при наложении на реагирующие вещества механического воздействия, вызывающего деформацию структуры твердых реагентов. Пластическая деформация твердого тела приводит к накоплению в нем дефектов, изменяющих физико-химические свойства, в том числе реакционную способность. Использование этого эффекта в химической технологии позволит заметно ускорить реакции с участием твердых веществ, а также снизить температуру процесса [4, 5].

Повышение реакционной способности в результате механической активации можно рас-

смагивать как один из методов получения твердых веществ в метастабильной, активной форме. Поскольку химические реакции с участием твердых веществ, в зависимости от особенностей их механизма, по-разному чувствительны к различным дефектам, задача активации состоит не только в том, чтобы произвести накопление дефектов вообще, но и получить именно тот вид дефектов, который необходим для данной реакции. Эта цель может быть достигнута как подбором условий механического воздействия на кристалл (энергия воздействия, длительность, соотношение между давлением и сдвигом, температура обработки, состав окружающей атмосферы), так и учетом особенностей строения кристалла, характера химической связи, его прочностных характеристик и т. д. [4, 5].

Результаты и их обсуждение. Исследованиями, проведенными ранее на кафедре технологии неорганических веществ Белорусского государственного технологического университета (ТНВ БГТУ), было установлено, что наиболее эффективными являются активаторы ударно-стирающего типа, поэтому в данной работе в качестве их были использованы планетарная и барабанная шаровые мельницы.

Анализ фосфатносырьевого рынка, с точки зрения белорусского производителя, показал, что наиболее реально при получении комплексных NPK-удобрений и КОФ использовать либо фосфориты ближнего зарубежья (Кингисеппский, Полпинский, Верхнекамский, Егорьевский), либо разрабатывать и осваивать собственные месторождения (Мстиславльское, Лобковичи, Ореховское, Приграничное).

В данной работе представлены результаты исследований, где в качестве фосфорсодержащего компонента использовался первичный концентрат Полпинского месторождения (г. Брянск, РФ).

Термодинамический анализ системы Полпинский фосфорит – экстракционная фосфорная кислота – вода, проведенный с помощью программного комплекса Астра-4 [6], показал, что обесфторивание термодинамически вероятно при температурах более 1200°C.

Этот же порядок температур (1200°C) обесфторивания был зафиксирован и при изучении процесса обесфторивания для неактивированных фосфорсодержащих смесей на экспериментальной лабораторной установке.

Экспериментальное исследование возможности снижения температуры обесфторивающего обжига при получении КОФ позволило установить, что предварительная механохимическая активация фосфоритсодержащей смеси снижает температуру обжига на ~300°C.

В рамках данного исследования было проведено калориметрическое определение тепло-

вого эффекта процесса растворения активированного и неактивированного фосфоритов.

Опыты проводили в калориметре с изотермической оболочкой. Растворителем служила соляная кислота (концентрация 5 мас. дол. %). Константу калориметра определяли электрическим методом.

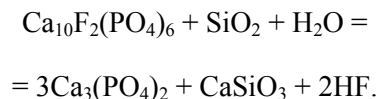
Данные эксперимента показали, что процесс растворения как активированного, так и неактивированного фосфорита сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Причем при растворении активированного фосфорита теплоты выделяется приблизительно на 12–19% больше, чем при растворении неактивированного (навески образцов были одинаковыми).

Поскольку для обоих образцов фосфорита величины энергии гидратации ($\Delta H_{\text{гидр}}$) и энергии реакции взаимодействия ионов с HCl (ΔH) одинаковые, различие в теплотах растворения обусловлено различием величин изменения энтальпии процессов разрушения кристаллической решетки ($\Delta H_{\text{разр}}$). $\Delta H_{\text{разр}}$ кристаллической решетки активированного фосфорита меньше, чем неактивированного. Это вполне объяснимо, так как в процессе механического активирования твердое тело претерпевает сначала упругую, а затем пластическую и разрушающую деформацию. Результат этого явления – уменьшение величины $\Delta H_{\text{разр}}$.

Поскольку в результате механического активирования внутренняя энергия твердого тела увеличивается, было выдвинуто предположение, что термодинамические характеристики активированного вещества отличаются от неактивированного фосфорита; при этом теплоемкость активированного несколько меньше теплоемкости неактивированного.

В реальных условиях активированная система в результате процессов релаксации приходит в равновесие с окружающей средой, но часть энергии, полученной в результате активации, остается и приводит к изменению термодинамических свойств.

В качестве иллюстрационного примера был проведен термодинамический анализ реакции



Учитывая то, что при растворении активированного фосфорита в соляной кислоте теплоты выделяется больше, чем при растворении неактивированного, а также на основании выше выдвинутого предположения было уменьшено значение коэффициента a (1) в активированном фосфорите (для SiO_2 и $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$) на 15%. Результаты расчетов по изменению энергии Гиббса для активированных и неактивированных фосфоритов приведены в виде графиков на рисунке.

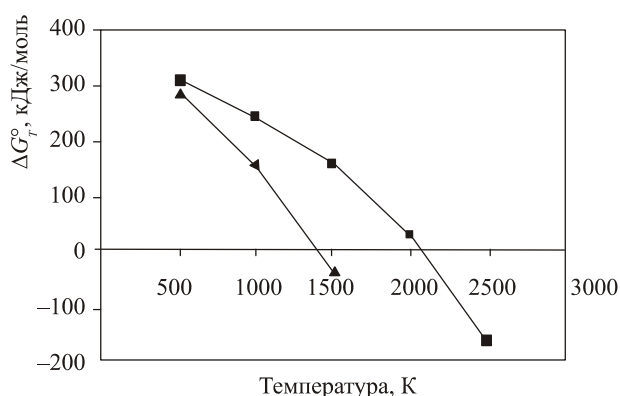


Рисунок. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для активированных (▲) и неактивированных (■) фосфоритов

Расчет изменения энергии Гиббса проводили по формуле (2).

$$c_p = a + bT + cT^2. \quad (1)$$

Для $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$:

$$c_p = 946,38 + 120,91 \cdot 10^{-3} \cdot T - 204,4 \cdot 10^5 \cdot T^2 [7].$$

Для SiO_2 (α-кварц):

$$c_p = 46,98 + 34,33 \cdot 10^{-3} \cdot T - 11,3 \cdot 10^5 \cdot T^2 [7].$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T(M_0 \cdot \Delta a + M_1 \cdot \Delta b + M_2 \cdot \Delta c). \quad (2)$$

Из графиков на рисунке видно, что уменьшение теплоемкости приводит к заметному изменению условий протекания приведенной выше реакции и температура (при $\Delta G_T^0 = 0$) заметно ниже, чем для реакции с участием исходного сырья. Похожий результат мы наблюдали в экспериментах с активированным фосфоритом.

Другим направлением исследований было выявление механизма механохимической активации смесей фосфорита, сульфата аммония и (или) хлорида калия. В данном случае механохимическая активация приведенных выше смесей позволяет повысить относительное содержание лимонорастворимой формы P_2O_5 с 22–53% до 79–93%, а в некоторых случаях и до 98%.

На основании проведенных исследований был разработан способ получения комплексных НПК-удобрений, основанный на механохими-

ческой активации фосфатной составляющей, который позволяет использовать дешевое, доступное, некondиционное фосфорсодержащее сырье. При механохимической активации фосфорита (в котором всегда присутствует кремнезем) в смеси с сульфатом аммония возможно внедрение анионов SiO_4^{4-} и SiO_4^{2-} в анионную подрешетку апатита на имеющиеся вакансии. При этом соблюдаются все правила изоморфного внедрения-замещения: близость анионных радиусов и принцип электронеutrальности:



В какой-то мере подтверждением выдвинутой гипотезы является то, что рентгенофазовый анализ исходной смеси (фосфорит – сульфат аммония) и продуктов ее активации указывает на постепенное исчезновение фазы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при сохранении фазового состава исходного фосфорита. Химический анализ указывает на незначительные потери азота (менее 5%) и отсутствие потерь серы. Продуктом такого механохимического взаимодействия может быть соединение типа вилькеит [8] $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)(\text{SO}_4)$, сохраняющее структуру исходного апатита, но имеющее уже несколько иные химические свойства, в частности большую растворимость.

Методом механохимической активации в лаборатории кафедры ТНВиОХТ БГТУ было разработано около 150 кг НПК-удобрения с различным соотношением полезных компонентов. Удобрение передано на агрохимические испытания в РУП «Институт почвоведения и агрохимии НАН Беларуси», где в условиях 2003–2004 гг. и было испытано на различных типах почв и при внесении под различные культуры. Методология проведения исследований основана на сравнении урожайности той или иной культуры при внесении стандартного удобрения (ст. у.) Гомельского химзавода, экспериментального НПК-удобрения (эксп. у.) и контрольной делянки без внесения удобрений. В табл. 1 приведены результаты двухгодичных испытаний комплексных НПК-удобрений.

Из представленной информации экспериментальное удобрение по эффективности немногим уступает стандартному, имея значительно меньшую себестоимость.

Таблица 1

Результаты полевых испытаний в БелНИИПА 2003–2004 гг.

Наименование культуры	Урожайность без удобрения, ц/га	Урожайность со ст. у., ц/га	Урожайность с эксп. у., ц/га
Яровая пшеница сорта Мунк	31,5	46,6	43,0
Гречиха сорта Смуглянка	8,2	14,8	14,4
Картофель	296,0	379,0	371,0
Картофель сорта Криница	296,1	421,0	396,0

Наименование культуры	Урожайность без удобрения, ц/га	Урожайность со ст. у., ц/га	Урожайность с эксп. у., ц/га
Яровой рапс	12,2	17,6	16,5
Пивоваренный ячмень	39,1	63,3	61,6

Таблица 2

Результаты производственных испытаний 2006–2007 гг.

Наименование культуры	Урожайность без удобрения, ц/га	Урожайность с эксп. у., ц/га
Картофель	270,0	305,0
Картофель (при внесении удобрения с микроэлементами)	270,0	336,0
Кукуруза	320,0	373,0
Яровой рапс	12,1	15,0
Кормовая свекла	140,0	250,0

Интересно сравнить, во что сельхозпроизводителю обойдется прирост урожая при внесении стандартного и экспериментального удобрения. Сравнение проводили по стоимости внесенного фосфора (P_2O_5). Прирост 1,0 ц урожая пшеницы обойдется для ст. у. – 5,5 дол. США на 1 ц; для эксп. у. – 3,17 дол. США на 1 ц. Таким образом, эксп. у. экономически эффективней ст. у. в 1,73 раза. Подобные расчеты, проведенные для картофеля и гречихи, указывают на еще большую эффективность. Для картофеля – 2,04, для гречихи – 2,11 раза.

При использовании комплексных азотно-фосфорно-калийных удобрений как стандартных, так и на основе фосфоритной муки не отмечено существенных различий в содержании клейковины в зерне яровой пшеницы, в химическом составе зерна пшеницы, гречихи и картофеля, а также в содержании крахмала, нитратов и товарности клубней картофеля.

На основании проведенных лабораторных исследований была разработана и изготовлена опытная установка по механохимической активации мощностью 50 кг/час.

В 2006–2007 гг. УО БГТУ совместно с ОДО «МЕХАНОХИМ», РБ, и ООО «АКРОН ИНВЕНТ», РФ, наработано более 6 т механохимически активированных удобрений различных марок. Их составы соответствовали рекомендациям РУП «Институт почвоведения и агрохимии НАН Беларуси» для последующего внесения под определенные культуры. Удобрения были переданы для производственных испытаний в различные СПК РБ. Испытания проводились на различных почвах, в различных климатических условиях, на следующих культурах: картофель, яровой рапс, кукуруза, кормовая свекла. Методология испытаний – сравнение урожайности той или иной культуры при внесении экспериментального удобрения и без внесения удобрения.

Проведенные испытания показали высокую эффективность вносимых удобрений (табл. 2).

Заклучение. На основании проведенных экспериментальных и расчетных исследований можно сделать основной вывод – механохимическая активация фосфатной составляющей фосфоритов может не только являться эффективным способом усовершенствования традиционных методов переработки фосфатного сырья, но и представлять собой принципиально новое направление переработки низкокачественного фосфатного сырья.

Литература

1. Кармышов, В. Ф. Производство и применение кормовых фосфатов / В. Ф. Кармышов, Б. П. Соболев, В. Н. Носов. – М.: Химия, 1987. – 272 с.
2. Эвенчик, С. Д. Технология фосфорных и комплексных удобрений / С. Д. Эвенчик, А. А. Бродский. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
3. Антипов, С. В. Механохимическая активация в процессах переработки природных фосфатов / С. В. Антипов, М. Т. Соколов // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 56–60.
4. Авакумов, В. Г. Механохимические методы активации химических процессов / В. Г. Авакумов. – Новосибирск: Наука, 1979. – 256 с.
5. Молчанов, В. И. Активация минералов при измельчении / В. И. Молчанов, О. Г. Селезнева, Е. Н. Жирнов. – М.: Недра, 1988. – 208 с.
6. Пархоменко, В. Д. Процессы и аппараты плазмохимической технологии / В. Д. Пархоменко. – Киев: Высш. шк., 1979. – 256 с.
7. Соколов, М. Т. Механохимическая активация в процессе получения кормового обесфторенного фосфата / М. Т. Соколов, С. В. Антипов // ЖПХ. – 2007. – Т. 80, № 1. – С. 20–24.
8. Ван Везер. Фосфор и его соединения / Ван Везер. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 688 с.

**СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МАССООБМЕНА НЕКОТОРЫХ МОДЕЛЕЙ
ПРИ ПРОТИВОТОЧНОМ ДВИЖЕНИИ ФАЗ**

The countercurrent efficiencies for different variants of mass-exchange using conditions of relationship between the ideal and real plates from the known Murphree and Hausen models as well as from the complex model have been compared. The relationships between the ratio of vapor flow to liquid flow and the phase equilibrium coefficient m at which the mass-exchange efficiency in the considered variants is equal to that in the complex model have been derived. The ranges of variation of the parameters where the efficiencies of the mass-exchange variants are close to those in the complex model have been determined. The efficiencies have been analyzed at various ratios of vapor molar flow to liquid molar flow and various values of the phase equilibrium coefficient. It is recommended to use the Murphree-type conditions of relationship between the real and ideal plates, if the coefficient is close to unity, the Hausen-type conditions of relationship between the real and ideal plates, if it is far from unity ($m \gg 1$), and the generalizing complex model at any value of the coefficient.

Введение. При анализе работы массообменных процессов используют модели Мерффри и Хаузена [1, 2], первая из которых получила наибольшее распространение. Эти модели различаются условиями связи идеальной и реальной тарелок. В модели Мерффри при анализе эффективности в паровой фазе совпадают составы поступающего на идеальную и реальную тарелки пара и выходящей из них жидкости, а при анализе эффективности в жидкости равны концентрации компонентов в выходящем паре и поступающей жидкости. В модели Хаузена одинаковы составы пара и жидкости, поступающих на обе тарелки.

Графическая иллюстрация условий связи в упомянутых моделях приведена на рис. 1, а–в, на котором изменение концентраций взаимодействующих фаз изображено сплошными линиями для реальной тарелки и штриховыми – для идеальной.

Помимо указанных допущений в известных моделях постоянны молярные потоки обеих фаз и осуществляется полное перемешивание жидкости на ступени контакта, что обуславливает следующее условие: покидающие идеальную тарелку пар и жидкость находятся в состоянии равновесия.

Модели Мерффри и Хаузена наглядны и легко интерпретируются графически. Однако известные модели критикуются различными исследователями за возможность получения при их применении значений эффективностей больше единицы или меньше нуля. Модель Мерффри неоднозначна, т. к. допускает различные величины эффективностей по паровой и жидкой фазам. Кроме того, на практике чаще

всего наблюдается частичное перемешивание жидкости на ступени контакта.

Основная часть. В работе [3] показано, что недостатки известных моделей обусловлены в числе прочих допущениями, заложенными при их формировании: условиями связи идеальной и реальной тарелок и условиями равновесия пара, покидающего идеальную тарелку. В частности, допущение равенства составов пара на выходе из идеальной и реальной тарелок в модели Мерффри при анализе эффективности в жидкости ($(y_n^*)_2 = y_n$) завышает показатели реальной тарелки, занижает параметры идеальной и в целом искажает представление об их работе. Допущение о равновесии пара, покидающего идеальную тарелку, и жидкости, поступающей на реальную тарелку ($(y_n^*)_2 = mx_n$), в той же модели занижает состав паровой фазы после первой и завышает концентрацию жидкости после второй тарелки. Такие же искажения отмечены и для других потоков и моделей.

Как следует из работы [4], модель Мерффри фактически представлена двумя вариантами, которые отличаются друг от друга так же, как каждый из них отличается от модели Хаузена, т. е. условиями связи идеальной и реальной тарелок. Эффективность по пару и жидкости в первом варианте, когда условия связи указанных тарелок соответствуют модели Мерффри при анализе эффективности в паровой фазе, одна и та же и определяется выражением

$$E_{g1} = \frac{y_n - y_{n-1} - m(x_n - x_{n-1})}{mx_{n-1} - y_{n-1}}, \quad (1)$$

а во втором варианте, когда условия связи тарелок соответствуют модели Мерффри при анализе эффективности в жидкости, не определяется, что указывает на невозможность его использования. Эффективность третьего варианта, при котором условия связи указанных тарелок соответствуют модели Хаузена, равна

$$E_{g3} = \frac{y_n - y_{n-1}}{mx_n - y_n}. \quad (2)$$

Анализ недостатков известных моделей привел к разработке комплексной модели, в которой составы взаимодействующих фаз выравниваются не в начале или конце идеальной и реальной тарелок, а на некотором расстоянии h для пара и h_1 для жидкости от места ввода потоков (рис. 1, з). Эти расстояния предложено определять в зависимости от коэффициента фазового равновесия [5] по формуле

$$h = h_1 = \frac{1}{m+1}. \quad (3)$$

Комплексную модель можно рассматривать как обобщающую, у которой известные модели являются частными, граничными случаями: модель Мерффри при анализе эффективности в паровой фазе (первый вариант) достигается при $h = 0$ и $h_1 = 1$, модель Мерффри при анализе эффективности в жидкости (второй вариант) – при $h = 1$ и $h_1 = 0$, модель Хаузена (третий вариант) – при $h = h_1 = 0$.

Эффективность в комплексной модели при противотоке равна [3, 5]

$$E_g = \frac{y_n - y_{n-1} - x_n + x_{n-1}}{mx_n - y_{n-1} + x_{n-1} - \frac{y_n}{m}}. \quad (4)$$

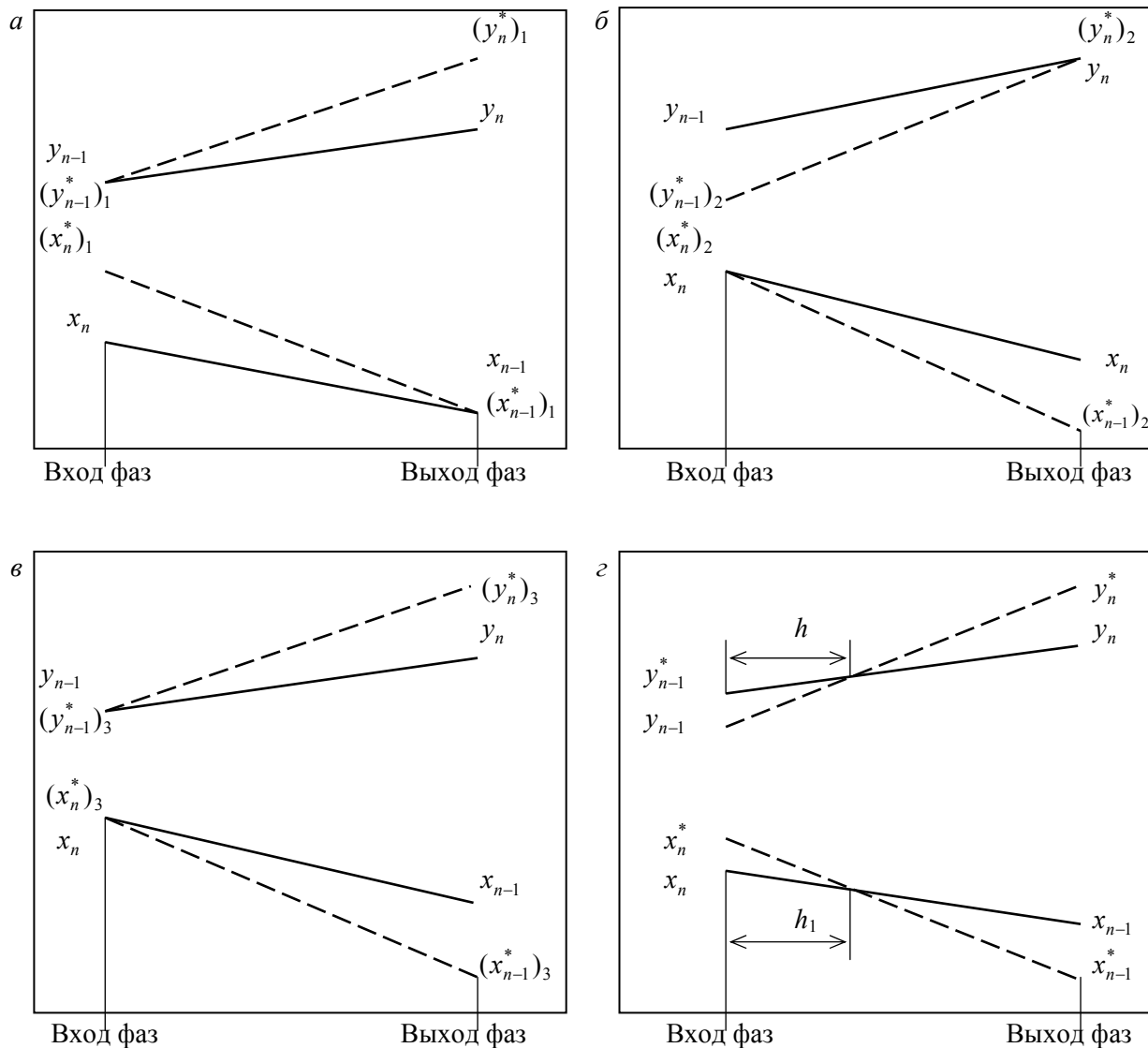


Рис. 1. Условия связи идеальной и реальной тарелок в различных моделях:
 а, б – модель Мерффри при анализе эффективности в паровой и жидкой фазах;
 в – модель Хаузена; з – комплексная модель

В работе [6] установлено, что при работе колонны без отбора флегмы ($L/V = 1$) модель Мерфри пригодна при значениях коэффициента фазового равновесия, приближающихся к единице, модель Хаузена – при $m \gg 1$, а комплексная модель – при любых величинах m . В настоящей статье рассматриваются условия применимости известных и комплексной

моделей при других отношениях расходов пара и жидкости.

Взаимосвязь эффективностей указанных вариантов и комплексной модели [7] имеет вид

$$\frac{L/V-1}{(m+1)E_g} + \frac{L/mV-m}{m+1} = \frac{L/mV-1}{E_{g1}} = \frac{L/mV}{E_{g3}} - 1. \quad (5)$$

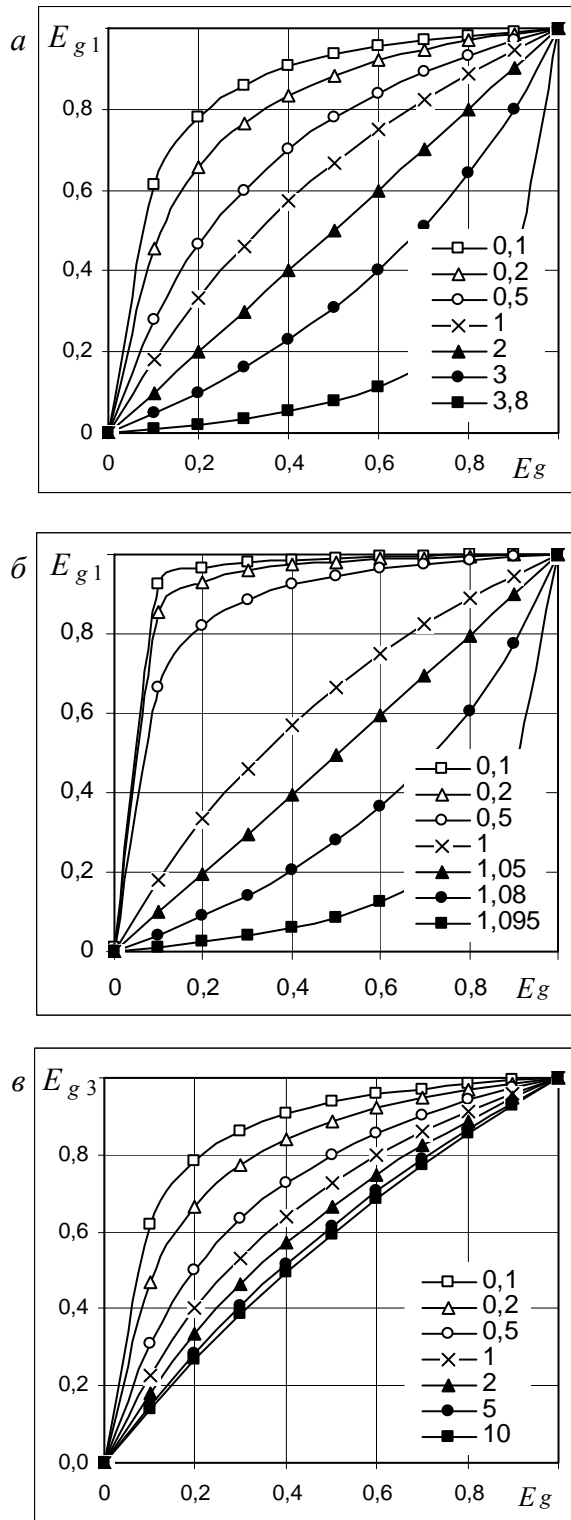


Рис. 2. Зависимость эффективностей E_{g1} от E_g при $L/V = 4$ (а), $L/V = 1,1$ (б), $L/V = 0,25$ (в) и различных величинах m

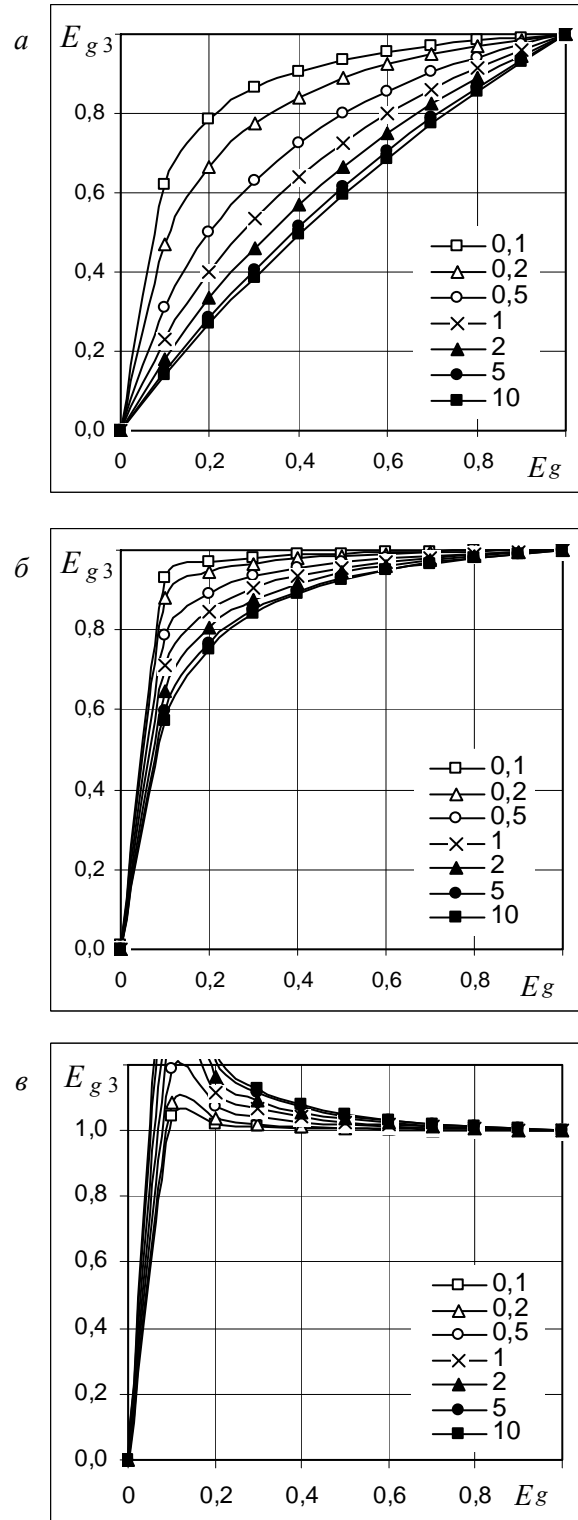


Рис. 3. Зависимость эффективностей E_{g3} от E_g при $L/V = 4$ (а), $L/V = 1,1$ (б), $L/V = 0,95$ (в) и различных величинах m

Индивидуальные зависимости эффективностей вариантов массообмена и комплексной модели определяются выражениями:

$$E_{g1} = \frac{(L/mV - 1)(m + 1)}{(L/V - 1)/E_g + L/mV - m}; \quad (6)$$

$$E_{g3} = \frac{(m + 1)L/mV}{(L/V - m)/E_g + L/mV + 1}. \quad (7)$$

Анализ зависимостей (6) и (7) показывает, что равенство эффективностей комплексной модели и рассматриваемых вариантов достигается:

для первого варианта при

$$m = \sqrt{L/V}, \quad (8)$$

для третьего варианта при

$$m = -L/V. \quad (9)$$

Графически зависимости (6) для первого варианта и (7) для третьего варианта массообмена изображены на рис. 2 и 3.

Различие эффективностей E_{g1} и E_g на рис. 2 несколько снижается при увеличении отношения расходов L/V . Приемлемое схождение эффективностей первого варианта массообмена и комплексной модели наблюдается при значениях коэффициента фазового равновесия, близких к единице. При меньших m $E_{g1} > E_g$, а при больших m $E_{g1} < E_g$. Эффективности моделей полностью сближаются при $m = \sqrt{L/V}$, как это следует из формулы (8).

Схождение эффективностей третьего варианта массообмена и комплексной модели на рис. 3 наблюдается при больших значениях коэффициента фазового равновесия и отношениях L/V .

Данные рис. 2 и 3 подтверждают результаты работы [6], полученные при равенстве мольных расходов пара и жидкости.

Заключение. При противоточном движении фаз первый вариант массообмена, условия связи которого соответствуют модели Мерффри при анализе эффективности в паровой фазе, дает удовлетворительные результаты при значениях m , близких к единице, модель Хаузена и соответствующий ей третий вариант массообмена – при величинах m , намного превышающих единицу. Второй вариант массообмена с условиями связи идеальной и реальной тарелок, соответствующими модели Мерффри при анализе эффективности в жидкости, при противотоке не может быть использован, т. к. эффективность в этом ва-

рианте не определяется. Коэффициент фазового равновесия может сильно изменяться по тарелкам колонны в зависимости от состава разделяемых фаз. Использование известных моделей в этом случае может привести к существенным погрешностям вычислений технологических параметров, в то время как комплексная модель при тех же условиях позволяет получать более точные результаты.

Обозначения. E – эффективность тарелки; h, h_1 – безразмерное расстояние от места ввода пара и жидкости соответственно до поверхности равенства концентраций фаз в идеальной и действительной тарелках; L, V – мольные потоки жидкости и пара соответственно; m – коэффициент фазового равновесия; x, y – концентрации легколетучего компонента соответственно в паровой фазе и жидкости. Индексы: n – номер рассматриваемой тарелки; g – противоточное движение фаз; 1, 3 – номера вариантов массообмена; * – идеальные условия.

Литература

1. Murphree, E. V. Rectifying column calculation with particular reference to n-component mixtures / E. V. Murphree // Ind. Eng. Chem. – 1925. – Vol. 17, N 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, N 10. – S. 595–597.
3. Павлечко, В. Н. Комплексная модель эффективности ректификационных тарелок. 1. Противоточное движение фаз / В. Н. Павлечко // ИФЖ. – 2001. – Т. 74, № 1. – С. 57–61.
4. Павлечко, В. Н. Исследование некоторых моделей эффективности ректификационных тарелок при противоточном движении фаз // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и хим. технология. – 1998. – Вып. VI. – С. 138–144.
5. Павлечко, В. Н. Комплексная модель эффективности ректификационных тарелок. 7. Взаимосвязь отдельных параметров / В. Н. Павлечко // ИФЖ. – 2002. – Т. 75, № 1. – С. 112–116.
6. Павлечко, В. Н. Комплексная модель эффективности ректификационных тарелок. 8. Сравнение с другими моделями по экспериментальным данным / В. Н. Павлечко, Э. И. Левданский // ИФЖ. – 2002. – Т. 75, № 3. – С. 17–21.
7. Павлечко, В. Н. Модели массообменных процессов в ректификационных аппаратах / В. Н. Павлечко. – Минск: БГТУ, 2005. – С. 117.

В. Н. Павлечко, доцент; И. М. Плехов, профессор; В. Н. Гуляев, доцент

О СВЯЗИ ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ЖИДКОСТИ В СЕКЦИОННОЙ И ДРУГИХ МОДЕЛЯХ

Some ways for expression of efficiency of liquid mixing on a stage of contact of vapor and liquid phases using the sectional, diffusion and complex models have been considered. The dependences of the intensity of liquid mixing on a number of sections of ideal liquid mixing in the sectional model have been derived for the countercurrent and crosscurrent movement of vapor and liquid phases. In order to simplify the analytical expressions, it has been proposed to evaluate the intensity of liquid mixing by a reciprocal of the number of sections of ideal mixing for the crosscurrent movement of phases. For the countercurrent movement of phases, it has been proposed to add 0,25 to that quantity. The satisfactory description provided by the obtained formulas has been graphically confirmed for the dependence on the efficiency, the number of sections of ideal mixing, the phase equilibrium coefficient, and the ratio of molar flows of liquid and vapor phases. The expressions relating the intensity of liquid mixing with a Peclet number have also been derived for both the considered forms of flow movement.

Введение. При анализе работы массообменных процессов широко используется модель Мерфри [1]. В последнее время внимание исследователей привлекает модель Хаузена [2], в которой, в отличие от модели Мерфри, эффективности по паровой фазе и жидкости равны. Модель Хаузена характеризуется одинаковыми составами пара и жидкости, поступающих на идеальную и реальную тарелки, и полным перемешиванием жидкости.

Перемешивание жидкости на ступени контакта оказывает заметное влияние на процесс массообмена, поскольку снижает движущую силу. При полном перемешивании жидкости наблюдается минимальное значение движущей силы массообмена, а максимальное – при идеальном ее вытеснении. Интенсивность перемешивания жидкости зависит от режимных и конструктивных параметров ректификационной тарелки.

Полное перемешивание жидкости на ступени контакта является предельным случаем и в реальных условиях имеет место большее или меньшее приближение к этому режиму.

Основная часть. Для оценки массообмена при некотором промежуточном состоянии жидкости между полным перемешиванием и идеальным ее вытеснением предложены различные модели [3]. В ячеечной (секционной) модели перемешивание жидкости оценивается числом ячеек (секций) полного смешения, между которыми жидкость движется в режиме идеального вытеснения. В каждой из ячеек предполагается идеальное перемешивание жидкости. В циркуляционной модели часть жидкости с выхода тарелки возвращается на ее вход. В диффузионной модели перемешивание жидкости характеризуется критерием Пекле. Разработаны также другие модели для оценки степени перемешивания жидкости на массообменной ступени.

Секционная и диффузионная модели связаны выражением, включающим количество секций полного перемешивания s и число Пекле Pe [4]:

$$s = 0,5Pe + 1. \quad (1)$$

Для интервала значений $Pe = 0,2-20$ найдено соотношение [5]:

$$s = 1 + 33 \left(\frac{Pe}{63} \right)^\alpha, \quad (2)$$

где $\alpha = 10^{0,045 \left(1 - \sqrt{\frac{mV}{2L} E_0} \right)}$; E_0 – локальная эффективность массообмена.

Число секций s идеального перемешивания рекомендуется [6] принимать для колпачковых и клапанных тарелок на единицу больше числа рядов колпачков или клапанов, для ситчатых тарелок – из расчета ширины секции, равной двум-трем высотам жидкости на тарелке, или 200–300 мм.

В работах [7, 8] перемешивание жидкости характеризуется количеством φ идеально перемешанной жидкости. Остальное количество жидкости $(1 - \varphi)$ движется по тарелке в режиме идеального вытеснения. Причем обе части жидкости не разделены областями, как это предполагается в секционной модели, а равномерно распределены одна в другой. Величина φ характеризует интенсивность перемешивания жидкости на ступени контакта. При $\varphi = 1$ наблюдается полное перемешивание жидкости, а при $\varphi = 0$ – идеальное ее вытеснение. Такой подход больше соответствует действительности и позволяет упростить расчетные зависимости.

В настоящей работе рассматривается возможность нахождения связи между числом s ячеек идеального перемешивания в секционной модели, числом Пекле – в диффузионной и интенсивностью φ перемешивания жидкости при

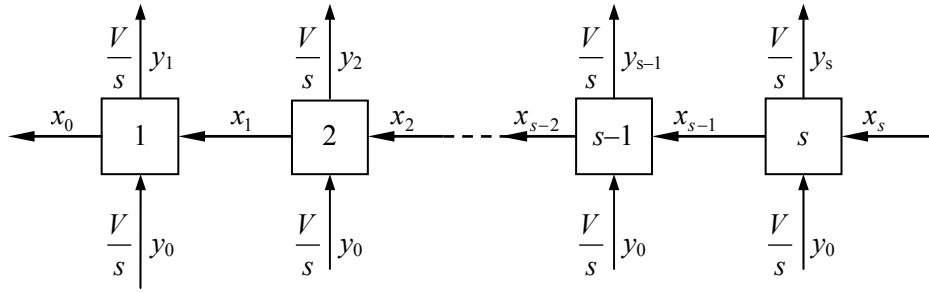


Рис. 1. Распределение потоков в секционной модели

использовании вариантов массообмена, в которых применяются условия связи идеальной и реальной тарелок, характерные для модели Хаузена [2].

При использовании условий взаимосвязи идеальной и реальной тарелок с эффективностью модели Хаузена разность концентраций жидкости на входе и выходе тарелки для противоточного и перекрестного движения фаз при интенсивности перемешивания ϕ и с учетом обозначений на рис. 1 соответственно равны [7, 9]:

$$x_s - x_0 = \frac{\left(x_0 - \frac{y_0}{m}\right) E}{\frac{L}{mV} - E + \phi_g}; \quad (3)$$

$$x_s - x_0 = \frac{\left(x_0 - \frac{y_0}{m}\right) E}{\frac{L}{mV} - E + \frac{1 + \phi_k}{2}}, \quad (4)$$

из которых выведены соответствующие отношения разностей концентраций:

$$z_g = \frac{x_s - x_0}{x_0 - \frac{y_0}{m}} = \frac{E}{\frac{L}{mV} - E + \phi_g}; \quad (5)$$

$$z_k = \frac{x_s - x_0}{x_0 - \frac{y_0}{m}} = \frac{E}{\frac{L}{mV} - E + \frac{1 + \phi_k}{2}}. \quad (6)$$

В секционной модели тарелка представлена состоящей из s секций (ячеек) полного перемешивания [10, 11] (рис. 1). В данной модели предполагается постоянство расходов жидкости и пара для каждой ячейки, одинаковый состав пара на входе в каждую ячейку, линейный характер равновесной линии, постоянство эффективности во всех ячейках, течение жидкости по тарелке между секциями без смещения и полное перемешивание пара между тарелками.

Рассмотрим массообмен в первой против хода движения жидкости ячейке тарелки (рис. 1).

При использовании эффективности массообмена модели Хаузена разность концентраций компонента в жидкой и паровой фазах на входе и выходе из ячейки составляет соответственно

$$x_1 - x_0 = \frac{\left(x_0 - \frac{y_0}{m}\right) E}{\frac{sL}{mV} - E + 1}; \quad (7)$$

$$y_1 - y_0 = \frac{\left(x_0 - \frac{y_0}{m}\right) \frac{L}{V} E}{\frac{sL}{mV} - E + 1}. \quad (8)$$

Для второй против хода жидкости, третьей и следующих ячеек, включая последнюю, разность концентраций компонента в жидкости на входе и выходе каждой из них равна

$$x_2 - x_1 = \frac{\left(x_0 - \frac{y_0}{m}\right) E}{\frac{sL}{mV} - E + 1} \cdot \frac{\frac{sL}{V} + 1}{\frac{sL}{mV} - E + 1}; \quad (9)$$

$$x_3 - x_2 = \frac{\left(x_0 - \frac{y_0}{m}\right) E}{\frac{sL}{mV} - E + 1} \cdot \left(\frac{\frac{sL}{mV} + 1}{\frac{sL}{mV} - E + 1}\right)^2; \quad (10)$$

$$\dots \dots \dots x_{s-1} - x_{s-2} = \frac{\left(x_0 - \frac{y_0}{m}\right) E}{\frac{sL}{mV} - E + 1} \cdot \left(\frac{\frac{sL}{mV} + 1}{\frac{sL}{mV} - E + 1}\right)^{s-2}; \quad (11)$$

$$x_s - x_{s-1} = \frac{\left(x_0 - \frac{y_0}{m}\right) E}{\frac{sL}{mV} - E + 1} \cdot \left(\frac{\frac{sL}{mV} + 1}{\frac{sL}{mV} - E + 1}\right)^{s-1}. \quad (12)$$

Сложим левые и правые части уравнений (7), (9)–(12):

$$x_s - x_0 = \left[\left(\frac{\frac{sL}{mV} + 1}{\frac{sL}{mV} - E + 1} \right)^s - 1 \right] \left(x_0 - \frac{y_0}{m} \right). \quad (13)$$

Из формулы (13) выводится отношение разностей концентраций, аналогичное (5) и (6):

$$z_s = \frac{x_s - x_0}{x_0 - \frac{y_0}{m}} = \left(\frac{\frac{sL}{mV} + 1}{\frac{sL}{mV} - E + 1} \right)^s - 1. \quad (14)$$

Приравняем поочередно правые и левые части формул (5), (6) и (14) и после преобразования получим

$$\varphi_k = 2\varphi_g - 1; \quad (15)$$

$$\varphi_g = \frac{E}{\left(\frac{\frac{sL}{mV} + 1}{\frac{sL}{mV} - E + 1} \right)^s - 1} + E - \frac{L}{mV}; \quad (16)$$

$$\varphi_k = \frac{2E}{\left(\frac{\frac{sL}{mV} + 1}{\frac{sL}{mV} - E + 1} \right)^s - 1} + 2E - \frac{2L}{mV} - 1. \quad (17)$$

Из формулы (15) следует неравенство степеней перемешивания жидкости при противотоке и перекрестном токе. Это обусловлено тем, что при перекрестном токе предполагается некоторое усреднение состава жидкости при отсутствии ее перемешивания [9]. Например, при $\varphi_g = 0,5$ $\varphi_k = 0$. В связи с этим при прочих равных условиях φ_g должно быть больше φ_k .

Выражениями (16) и (17) установлены искомые соотношения между степенью перемешивания жидкости и числом секций полного перемешивания. В частности, при наличии одной секции идеального перемешивания ($s = 1$) на тарелке имеет место полное перемешивание жидкости ($\varphi = 1$) и наблюдаются соотношения, характерные для прамоточного движения фаз, для которого отношение разности концентраций, аналогичное (5) и (6), имеет вид

$$z_n = \frac{x_1 - x_0}{x_0 - \frac{y_0}{m}} = \frac{E}{\frac{L}{mV} - E + 1}. \quad (18)$$

При известных значениях φ число секций s может быть найдено численными методами.

Однако при известной величине s нахождение степени перемешивания φ жидкости затруднено, т. к. зависимости (16) и (17) неоднозначны, например, они включают коэффициент фазового равновесия m , который непосредственно на степень перемешивания жидкости не влияет. Вместе с тем в указанных уравнениях предусматривается увеличение интенсивности перемешивания при возрастании коэффициента фазового равновесия. Необходимо отметить также некоторую сложность зависимостей (16) и (17).

Более простая зависимость φ и s может быть определена, исходя из следующих соображений.

На тарелке, включающей две, три или большее число секций, в состоянии идеального перемешивания находится все количество жидкости с различными концентрациями в отдельных секциях. Причем с увеличением числа секций ячеечная модель приближается к модели идеального вытеснения. Поэтому количество жидкости, определяющее степень перемешивания φ , должно отражать не только состояние перемешивания, но и учитывать количество секций. Кроме того, состав жидкости, влияющей на величину φ , должен соответствовать следующему условию – пар и полностью перемешанная часть жидкости, покидающие идеальную тарелку, находятся в равновесии. Этому условию для тарелки из двух секций отвечает половина жидкости, из трех секций – треть, из четырех – четверть и т. д. Таким образом, при условии одинакового объема секций на тарелке степенью или интенсивностью φ перемешивания может служить величина, обратная числу секций идеального перемешивания:

$$\varphi = \frac{1}{s}. \quad (19)$$

Непосредственное использование зависимости (19) в формуле (5) приводит к существенным погрешностям. Однако при некоторой корректировке (19) для противотока

$$\varphi_g = \frac{1}{s} + 0,25 \quad (20)$$

уравнение (5) принимает вид

$$z'_g = \frac{x_s - x_0}{x_0 - \frac{y_0}{m}} = \frac{E}{\frac{L}{mV} - E + \frac{1}{s} + 0,25}. \quad (21)$$

Зависимости между интенсивностью перемешивания жидкости φ в вариантах массообмена и числом секций полного перемешивания определены формулами (19) и (20).

Для перекрестного тока совместное решение (6) и (19) позволяет получить выражение

$$z'_k = \frac{x_s - x_0}{x_0 - \frac{y_0}{m}} = \frac{E}{\frac{L}{mV} - E + \frac{s+1}{2s}}, \quad (22)$$

рассчитанные по которому результаты приближаются к соответствующим величинам, определенным для секционной модели по выражению (14).

Сравнение параметров z приведено на рис. 2, на котором показано приемлемое схождение величин z , определенных по формулам (14), (21) и (22). Близость кривых наблюдается во всем диапазоне эффективностей, чисел секций и отношений L/V . Причем при $s = 1$ наблюдается полное совпадение z_s , z'_g и z'_k , что также следует из сравнения формулы (14) с зависимостями (5) и (6) при $\varphi_g = \varphi_k = 1$. Схождение выражений (14), (21) и (22) возрастает при увеличении E , L/V и снижении m .

Соответствующие зависимости при прямо-токе (18) указывают нижний предел, а при противотоке с идеальным вытеснением жидкости

$$z''_g = \frac{x_s - x_0}{x_0 - \frac{y_0}{m}} = \frac{E}{\frac{L}{mV} - E} \quad (23)$$

верхний предел изменения параметра z .

Величина z , определенная по формуле (5) с учетом выражения (19) (кривая 3 на рис. 2), приближается к соответствующему параметру при идеальном вытеснении жидкости на ступени контакта, определенному по (23) (кривая 6).

Совместное решение (1) и (20) позволяет получить связь между параметрами, характеризующими интенсивность перемешивания жидкости на тарелке в вариантах массообмена с числом Пекле в диффузионной модели

$$\varphi_g = \frac{0,25Pe + 2,5}{Pe + 2}. \quad (24)$$

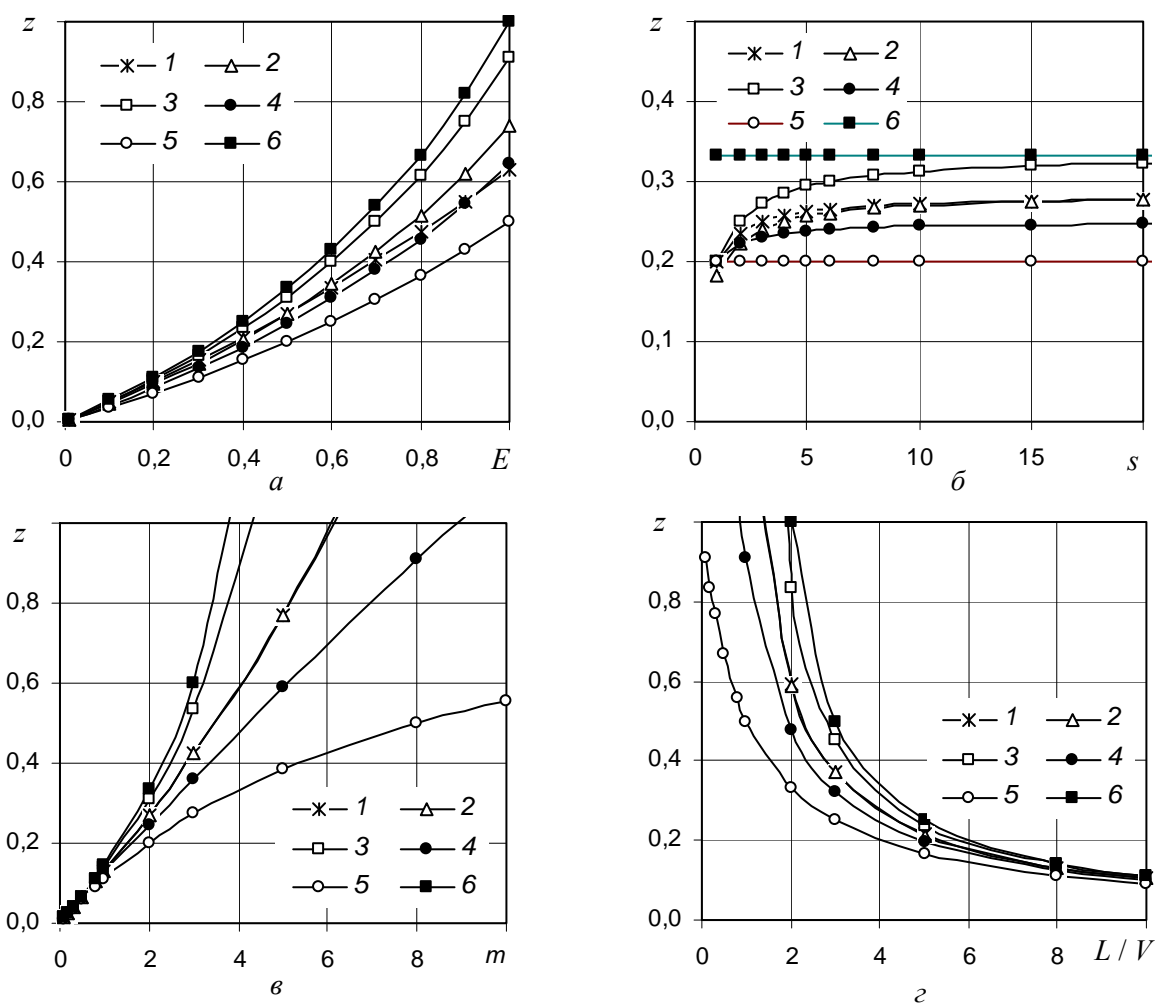


Рис. 2. Зависимость отношения z от эффективности (a), числа секций (b), коэффициента фазового равновесия (v) и отношения L/V (z) при $s = 10$; $m = 2$; $L/V = 4$; $E = 0,5$:

1 – ячеечная модель (z_s); 2 и 3 – противоток с перемешиванием (z'_g) и (z_g) соответственно;
4 – перекрестный ток (z'_k); 5 – прямиоток (z_n); 6 – противоток без перемешивания (z''_g)

Совместное решение (1) и (20) позволяет получить связь между параметрами, характеризующими интенсивность перемешивания жидкости на тарелке в вариантах массообмена с числом Пекле в диффузионной модели

$$\varphi_g = \frac{0,25Pe + 2,5}{Pe + 2}. \quad (24)$$

$$\varphi_k = \frac{1}{0,5Pe + 1}. \quad (25)$$

Таким образом, формулами (19) и (20), (24) и (25) определены искомые зависимости, устанавливающие взаимосвязь интенсивности перемешивания в вариантах массообмена, секционной и диффузионной моделях.

Заключение. В результате проведенного анализа получены соотношения, связывающие интенсивность перемешивания жидкости на тарелке с количеством секций идеального перемешивания жидкости на тарелке и числом Пекле. Удовлетворительная сходимость сравниваемых величин иллюстрирована графически в зависимости от всех четырех переменных, входящих в рассматриваемые зависимости.

Обозначения. E – эффективность массообмена; φ – количество полностью перемешанной жидкости (степень перемешивания жидкости); L – молярный поток жидкости; m – коэффициент фазового равновесия; s – число секций идеального перемешивания; V – молярный поток пара; x и y – соответственно концентрация легколетучего компонента в жидкости и паровой фазе; z – отношение концентраций. Индексы: φ – учет перемешивания жидкости; g – противоток; k – перекрестный ток; p – прямой ток; 1, 2, 3, ..., $s - 1$, s – номера секций.

Литература

1. Murphree, E. V. Rectifying column calculation with particular reference to n-component mixtures / E. V. Murphree // *Ind. Eng. Chem.* – 1925. – Vol. 17, N 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, N. 10. – S. 595–597.

3. Кафаров, В. В. Основы массопередачи / В. В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1972. – С. 273–289.

4. Kramers, H. Frequency response analysis continuous flow system / H. Kramers, G. Alberda // *Chem. Eng. Sci.* – 1959. – Vol. 2, N 4. – P. 173–181.

5. Сабитов, С. С. Расчет эффективности контактных ступеней аппаратов вихревого типа при частичном перемешивании жидкости / С. С. Сабитов, Н. И. Савельев, Н. А. Николаев // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.* – 1978. – Т. XXI, вып. 9. – С. 1401–1402.

6. Молоканов, Ю. К. О сопоставлении диффузионной и секционной моделей барботажной тарелки по статистическим характеристикам / Ю. К. Молоканов // *Химия и технология топлив и масел.* – 1967. – № 4. – С. 33–37.

7. Павлечко, В. Н. Сравнение эффективности ректификационных тарелок при противоточном движении фаз с учетом перемешивания жидкости / В. Н. Павлечко // *ИФЖ.* – 2000. – Т. 73, № 3. – С. 514–519.

8. Павлечко, В. Н. Способ учета влияния перемешивания жидкости в процессах ректификации / В. Н. Павлечко, И. М. Плехов // *Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 9–10 ноября 2000 г.* – Минск, 2000. – С. 70–71.

9. Павлечко, В. Н. Исследование эффективности ректификационных тарелок при перекрестном движении фаз с учетом перемешивания жидкости / В. Н. Павлечко, В. Н. Гуляев // *Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в.* – 2001. – Вып. IX. – С. 74–80.

10. Sherwood, T. K. Absorption and Extraction / T. K. Sherwood, R. I. Pigford. – New York, 1952.

11. Goutreaux, M. F. Effect of length of liquid path on plate efficiency / M. F. Goutreaux, H. E. O'Connell // *Chem. Eng. Progr.* – 1955. – Vol. 51, N 5. – P. 232–237.

П. М. Клепацкий, доцент; В. Н. Фарафонов, доцент;
Т. Ф. Шкарупа, канд. техн. наук

НОРМИРОВАНИЕ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ ПРИ ТРАНСПОРТИРОВКЕ ГАЗА ПО ГАЗОТРАНСПОРТНОЙ СИСТЕМЕ

In work is considered structure of the consumption fuel-energy resource (FER) objects of a gas transport system. The received of standardization methods of the consumption to electric powers and natural gas by all types compressor stations; the linear part of system gas main; a gas distribution and gas meter stations. The calculation of the technological losses of the gas at transport it by a gas transport system is worked. Testing calculations confirmed validity was a designing methodic.

Введение. Газотранспортная система (ГТС) ОАО «Белтрансгаз» является поистине уникальной системой по мощности, протяженности и сложности, не имеющей себе равных в Республике Беларусь. По ней осуществляется поставка природного газа внутренним потребителям республики и транзитная поставка российского природного газа в страны СНГ, Европы и Балтии. Газотранспортная система постоянно развивается, совершенствуется, меняет свою конфигурацию за счет включения в нее новых объектов и газопроводов.

В настоящее время газотранспортная система ОАО «Белтрансгаз» включает 7318 км газопроводов в одностороннем исчислении диаметром от 100 до 1400 мм.

Кроме того, в ее состав входят:

- 6 линейных компрессорных станций (КС) с 16 компрессорными цехами общей установленной мощностью 603 МВт;
- Осиповичское и Прибугское подземные хранилища газа (ПХГ) общим объемом 0,6 млрд. м³ с КС мощностью 9,1 МВт;
- 231 газораспределительная станция (ГРС), 25 автомобильных газонаполнительных компрессорных станции (АГНКС) суммарной производительностью 9000 заправок в сутки.
- 6 газоизмерительных станций (ГИС).

Кроме того, ОАО «Белтрансгаз», обслуживает белорусский участок магистрального газопровода «Ямал – Европа» протяженностью 575 км, принадлежащий ОАО «Газпром».

Общий объем транспорта газа по собственной газотранспортной системе и по магистральному газопроводу «Ямал – Европа» в 2006 г. составил 65 млрд. м³. Из них белорусским потребителям было поставлено около 20,8 млрд. м³ газа. Транзит составил 44,2 млрд. м³.

Основная часть. Правительством Республики Беларусь перед предприятиями топливно-энергетического комплекса поставлена задача повсеместного снижения себестоимости энергоносителей. В структуре затрат предприятия «Белтрансгаз» значительную долю составляют расходы на приобретение и оплату топливно-энергетических ресурсов (ТЭР), затраченных на транспортировку газа по

газопроводам и расходы на поддержание системы газопроводов в надлежащем техническом состоянии, обеспечивающем безопасную эксплуатацию. Задача снижения себестоимости природного газа может быть выполнена только в рамках снижения затрат топливно-энергетических ресурсов на транспорт газа во всех элементах ГТС. Основой проведения анализа и оптимизации расходования ТЭР является нормирование.

В работе применяются следующие термины и определения [1, 2].

Собственные технологические нужды расхода ТЭР на транспорт газа включают следующие статьи расхода ТЭР: на компримирование газа, прочие технологические нужды.

Затраты газа при транспортировке его по ГТС – количество газа, затраченное на эксплуатацию и техническое обслуживание ГТС.

Расход газа на технологические топливные нужды (топливный газ) – расход природного газа, используемого в качестве топлива привода газоперекачивающих агрегатов (ГПА).

Расход ТЭР на прочие технологические нужды – расход природного газа и электроэнергии, необходимый для проведения прочих технологических операций по поддержанию работоспособности и требуемого режима эксплуатации газопроводов.

Технологические потери газа – потери природного газа, связанные с принятой схемой и технологией транспортировки газа и обусловленные степенью совершенства технологии, а также уровнем техники и технических средств, применяемых в ГТС.

Технически неизбежные потери (ТНП) – потери природного газа, связанные с качеством оборудования, его техническими характеристиками, длительностью эксплуатации и т. д. ТНП входят в состав технологических потерь.

Нормы расхода природного газа и электроэнергии на собственные технологические нужды транспорта газа – научно и технически обоснованные величины расхода, устанавливаемые в нормативной документации, характеризующие предельно допустимые значения потребления природного газа и электроэнергии на единицу полезной работы объекта при регламентирован-

ных условиях эксплуатации в планируемый период.

В качестве меры полезной работы объектов при транспорте природного газа используются:

- при нормировании расхода топливного газа или электроэнергии на компримирование в компрессорном цехе (КЦ) – политропную работу сжатия (ПРС);

- при нормировании технологических потерь природного газа на линейную часть (ЛЧ) газопровода – объем (запас) природного газа в газопроводе;

- при нормировании расхода газа и электроэнергии на собственные технологические нужды по ГТС – товаротранспортную работу.

Индивидуальная норма (норматив) расхода топливного газа на компримирование в КЦ с газотурбинным приводом или электроэнергии для КЦ с электроприводом – научно и технически обоснованная норма расхода природного газа или электроэнергии, характеризующая предельно допустимое потребление природного газа или электроэнергии для конкретного типа ГПА на 1 кВт·ч ПРС применительно к фактическим условиям работы КЦ.

Индивидуальная норма технологических потерь природного газа на линейной части газопровода – научно и технически обоснованная норма потерь природного газа, характеризующая предельно допустимые технологические потери природного газа на ЛЧ, отнесенные к объему (запасу) природного газа в газопроводе для конкретного диаметра газопровода.

Основным методом определения индивидуальных норм расхода ТЭР на собственные технологические нужды является расчетно-аналитический метод с использованием паспортных характеристик и опытно-статистических данных о действительных расходах ТЭР в различных эксплуатационных условиях.

Нормы расхода ТЭР на собственные технологические нужды по ГТС – удельные показатели расхода ТЭР для производства единицы товаротранспортной работы при регламентированных условиях эксплуатации объектов в планируемый период. Рассчитываются на основе соответствующих нормативных потребностей в ТЭР на собственные технологические нужды.

Нормативные потребности КЦ и КС в ТЭР на собственные технологические нужды – абсолютные показатели расхода ТЭР, используемых на собственные технологические нужды объектами за плановый период.

Нормативные потребности КЦ и КС в ТЭР на вспомогательные производственно-эксплуатационные нужды – абсолютные показатели расхода природного газа и электроэнергии,

используемых на вспомогательные производственно-эксплуатационные нужды объектом за плановый период.

Затраты природного газа при транспортировке его по ГТС состоят из расхода газа на собственные технологические нужды и расхода его на технологические потери, включающие в себя технически неизбежные потери.

В первую очередь проводится расчет нормативного планового режима транспорта газа по ГТС. Для этого требуется следующая информация:

- план по объему транспорта природного газа на планируемый период, детализированный по величинам поставок природного газа от источников и подачи потребителям;

- нормативные показатели технического состояния оборудования КС и линейной части;

- свойства транспортируемого природного газа: значение температуры транспортируемого природного газа на выходе из аппаратов воздушного охлаждения (АВО), низшая теплота сгорания газа, плотность газа;

- средняя температура атмосферного воздуха за планируемый период.

Расчет нормативных плановых режимов производится по программе, минимизирующей затраты ТЭР на компримирование газа.

По результатам расчета нормативного планового режима получают следующие данные, используемые для нормирования расхода газа или электроэнергии на КЦ:

- данные о числе агрегатов каждого типа, включаемых в работу;

- объем газа, перекачиваемый КЦ за планируемый период времени;

- значения давлений и температур природного газа на входе и выходе ГПА КЦ.

Исходными данными для расчета объемов газа, обусловленных технологическими потерями, на ЛЧ и газопроводах-отводах ГТС являются данные о длине и внутреннем диаметре, средней температуре и давлении по каждому участку на планируемый период. Для расчета объемов технически неизбежных потерь по объектам ГТС – количество фланцевых соединений, запорно-регулирующей арматуры, предохранительных клапанов, свечных кранов, их диаметр и время работы источников ТНП.

Расчет потребности ГТС в топливном газе или электроэнергии для компримирования (рис. 1–2). По результатам расчета нормативного планового режима определяют политропную работу сжатия каждого КЦ. Потребность в топливном газе на планируемый период для КЦ с газотурбинным приводом на компримирование определяют на основе рассчитываемых по техническим характеристикам ГПА, индивидуальным нормам расхода топливного газа цеха и объема политропной работы сжатия КЦ.

Потребность в электроэнергии на планируемый период для КЦ с электроприводом на компримирование определяют на основе рассчитываемых по техническим характеристикам ГПА, индивидуальным нормам расхода электроэнергии цеха и объема политропной работы сжатия КЦ.

Потребность КС в топливном газе или электроэнергии для компримирования на планируемый период определяют суммированием потребностей, рассчитанных для КЦ.

Потребность организации в топливном газе или электроэнергии для компримирования на планируемый период определяют суммированием потребностей, рассчитанных для КС.

Расчет количества газа на прочие технологические нужды объектов ГТС (рис. 1).

1. Расход природного газа на прочие технологические нужды КЦ:

- расход природного газа на пуски, остановки ГПА;
- расходы природного газа на эксплуатацию и техобслуживание технологического оборудования КЦ.

2. Расход природного газа на технологические нужды линейной части магистрального газопровода, ГИС и ГРС:

- на перестановку запорной арматуры магистрального газопровода (МГ);
- на периодическую очистку газопроводов очистными устройствами;
- на продувку участков газопроводов при проведении огневых работ;
- на стравливание участков газопроводов;
- на заправку метанольных установок;
- на продувку пылеуловителей;
- подогревателями газа на ГРС;
- при подрыве предохранительных клапанов;
- регуляторами давления типа РД, РДУ и др.;
- на перестановку запорной арматуры на объектах ГРС;
- на заправку одоризационных установок;

- на продувку участков газопроводов ГРС;
- системой КИПиА;
- топочными (котельными) собственными нужд;

Расход электроэнергии на прочие технологические нужды (рис. 2).

1. Расход электроэнергии на технологические нужды КЦ:

- аппаратами воздушного охлаждения газа;
- аппаратами воздушного охлаждения воды;
- объектами системы КИПиА.

2. Расход электроэнергии на технологические нужды ЛЧ магистрального газопровода состоит из потребления электроэнергии:

- объектами системы КИПиА;
- установками электрохимической защиты (ЭХЗ).

3. Расход электроэнергии на технологические нужды ГРС и ГИС состоит из потребления электроэнергии:

- объектами системы телемеханики, КИПиА;
- установками ЭХЗ.

4. Потери электроэнергии в сетях и трансформаторах.

Расчет количества газа на технологические потери ГТС (рис. 1).

1. Технологические потери газа на КЦ обусловлены качеством оборудования, его техническими характеристиками, длительностью эксплуатации. В их состав входят:

- потери газа по фланцевым и штуцерным соединениям, уплотнениям штоков запорной арматуры, через предохранительные клапаны;
- потери газа через нормально-закрытые свечные краны, допустимые стандартом;

2. Технологические потери природного газа на линейной части, ГРС и ГИС включают в себя потери газа:

- через сквозные повреждения трубопроводов линейной части;
- технически неизбежные потери на линейной части, ГРС и ГИС:

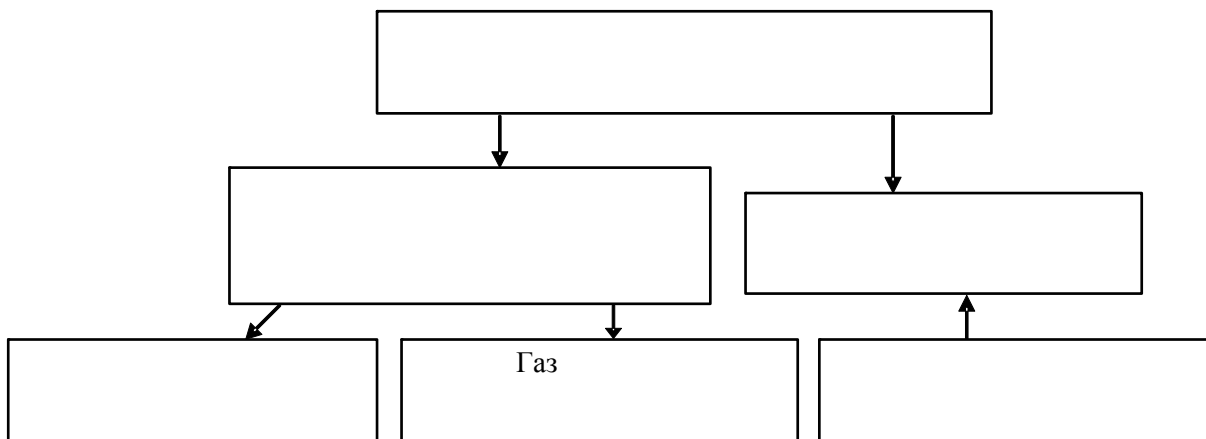


Рис. 1. Основные статьи расхода природного газа на собственные технологические нужды транспорта газа

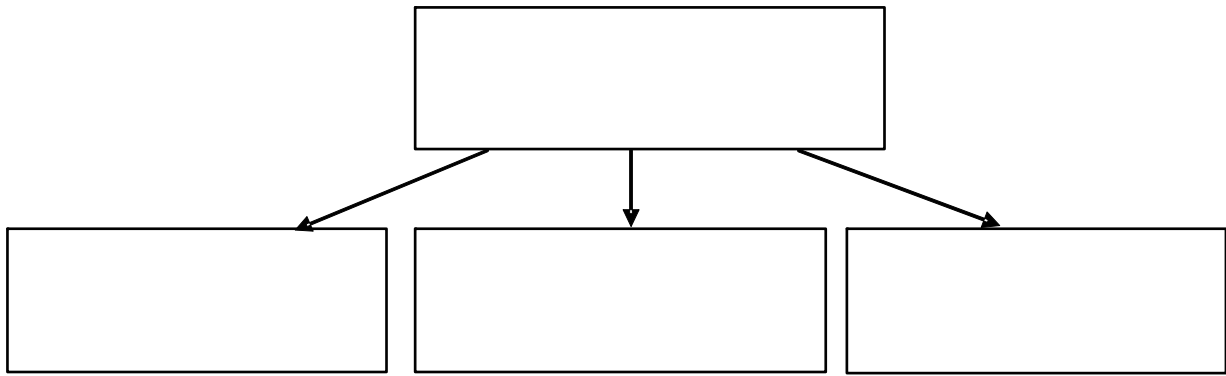


Рис. 2. Основные статьи расхода электроэнергии на собственные технологические нужды транспорта газа

– по фланцевым и штуцерным соединениям и через предохранительные клапаны;
 – нормально-закрытые свечные краны, допустимые стандартом.

Нормы расхода электроэнергии H_e и природного газа H_g на собственные нужды ГТС определяются по формулам:

$$H_e = \frac{E_e}{A_{\text{ттр}}}, \text{ кВт}\cdot\text{ч}/(\text{млн. м}^3\cdot\text{км}), \quad (1)$$

$$H_g = \frac{E_g}{A_{\text{ттр}}}, \text{ кг у.т.}/(\text{млн. м}^3\cdot\text{км}), \quad (2)$$

где E_e и E_g – суммарные планируемые потребности в электроэнергии и природном газе на собственные нужды по всей системе, складывающиеся из суммы всех затрат электроэнергии и газа по всем энергопотребляющим объектам ГТС; $A_{\text{ттр}}$ – суммарная товаротранспортная работа по всей ГТС, рассчитываемая по формуле

$$A_{\text{ттр}} = \sum_{i=1}^n V_i \cdot L_i, \text{ млн. м}^3\cdot\text{км}, \quad (3)$$

где V_i – количество транспортируемого природного газа по i -му участку газопровода за отчетный или планируемый период времени, млн. м³; L_i – длина i -го участка магистрального газопровода, км.

Заключение. В представленной работе разработана методика нормирования потребления электроэнергии и природного газа всеми типами КС, ЛЧ, ГРС и ГИС; расчета технологических потерь газа в газотранспортной системе.

По данным, предоставленным ОАО «Белтрансгаз», проведены поверочные расчеты, подтверждающие достоверность разработанной методики.

Литература

1. Методика определения норм расхода и нормативной потребности в природном газе на собственные технологические нужды магистрального транспорта газа: РД 153-39.0-112-2001. – М.: ООО «НИПГТТ и ВНИИГАЗ», 2001. – 28 с.
2. Положение о нормировании расхода топлива, тепловой и электрической энергии в народном хозяйстве Республики Беларусь: утв. постановлением Комитета по энергоэффективности при СМ РБ 19.11.2002, № 9. – 13 с.

ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ХОЛОДИЛЬНО-НАГРЕВАТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

The examination of influence of design parameters of the condenser on an overall performance of installation for cooling milk is conducted. For a numerical analysis the complex computational method was utilized, which one allows to conduct the conjugate analysis of parameters of a cycle and heat exchangers. The experiment has shown, that the overall performance of installation is defined by, as far as the devices of inventory are correctly selected. The dependence of energy parameters of the unit on design parameters of the condenser is exhibited.

Введение. Холодильные установки традиционно получили наибольшее распространение в химической, пищевой промышленности, сельском хозяйстве для производства холода в технологических процессах и хранения пищевых продуктов на всех стадиях от первичной заготовки до конечного использования. Эффективность их работы можно повысить, если одновременно они будут утилизировать теплоту, отводимую от охлаждаемых продуктов, т. е. работать в режиме комбинированной холодильно-нагревательной установки.

Основное практическое преимущество совместной выработки тепла и холода заключается в возможности использования одного и того же оборудования, что весьма важно в технико-экономическом отношении. Кроме того, довольно многие отрасли промышленности являются одновременными потребителями тепла и холода. Примером может служить возможность применения холодильно-нагревательных установок на предприятиях пищевой промышленности, где для реализации технологических процессов очень часто требуется использование холодильных машин и вместе с тем существует потребность в горячей воде, которая используется как в самом технологическом процессе, для различных видов очистки оборудования, так и для отопления помещений [1, 2]. Например, на животноводческих фермах парное молоко может служить источником низкопотенциальной тепловой энергии. При охлаждении 1 л молока с 30°C до 4–6°C выделяется 85–100 кДж теплоты. Этого тепла, а также энергии, затраченной на привод компрессора, достаточно для нагрева 1 л воды до температуры 25–35°C. При использовании современных доильных установок в технологическом процессе нужна горячая вода с температурными значениями 30, 40 и 60°C.

Эффективность работы холодильно-нагревательной установки определяется тем, насколько правильно подобраны элементы оборудования – испаритель и конденсатор.

Целью данной работы является исследование влияния конструктивных параметров конденсатора на энергетические параметры паро-

компрессионной комбинированной холодильно-нагревательной установки, работающей в нестационарном режиме.

Объект и метод исследования. Вычислительный эксперимент проводился для цикла холодильно-нагревательной установки охлаждения молока с последующим использованием сбросной теплоты для нагрева воды (рис. 1). Установка работает в нестационарном режиме, температура молока постепенно снижается, что сказывается на холодо- и теплопроизводительности. При работе установки должно выполняться требование по времени охлаждения молока. Молоко должно охлаждаться не более трех часов от 35 до 4–5°C.

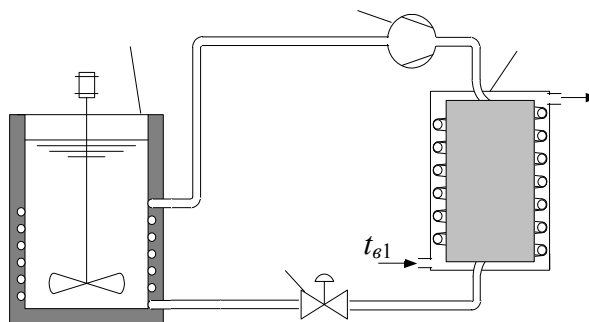


Рис. 1. Схема холодильно-нагревательной установки:
1 – испаритель; 2 – компрессор;
3 – конденсатор; 4 – терморегулирующий вентиль

Охлаждаемое парное молоко поступает в непроточный испаритель с мешалкой. В конденсаторе теплота, отводимая от молока, передается нагреваемой воде, которая может накапливаться в баке-аккумуляторе и использоваться по мере надобности на технологические нужды.

В состав установки входит компрессор ХГВ-14, работающий на хладагенте R22.

В ходе исследования температура конденсации поддерживалась постоянной 50°C для обеспечения максимального подогрева воды. Поддержание температуры конденсации на одном уровне осуществляется изменением расхода воды. Перегрев в испарителе составлял 5°C. Первоначально эксперимент проводился, когда в испарителе находилось 1000 л молока с начальной температурой 35°C. Температура воды на входе в

конденсатор 5°C . Принимаем, что испаритель и конденсатор имеют идеальную теплоизоляцию и потери в окружающую среду отсутствуют.

В исследуемой установке базовый конденсатор представляет собой однозаходный змеевиковый теплообменник с вытеснителем, в котором конденсируется перегретый пар (рис. 2). Труба змеевика диаметром $18 \times 1,5$ мм изготовлена из стали 12X18H10T. Диаметр змеевика составляет 0,242 м. Число витков равно 40 с относительным шагом 1,1. Схема течения рабочих сред – противоточно-перекрестная, так как требуется максимально возможный подогрев воды. В случае прямоточно-перекрестной схемы температура воды на выходе будет меньше температуры насыщения хладагента при постоянном давлении в конденсаторе, несмотря на то что поступает перегретый пар хладагента.

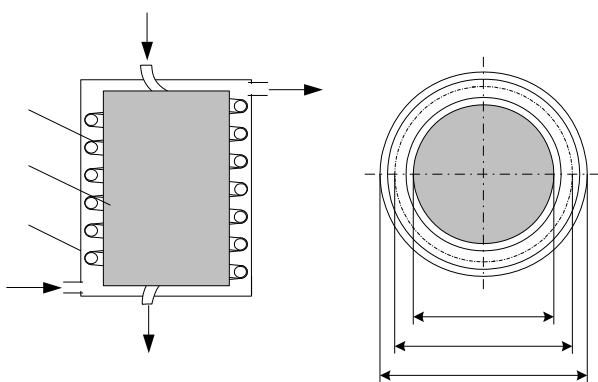


Рис. 2. Схема конструкции конденсатора:
1 – корпус; 2 – вытеснитель; 3 – змеевик;
 d_v – диаметр вытеснителя; d_z – диаметр змеевика;
 d_k – диаметр корпуса

При работе в нестационарном режиме задача оптимизации усложняется. Здесь могут быть использованы два подхода. В первом случае оценивается количество холода или тепла, вырабатываемых за весь период установки, и в зависимости от поставленных требований находится один из удельных показателей оптимальности. Во втором случае необходимо определить такую реперную точку в одном из квазистационарных режимов работы, принадлежащую временному интервалу работы установки, которая позволит выбрать наилучшую конструкцию в соответствии с заданными требованиями. С помощью первого подхода могут быть получены адекватные результаты с большой точностью. Однако требуются расчеты в широком диапазоне изменения режимных и конструктивных параметров. Во втором случае неизвестно, какой из квазистационарных режимов будет соответствовать оптимальной конструкции установки во всем диапазоне параметров ее работы.

В настоящей работе анализ проводился с помощью метода расчета компрессионной мо-

локоохлаждающей установки с непроточным испарителем, работающей в нестационарном режиме [3]. Данный метод исследования включает в себя совместный расчет параметров цикла и теплообменных аппаратов контура. Комплексный метод анализа реализован в виде пакета прикладных программ на языке Фортран.

Результаты вычислительного эксперимента. Основными показателями, характеризующими энергетическую эффективность, являются тепло- и холодопроизводительность, а также холодильный коэффициент и коэффициент преобразования. Рассмотрим, каким образом наружный диаметр трубы змеевика конденсатора при постоянной толщине стенки влияет на энергетические параметры установки. В проведенном исследовании диаметр трубы принимался 16, 18 и 20 мм.

На рис. 3 представлены данные, из которых видно, что вначале цикла охлаждения для каждого значения диаметра холодопроизводительность имеет свое максимальное значение. При охлаждении молока температура его понижается, в результате чего снижается холодопроизводительность установки (рис. 3).

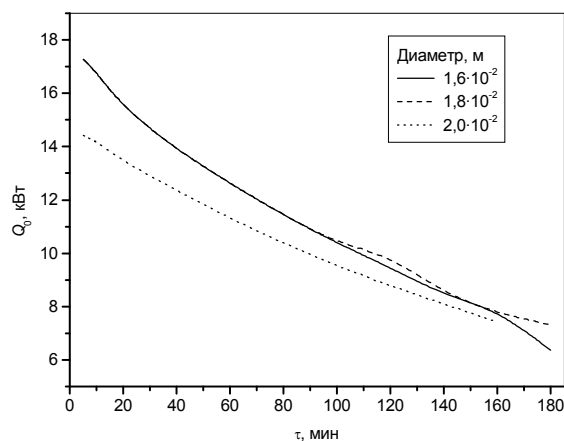


Рис. 3. Изменение холодопроизводительности при изменении диаметра трубы змеевика конденсатора

С уменьшением диаметра от 20 до 16 мм холодопроизводительность возрастает на 6,4 % через 5 мин работы установки и 5,8 % через 160 мин. Это связано с увеличением скорости потока хладагента, а соответственно, и интенсивности теплообмена.

При диаметре 16 и 18 мм данные практически не отличаются, что обусловлено компенсацией роста интенсивности теплопереноса со стороны хладагента повышением температурного напора в результате увеличения потерь давления.

Изменение теплопроизводительности имеет ту же тенденцию (рис. 4).

При уменьшении диаметра с 20 до 16 мм теплопроизводительность установки возрастает на 16,4 % через 5 мин работы и на 4,7 % через 160 мин.

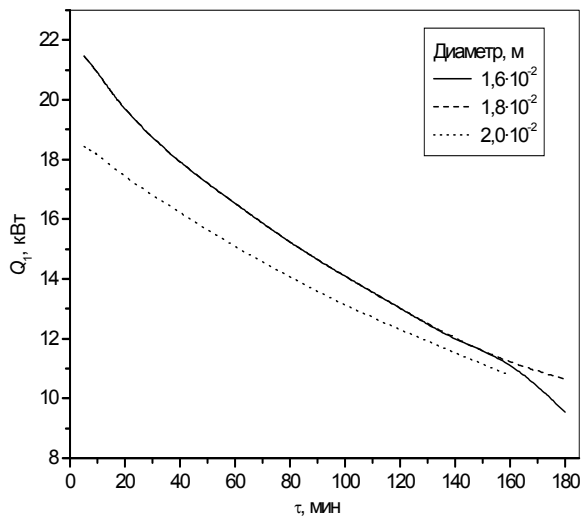


Рис. 4. Изменение теплопроизводительности при изменении диаметра трубы змеевика конденсатора

С изменением холодо- и теплопроизводительности соответственно изменяются значения коэффициента преобразования и холодильного коэффициента.

При уменьшении диаметра с 20 до 16 мм значение холодильного коэффициента в начале цикла охлаждения увеличивается на 12,7%, а в конце – на 3,3%. Значение коэффициента преобразования увеличивается соответственно на 10,2 и 2,3%.

Увеличение тепло- и холодопроизводительности с уменьшением диаметра трубы змеевика приводит к росту темпа охлаждения молока (рис. 5). Это связано с одновременным уменьшением температуры кипения хладагента и температурного напора в испарителе.

Это приводит к увеличению сжатия в компрессоре, а следовательно, к уменьшению холодопроизводительности в течение цикла охлаждения (рис. 3).

При уменьшении диаметра от 20 до 16 мм конечная температура молока снижается до более низкого значения. Температура молока на выходе составила 4,3, 3,88 и 6,9°C соответственно для диаметров 16, 18 и 20 мм (рис. 5).

Вторая задача, выполняемая с помощью установки, это нагрев технологической воды. Из графиков, представленных на рис. 6 видно, что вода нагревается постепенно, температура ее увеличивается и в конце цикла охлаждения достигает максимального значения. Температура конденсации хладагента поддерживается постоянной за счет снижения расхода воды в конденсаторе. Это способствует большему подогреву воды.

Кроме влияния диаметра трубы змеевика рассматривалось влияние таких конструктивных параметров как зазор между змеевиком и корпусом и зазор между змеевиком и вытеснителем (рис. 7).

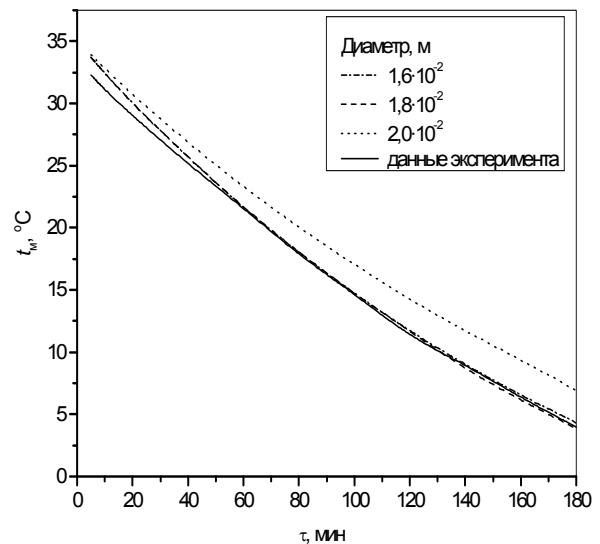


Рис. 5. Изменение температуры молока в установке

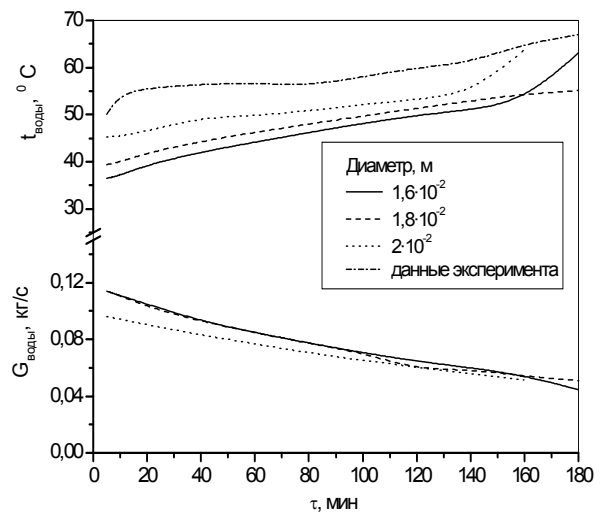


Рис. 6. Изменение температуры и расхода воды при изменении диаметра трубы змеевика

Полученные данные свидетельствуют о том, что на энергетическую эффективность данные параметры не влияют. В отношении температуры подогреваемой воды наблюдается зависимость, аналогичная зависимости, представленной на рис. 6.

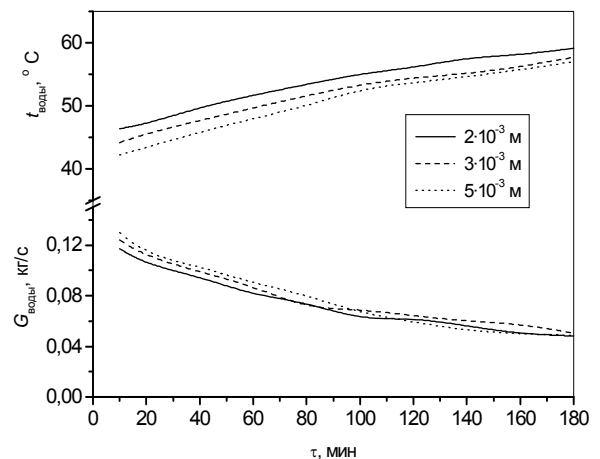


Рис. 7. Изменение температуры и расхода воды при изменении зазора между змеевиком и корпусом

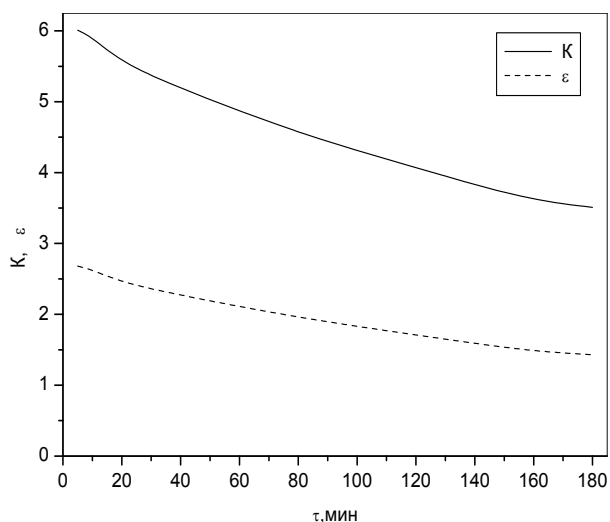


Рис. 8. Изменение энергетических показателей холодильно-нагревательной установки

Энергетическая эффективность работы холодильно-нагревательной установки оценивается коэффициентом, который представляет собой сумму коэффициента преобразования и холодильного коэффициента. Его значения лежат в пределах от 6,01 до 3,51. Это свидетельствует об энергетической эффективности установки.

Если бы установка работала только в режиме охлаждения, т. е. теплота охлаждаемого молока не утилизировалась, то ее эффективность оценивалась бы только холодильным коэффициентом (рис. 8).

Заключение. Проведен вычислительный эксперимент с использованием комплексного метода расчета компрессионной молокоохлади-

тельной установки, работающей в нестационарном режиме. Полученные данные свидетельствуют о том, что энергетическая эффективность работы зависит от конструктивных особенностей теплообменного оборудования, входящего в состав контура, в частности от конденсатора. Таким образом, при проектировании установок следует принимать во внимание конструктивные особенности теплообменников.

Кроме того, показано, что использование теплоты охлаждаемого молока повышает энергетическую эффективность холодильно-нагревательной установки приблизительно в два раза.

Литература

1. Волков, В. В. Применение ТН на предприятиях пищевой промышленности / В. В. Волков // Энергия и менеджмент. – 2005. – № 1. – С. 18–20.
2. Морозов, М. Использование тепловых насосов в пищевой промышленности / М. Морозов // Аэроконд [Электронный ресурс]. – 2006. – Режим доступа: <http://www.aerocond.ru/statxi/ispolzovanie/index.khtml>. – Дата доступа: 10.02.2008.
3. Володин, В. И. Тепловой расчет молокоохладительной установки при нестационарном режиме работы / В. И. Володин, С. В. Здитовецкая // Heat and Mass Transfer: Proc. of V Int. Forum, Minsk, 24–28 May 2004, Vol. 10 [Электронный ресурс]. – Минск, 2004. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): зв., цв. – 6 с.

Ю. Д. Ильяхин, доцент;
М. Л. Гинзбург, гл. инженер (КУП «Минский областной инновационный центр»)

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРО- И ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ РПУП «ВИТЕБСКИЙ МЕХОВОЙ КОМБИНАТ» НА БАЗЕ ДВУХ ГАЗОПОРШНЕВЫХ УСТАНОВОК С КОТЛАМИ-УТИЛИЗАТОРАМИ

In the article made recommendation use two combined heat and power (CHP) plants. The result calculation optimization of electrical and heating energy using enterprises are presented. Got dates are compared with ones of energy resources using during previous years.

In that article were described problems of gas calorific value and installation of power Electric stations with voltage up 04 to 10 kV with capacity from 100 to 1200 kW. Analised the main problems for CHP power for technological chains, separate industrial builders.

Республиканское производственное унитарное предприятие «Витебский меховой комбинат» ведомственно подчинено концерну «Беллегрпром», сфера деятельности – выпуск меховых и шубных изделий, воротников, шапок, головных уборов и верхней одежды.

По результатам работы предприятия в 2007 г. не были достигнуты плановые показатели по объемам реализации, объемам производства и рентабельности реализованной продукции.

В соответствии с требованиями Директивы Президента Республики Беларусь от 14.06.2007 г. № 3 «Об экономии и бережливости» с целью уточнения расхода топливно-энергетических ресурсов (ТЭР), оценки эффективности их использования, разработки рекомендаций по энергосбережению, технико-экономическому обоснованию электро- и теплоснабжения комбината с применением инновационных энергоэффективных технологий и выполняется данная работа [1, 2, 3].

Энергоснабжение предприятия обеспечивается тремя трансформаторными подстанциями (ТП) 10/0,4 кВ суммарной установленной мощностью шести трансформаторов 4,8 МВт (4800 кВт).

Теплоснабжение предприятия осуществляется от собственной котельной с тремя двухбарабанными паровыми котлоагрегатами с параметрами: расход пара – 10 т/ч, давление – 13 кгс/см².

Газоснабжение предприятия осуществляется газопроводом с пропускной способностью 5,2 млн. м³/год через газораспределительное устройство (ГРУ), понижающее давление газа с 0,3 МПа до 0,05 МПа.

Годовое потребление топливно-энергетических ресурсов комбинатом составляет 3720 т у. т., в том числе:

электрической энергии – 1569 тыс. кВт·ч,
тепловой энергии – 10 585 Гкал,
топлива – 1427 т у. т.

Электропотребление предприятия составляет всего 1569 тыс. кВт·ч, т. е. менее 5 % от полной возможной годовой загрузки шести трансформаторов, позволяющих максимально получить 38,4 млн. кВт·ч.

Загрузка котельных агрегатов составляет менее 30 % от номинальной мощности.

В 2005 г. проводилось энергетическое обследование РПУП «Витебский меховой комбинат». По результатам энергоаудита были разработаны рекомендации по повышению эффективности использования энергоресурсов на комбинате, в том числе произведена оптимизация системы теплоснабжения комбината, оптимизация работы комплектных трансформаторных подстанций (КТП).

Исходные данные для расчета существующего состояния энергоснабжения комбината.

1. Установленная мощность силовых трансформаторов комбината 4800 кВт, коэффициент использования 30 %, практически не используемая мощность 3360 кВт.

2. При расчете используются Постановление Министерства экономики РБ от 31 мая 2006 г. и декларации по уровню тарифов ПТО «Белэнерго» от 26 января 2007 г. № 7.

3. Оценка невозвратного ущерба от оплаты неиспользованной установленной мощности трансформаторов.

Плата за установленную мощность, исходя из вышеуказанного документа, составляет 1781,1 руб. за 1 кВт в месяц. Таким образом, за установленную мощность предприятие безвозвратно теряет сумму, рассчитанную по следующей формуле:

$$Ц_0 = 1781,1 \cdot 3360 \cdot 12 \cdot 0,14 = 100\,533 \text{ у. е.},$$

или 216 145 950 бел. руб.
(курс 2150 руб. за 1 у. е.),

где 0,14 – средневзвешенный тариф при двухставочном тарифе за электрическую энергию.

Данные потери повторяются ежегодно независимо от внедрения мероприятий по экономии на комбинате.

Отключение питающих кабелей неработающих трансформаторов невозможно из-за опасности ускоренного выхода из строя их изоляции.

Потери энергии от активных составляющих фазных токов холостого хода неиспользованных трансформаторов оцениваются исходя из величины этих потерь – 0,3 % от номинальной мощности трансформаторов.

Величины данного вида потерь рассчитываются по формуле

$$P_{xx} = 3360 \cdot 0,003 \cdot 8000 \cdot 0,14 = 11\ 289 \text{ у. е.},$$

где 8000 – число часов работы ТП в году.

Суммарные невозвратные потери по комбинату составляют

$$P_c = 100\ 533 + 11\ 289 = 111\ 822 \text{ у. е.},$$

т. е. 240 417 300 руб.

Единственной альтернативой исключения выявленных потерь является полная загрузка имеющихся трансформаторов за счет установки мини-ТЭЦ с передачей электрической энергии в распределительные сети «Витебскэнерго».

1. Планируемые организационно-технические мероприятия и оборудование.

1.1. Предполагается монтаж на территории завода мини-ТЭЦ на базе газопоршневых агрегатов суммарной мощностью 2,4 МВт на напряжение 0,4 кВ двумя блоками мощностью по 1,2 МВт каждый.

1.2. Работа мини-ТЭЦ параллельно с энергосистемой с выдачей электрической энергии в энергосистему «Витебскэнерго» через существующие на заводе четыре силовых трансформатора мощностью 1000 кВА 10/0,4 кВ путем обратной трансформации на шины 10 кВ энергосистемы «Витебскэнерго».

2. Работа мини-ТЭЦ в тепловом режиме с установкой паровых котлов-утилизаторов на выхлопных газах ГПА с паропроизводительностью 2 т/час при давлении 0,5 МПа и температуре пара 190°C по каждому из агрегатов. Располагаемый теплоперепад, полученный из котла утилизатора, составляет 730 кДж/кг.

Выработка тепла каждым из агрегатов – 1,3 Гкал/ч максимум, суммарно – 2,6 Гкал/ч.

2.1. Монтаж пароводяных бойлеров, обеспечивающих горячее водоснабжение завода. Параметры прямой и обратной воды: прямая – 108°C, обратная – 60°C.

3. Стоимость одного комплекта мини-ТЭЦ, состоящего из полного набора оборудования с учетом стоимости транспортировки в г. Витебск для поставщика «Фильтр» фирмы «Енбахер» составляет 4 415 795 752 бел. руб. с НДС и таможенными пошлинами, срок поставки 3 месяца с момента оплаты оборудования. Поставка контейнерами по 40 футов.

4. Стоимость проектных работ по данному комплексу составляет 75 250 тыс. бел. руб.

5. Стоимость пусконаладочных работ составляет 182 200 тыс. бел. руб.

6. Сетевой график реализации проекта по установке и пуску оборудования.

6.1. Проектные работы – 35 календарных дней с согласованием (Проматомнадзор не требуется).

6.2. Монтажные работы – 42 календарных дня по критическому пути графика 17 сут с начала проектирования (архитектурный проект).

6.3. Пусконаладочные испытания – 11 календарных дней с момента окончания монтажа.

6.4. Итого – 73 календарных дня до сдачи в постоянную эксплуатацию.

6.5. Суммарно с момента оплаты основного оборудования – 163 рабочих дня.

7. Возможные объемы коммерческой продажи электроэнергии в сеть 10 кВ Витебскэнерго определяются из разности суммарного потребления и производительности мини-ТЭЦ 2,4 МВт, потребления заводом 0,4 МВт и потребления арендаторами 0,4 МВт, т. е. 1,6 МВт.

Средневзвешенный (с учетом оплаты арендаторами) тариф по Витебскэнерго составляет 0,14 у. е.

Длительность суточного графика поставки электрической энергии – 24 ч.

8. Стоимость обслуживания данной мини-ТЭЦ составляет 30 222 808 бел. руб.

8.1. Стоимость проведения средних ремонтов (раз в 5 лет) составляет 25 975 269 бел. руб.

Капитальный ремонт – 1 раз в 9 лет. Стоимость – 57 625 133 бел. руб.

Общая наработка блоков мини-ТЭЦ – 92 тыс. ч при непрерывной 24-часовой работе с номинальной нагрузкой.

Длительность средних ремонтов 252 нормочаса, капитальных – 810 нормочасов.

9. Планируемые расходы природного газа: удельный расход газа на 1 кВт·ч – 0,23 м³/кВт·ч – 4416 тыс. м³/год;

удельный расход газа на выработку тепла – 150 м³/Гкал;

суммарная выработка электрической энергии 19 200 тыс. кВт·ч/год;

суммарная выработка тепла – 20 800 Гкал/год;

расход газа на выработку тепла – 3120 тыс. м³.

Всего по комплексу мини-ТЭЦ расход газа составляет 7536 тыс. м³ в год.

Стоимость газа из расчета 150 у. е./тыс. м³:

$$У = 1\ 130\ 400 \text{ у. е./год.}$$

10. Обслуживающий персонал:

Операторы – 10 человек, заработная плата – 833 000 бел. руб.;

мастера – 2 человека, заработная плата – 850 000 бел. руб.

Годовые суммы: 20 400 и 80 400 тыс. бел. руб.

Примерная стоимость трех демонтируемых котлов существующей котельной составляет около 90 млн. у. е.

Все остальное оборудование используется в комплексе мини-ТЭЦ.

1. Поставка оборудования, монтаж, наладка, эксплуатация комплекса мини-ТЭЦ осуществляется за счет средств сторонней организации.

2. Согласование вопроса о выделении квоты на газ и параллельной работы с энергосистемой «Витебскэнерго» выполняется поставщиком оборудования.

3. Согласование вопросов о тарифах на поставку электрической и тепловой энергии комбинату, арендаторам, энергосистеме «Витебскэнерго» выполняется комбинатом.

Условия расчета:

1. Стоимость оборудования, амортизационные отчисления, стоимость топлива, эксплуатационные расходы, 100 % налоговой нагрузки оплачиваются поставщиком оборудования.

2. По сложившейся в Республике Беларусь практике устанавливается стоимость отпускаемой электроэнергии комбинату с шин мини-ТЭЦ на уровне 0,55 от средневзвешенного тарифа энергосистемы, т. е. $0,14 \cdot 0,55 = 0,077$ у. е./кВт·ч, отпуск энергии в систему возможен с тарифом 0,85 от средневзвешенной, равной 0,119 у. е./кВт·ч.

Стоимость 1 Гкал, отпускаемого с коллекторов мини-ТЭЦ сторонним потребителям, устанавливается на уровне 0,85 от стоимости 1 Гкал в энергосистеме, т. е. 38 у. е. $\cdot 0,85 = 32,3$ у. е./Гкал.

При этом отпускная цена за 1 Гкал, отпускаемого комбинату, устанавливается в размере 0,70 от системного тарифа на тепло, т. е. $38 \cdot 0,70 = 24,7$ у. е./Гкал.

В расчетах за отпускаемую электроэнергию сторонним потребителям принимается цена 0,14 у. е. за 1 кВт·ч, 38 у. е. – за 1 Гкал.

Экономический расчет по оптимизации энерго- и теплоснабжения за год:

Экономия средств от потребления заводом электрической энергии

$$\mathcal{E}_3 = (T_3 - T_{\text{MT}}) T_{\text{год}} \cdot P_3,$$

где T_3 – тариф по заводу; T_{MT} – тариф мини-ТЭЦ; $T_{\text{год}}$ – число часов работы в году; P_3 – мощность, потребляемая заводом.

$$\mathcal{E}_3 = (0,14 - 0,077) \cdot 8000 \cdot 400 = 201\,600 \text{ у. е.}$$

Экономия комбинатом потребления тепловой энергии

$$\mathcal{E}_T = (\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_{\text{MT}}) T_3 \cdot T_{\text{год}},$$

где \mathcal{E}_c – тариф энергосистемы 38,0 у. е./Гкал; \mathcal{E}_{MT} – тариф мини-ТЭЦ 24,7 у. е./Гкал; T_3 – потребление заводом 1 Гкал/ч.

$$\mathcal{E}_T = (38 - 24,7) \cdot 1 \cdot 8000 = 106\,400 \text{ у. е./год.}$$

Экономия комбината от продажи электроэнергии сторонним организациям, арендаторам (потребление арендаторов 400 кВт установленной мощности):

$$\mathcal{E}_{\text{эс}} = (0,14 - 0,077) \cdot 400 \cdot 8000 = 201\,600 \text{ у. е./год.}$$

Продажа электроэнергии энергосистеме «Витебскэнерго»

$$\mathcal{E}_{\text{эл}} = (0,119 - 0,077) \cdot 1600 \cdot 8000 = 537\,600 \text{ у. е./год.}$$

Экономия от продажи тепловой энергии сторонним организациям

$$\mathcal{E}_c = (38 - 24,7) \cdot 1,6 \cdot 8000 = 174\,080 \text{ у. е./год.}$$

Общий экономический эффект в год

$$\sum \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{эс}} + \mathcal{E}_{\text{эл}} + \mathcal{E}_T + \mathcal{E}_3 + \mathcal{E}_c,$$

$$\sum \mathcal{E} = 1\,047\,200 \text{ у. е.,}$$

или 2 251 480 бел. руб. в год.

Срок инсталляции мини-ТЭЦ с момента заключения договора составит 8 месяцев.

Простой срок окупаемости мини-ТЭЦ – 22 месяца при полной производительности, динамический срок окупаемости – 2,3 года при ставке дисконтирования 12 %.

По данному варианту по истечении пяти лет эксплуатации возможна передача мини-ТЭЦ комбинату по остаточной стоимости.

Выводы. Рассматриваемая в статье ситуация является типичной для республики: реструктуризация и изменение номенклатуры и объема выпускаемой товарной продукции промпредприятий, выработка ресурса котельных установок привели к необходимости модернизации заводских котельных.

Считаем, что предлагаемый в статье вариант является оптимальным в рассматриваемом случае.

В данной работе не рассматриваются актуальные проблемы баланса реактивной мощности комбината и методов синхронной компенсации с использованием параметров возбуждения синхронных компенсаторов мини-ТЭЦ в индуктивном и емкостном квадрантах.

По нашему мнению, актуален также вариант использования мини-ТЭЦ, работающей на скользких параметрах по частоте и напряжению синхронных генераторов для целей «мягкого» пуска мощных асинхронных электроприводов оборудования комбината.

Литература

1. Трутеев, В. И. Системы теплоснабжения: путь к многообразию / В. И. Трутеев // Энергия и менеджмент. – 2007. – № 5. – С. 13–20.

2. Шаулов, В. Ю. Об опыте внедрения и эксплуатации газопоршневых мини-ТЭЦ / В. Ю. Шаулов // Энергоэффективность. – 2007. – № 1. – С. 12–15.

3. Шаулов, В. Ю. Об опыте внедрения и эксплуатации газопоршневых мини-ТЭЦ / В. Ю. Шаулов // Энергоэффективность. – 2007. – № 2. – С. 20–23.

ТЕНДЕНЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ

The analysis of a modern condition of the theory of decomposition is resulted and is shown, that as a result of theoretical researches quality indicators of process are certain only. On the basis of these researches the estimation of the factors influencing over-all power inputs of process of decomposition is given, and ways of their decrease are planned. Main routes of evolution of technics and production engineering of decomposition among which as the most perspective notes modelling and optimization are formulated.

Введение. Процессы измельчения находят очень широкое применение во многих отраслях промышленности. Ежегодно несколько миллиардов тонн различных материалов подлежит измельчению. При этом безвозвратно теряется из-за абразивного износа несколько миллионов тонн высококачественной стали. По разным источникам, до 10% производимой в мире электроэнергии затрачивается на процессы измельчения. Широкий спектр использования свидетельствует о том, что и измельчаемые материалы совершенно разные по своим характеристикам: плотности, прочности, твердости, абразивности. Свойства измельчаемых материалов оказывают влияние на конструктивные особенности технологических агрегатов. В настоящее время сложились основные тенденции в развитии измельчающего оборудования, но общим для них остаются высокие энергозатраты на проведение процесса, достигающие 50 кВт·ч/т и более. Единичная мощность отдельных агрегатов превышает 1 МВт. Поэтому во всем мире ведутся интенсивные поиски путей снижения энергозатрат на проведение процессов измельчения. Среди этих путей можно выделить два стратегических направления, которые, в общем, взаимосвязаны. Во-первых, ведется постоянное совершенствование организации технологического процесса измельчения и конструктивных схем измельчающего оборудования. Во-вторых, проводятся глубокие теоретические исследования по изучению механизма разрушения материалов, его энергетики, что в конечном итоге должно иметь выход на более энергоэффективные процессы и оборудование.

Основная часть. Выбор рационального способа измельчения материала возможен только на основе анализа механики их разрушения.

Классическая механика материалов и конструкций базируется на теориях Кулона и Мора. Однако анализ использования упомянутых теорий для оценки процесса дезинтеграции минералов привел к неутешительным выводам [1]. Предложенные критерии разрушения никак не связаны с внутренними процессами, происходящими в материале, игнорируют неоднородность последнего. Внешним проявлением этого является значительное отклонение расчетной и экспериментальной прочности (до 50%) при ис-

пытании образцов на растяжение. В связи с чем делается вывод о непригодности использования названных критериев прочности при растяжении. Кроме того, прочность как при растяжении, так и при сжатии, зависит от размеров образца и способа нагружения, например трехточечный и четырехточечный изгиб. Еще одним необъяснимым фактом служит явление дилатации – превышение объема образца над объемом, который он должен иметь в данном напряженном состоянии. И наконец, ни одна из рассмотренных теорий не дала ответа на вопрос, почему теоретическая прочность, рассчитанная на основе теории ионных кристаллов, оказалась на несколько порядков выше технической.

Ответы на эти вопросы нашел Гриффитс, предположивший, что любой, даже самый монолитный материал содержит в себе трещины и реальная прочность зависит в первую очередь от их наличия [2]. Трещина выступает своеобразным концентратором напряжений, в ней концентрируется упругая энергия. Когда трещина начинает развиваться, то часть упругой энергии разряжается и затрачивается на разрушение двух поверхностей трещины. Гриффитс впервые ввел понятие поверхностной энергии, которая пропорциональна площади вновь образованной поверхности.

Энергетический критерий прочности тела с трещиной первым сформулировал также Гриффитс. Он предположил, что трещина в напряженном теле с фиксированными границами начнет развиваться в тот момент, когда телу это станет энергетически «выгодно», а именно: когда уменьшение энергии деформации всего тела, произошедшее в результате раскрытия трещины, превысит энергию образованной при этом раскрытии поверхности. Математически указанный энергетический критерий предельного равновесия трещины выглядит следующим образом:

$$\frac{dW}{dS} = 2w, \quad (1)$$

где W – энергия деформации тела, внешние границы которого фиксированы; S – площадь

трещины; w – энергия образования единицы новой поверхности.

Однако теория Гриффитса, ответив на одни вопросы, поставила другие. Главный из них – невыясненность причин и механизмов зарождения трещин, их роста и движения. Ответ на некоторые из этих вопросов удалось получить только после возникновения теорий субмикроскопического уровня. Основная идеология этих теорий состоит в том, что материал рассматривается как дискретная среда.

Большинство измельчаемых материалов имеют кристаллическую структуру. Механические свойства кристаллов как совокупности многих частиц (атомов, ионов или молекул), образующих правильную решетку, определяются их составом, силами взаимодействия частиц, структурой кристалла и наличием в нем разного рода дефектов.

Дефекты в кристалле подразделяются на точечные и линейные. Точечные дефекты проявляются в виде перемещений атомов в пределах кристаллической решетки. Линейные дефекты – это дислокации, которые представляют собой смещение одной части кристалла относительно другой.

Несмотря на наличие в кристаллах точечных дефектов, основное влияние на зарождение и развитие трещин оказывают линейные дефекты – дислокации. Дислокации по толщине равны 5–6 атомам, а длина их примерно соответствует размеру кристаллов [3], т. е. может составить несколько миллиметров. Линейные дефекты, естественно, могут охватывать больше узлов кристаллической решетки, чем точечные. Значительно большая часть энергии дислокации делает ее практически независимой от температуры. Причины появления дислокаций довольно разнообразны. Во-первых, они возникают уже в процессе роста кристаллов из-за того, что отдельные их блоки непараллельные друг другу. Следовательно, при срастании образуется переходный слой со смещением кристаллической решетки. Во-вторых, источником дислокаций может быть и скопление точечных дефектов. Однако основная часть дислокации появляется на стадии пластической деформации. Необходимо было бы сказать наоборот, пластическая деформация является следствием наличия в материале дислокаций, которые могут перемещаться под действием малых напряжений и генерировать другие дислокации в процессе деформации.

В зависимости от поведения дислокаций материалы делятся на хрупкие, полухрупкие и пластичные.

Большинство горных пород, подвергаемых дезинтеграции, нельзя отнести к пластичным материалам. Поэтому ограничимся констатацией общеизвестного факта, что в пластичных

материалах создаются наилучшие условия для зарождения и развития дислокаций.

Вопрос о механизме разрушения хрупких материалов пока остается дискуссионным. Большинство авторов сходятся на том, что у хрупких материалов кристаллическая структура не претерпевает пластической деформации ни в какой форме, даже при напряжениях порядка теоретической прочности на отрыв. В них возникают так называемые силовые трещины, когда межатомные связи разрушаются как бы непосредственно под действием внешних механических усилий и одна атомная плоскость отрывается от другой.

Основную часть материалов, подвергаемых дезинтеграции, можно отнести к полухрупким. Они характеризуются наличием заметной подвижности дислокаций и отсутствием у них способности перемещаться из одной плоскости скольжения в другую. Закрытый рост трещин в полухрупких материалах не обязательно лавинообразный. Может наблюдаться торможение, и даже остановка трещины. Следовательно, процесс разрушения полухрупких материалов, его теоретическое описание более сложны, чем идеально хрупких и вязких. Это подтверждается работой [4]. В ней изучен рост и ветвление острых трещин в идеальном монокристалле, предлагается силовой и деформационный критерии. Указано, что при последовательном нагружении тела с трещиной реализуется такое напряженно-деформированное состояние, при котором выполняется либо силовой, либо деформационный критерий, а возможно и одновременное выполнение обоих. Имеет место конкуренция хрупкого и квазихрупкого поведения материалов с вязким и квазивязким.

Таким образом, в этой работе на теоретическом уровне делается предположение о наличии пластической деформации и ее влиянии на хрупкое разрушение. Этот же факт подтвержден экспериментально при измельчении одного из самых хрупких минералов – кварца. Структурный анализ частиц кварца после измельчения показал, что поверхностный слой имеет не кристаллическую, а аморфную структуру. Толщина аморфизированного слоя в зависимости от условий дезинтеграции составляет 1–30 нм [5]. На этом основано предположение, что аморфный слой обусловлен пластической деформацией, возникающей перед фронтом трещины в момент ее распространения.

Несмотря на важность определения прочностных характеристик материала, все-таки главным вопросом процесса дезинтеграции остается установление количественной связи между гранулометрическим составом конечного продукта и энергоемкостью процесса. К сожалению, и это подчеркивается в работе [1], успехи

в этом направлении незначительны. Мы до сих пор продолжаем использовать гипотезы, высказанные полторы сотни лет тому назад Риттингером, Киком и чуть позже Бондом. С физической точки зрения, по мнению Ревнивцева [1], более корректна формула Ребиндера:

$$A = K_d D^3 + K_p D^2, \quad (2)$$

где K_d и K_p – коэффициенты пропорциональности; D – размер измельчаемого тела.

Ребиндер внес большой вклад в развитие энергетической оценки процессов диспергирования [6]. Развивая свою гипотезу (2) и рассматривая совокупность процессов при измельчении, он показал, что работа измельчения A складывается из работы упругой деформации A_y , работы пластической деформации $A_{пл}$, работы на образование новой поверхности A_n и работы на придание разделяющимся частям кинетической энергии A_k .

$$A = A_y + A_{пл} + A_n + A_k. \quad (3)$$

Развитие теории измельчения Ребиндера продолжил его ученик Ходаков [5, 7]. Он качественно и количественно оценил вклад в общие энергозатраты каждой составляющей уравнения (2) и учел ряд дополнительных факторов, влияющих на эти энергозатраты.

По поводу пластической деформации Ходаков дает следующее пояснение. Механическое разрушение твердых тел происходит при создании в нем упругих предельных напряжений, которые на конечной стадии разрушения неизбежно сопровождаются пластическими деформациями, забирающими на себя значительную долю работы внешних сил. Пластическому деформированию подвергаются тонкие, непосредственно прилегающие к поверхностям раскола, слои частиц. Следовательно, удельные (на единицу объема измельчаемого материала) затраты энергии на пластическое деформирование пропорциональны площади поверхности уже разрушенных частиц и возрастают пропорционально уменьшению их размеров, тогда как удельные затраты энергии на предельное упругое деформирование от дисперсности не зависят. Пластическое деформирование становится определяющим в балансе затрат энергии на измельчение частиц малых размеров даже весьма хрупких материалов типа кварца и корунда. Работа на пластическую деформацию при разрушении некоторых горных пород может составлять до 80% от общих энергозатрат. Причем, ее значение может быть выше работы образования новой поверхности в $10-10^3$ раза [7].

Значительная часть энергии затрачивается на трение между частицами в процессе измельчения. Трение является результатом механиче-

ского зацепления и молекулярного сцепления между поверхностями.

На основании высказанных выше положений Ходаков [7] вывел уравнение, связывающее затраты энергии на измельчение с дисперсностью готового продукта. За определяющий параметр принята энергия, сообщаемая единице объема разрушаемого тела, $-w_V$.

Приращение этой энергии за один акт воздействия предлагается рассчитывать по уравнению

$$dw_V = \frac{9be}{a_2} \frac{ds}{s} + \left(\frac{3b\beta_1 + w_T}{a_2} + w_S \right) ds - \frac{b\beta_1^2}{4a_2} s ds, \quad (4)$$

где b – объемный фактор; e – плотность энергии упругой деформации, Дж/м³; a_2 – коэффициент изменения поверхности; s – удельная поверхность, м²/м³; β – плотность энергии пластической деформации, предшествующей хрупкому разрушению, Дж/м³; w_T – поверхностная энергия сил трения, образования и разрушения агломератов, Дж/м²; w_S – свободная поверхностная энергия, Дж/м².

Особые сложности вызывает определение параметров β и w_T . По признанию автора, точная оценка величины β требует учета релаксаций напряжений, что экспериментально трудно выполнимо. Сравнивая значения плотности энергии упругой e и пластической β деформации автор делает вывод, что затраты энергии на пластическую деформацию на 3–4 порядка выше.

Поверхностную энергию сил трения w_T предлагается оценивать с использованием уравнения (4), задаваясь соответствующим коэффициентом трения, давлением, равным пределу прочности материала, и длиной перемещения частицы, не превышающей ее размера. В этом случае работа сил трения на 1–2 порядка меньше работы пластического деформирования. Другие же потери энергии (на разрушение агломератов), по-видимому (утверждение автора), меньше работы сил трения.

Таким образом, Ходакову впервые удалось строго математически описать процесс диспергирования с учетом упругой и пластической деформаций, трения между частицами, диссипации энергии при воздействии на мелкие частицы, то есть учесть максимально возможное количество факторов с точки зрения физики процесса. И хотя по уравнению Ходакова невозможно точно рассчитать энергозатраты на проведение процесса диспергирования, но оценить вклад каждого фактора в общие энергозатраты и наметить пути их снижения вполне реально.

Анализ тенденций развития науки и техники для диспергирования материалов дал возможность сформулировать направления интенсификации этого процесса. Таковыми, на наш взгляд, являются оптимизация процесса диспергирования на основе изучения теории разрушения, поиск новых более эффективных способов воздействия на материал, совершенствование организации технологического процесса, моделирование и оптимизация движения измельчаемого материала и рабочих органов машин в зоне воздействия, конструкционное совершенствование измельчающих машин. Конечная цель интенсификации – снижение энергозатрат на единицу вновь образуемой поверхности.

Ориентируясь на сформулированные направления интенсификации, проведем их краткий анализ.

С точки зрения теории разрушения следует отметить, что в процессе дезинтеграции имеют место определенные стадии, без которых он не может осуществиться. К таким стадиям относятся упругая и пластическая деформация, предшествующая разрушению. На них процесс можно только оптимизировать. Но вместе с тем из уравнения (4) видно, что некоторые стадии и связанные с ними энергозатраты вообще бесполезны и от них по возможности, надо избавляться. Таковыми являются пластическая деформация после достижения минимального критического размера, трение между частицами. Естественно, что придание осколкам разрушения излишней кинетической энергии также бессмысленно.

Детальный анализ путей снижения энергозатрат на каждой из стадий провел Ревнивцев [1]. Им указано, что на первой стадии главное избегать избыточной упругой деформации, накапливаемой в процессе нагружения и диссипирующей затем в тепло. Особенно это актуально для разрушения крупных кусков, где преобладает упругая деформация. В идеале, особенно на предварительных стадиях, следует нагружать не весь кусок, а создавать локальные высокоградиентные нагрузки в наиболее слабых местах, чтобы разрушить межкристаллические связи. В этом плане перспективным следует считать многоцикловое сжимающее воздействие с небольшой деформацией [8] или ударное воздействие. Эксперименты по ударному селективному разрушению калийных руд [9] подтвердили это предположение. Основной путь снижения затрат на пластическую деформацию при разрушении минералов состоит в подборе оптимального соотношения между прилагаемой нагрузкой, скоростью деформирования и продолжительностью нагружения [1]. Таким образом, снижение затрат на упругую и пластическую деформацию возможно только на основе детального изучения процесса, выбора

рационального способа воздействия и оптимизации нагружения.

Как указывалось ранее [7], значительная часть энергии затрачивается на преодоление трения между частицами в зоне разрушения. На основе теоретического анализа определена доля энергии, затрачиваемой на трение. Одновременно проводились экспериментальные исследования по учету влияния трения между частицами на общие энергозатраты процесса диспергирования. Такие эксперименты начаты Кэри и продолжены Стайрмандом [10]. Причем исследования проводились в обратной постановке: в идеализированных условиях при полном отсутствии трения между частицами. Практически это осуществлялось таким образом, что между плитами пресса укладывался слой частиц определенного размера без взаимного контакта. В процессе раздавливания этого монослоя определялась удельная энергоемкость разрушения. Такой метод разрушения получил название «свободное дробление». Далее, используя данный метод, Стайрманд проанализировал процесс измельчения в ряде промышленных агрегатов с разным типом воздействия и пришел к выводу, что наиболее энергоэффективными являются агрегаты, приближающиеся по типу воздействия к «свободному дроблению». В этом случае взаимодействие между частицами и потери энергии на трение сведены к минимуму. Одной из причин увеличения взаимных контактов и трения между частицами является накопление мелких частиц в зоне разрушения, на что обращалось внимание в работах [1, 7]. Причем, пока частицы не достигли минимального критического размера, энергия затрачивается только на трение. При увеличении в зоне разрушения доли частиц с размером меньше критического значительная часть энергии расходуется на их пластическую деформацию, которая с точки зрения диспергирования бесполезна и не приводит к увеличению удельной поверхности. Опыты Шонерта [11] по измельчению частиц разных размеров имели более практическую направленность и подтвердили теоретические предположения. Им установлено, что по мере накопления мелкой фракции в ходе измельчения растет число контактов между частицами и при общей прежней нагрузке, уменьшаются контактные силы до пределов ниже разрушающих нагрузок для крупных частиц, увеличивается диссипация энергии. Подводя итог, можно сделать вывод, что для снижения затрат энергии на трение и пластическую деформацию после достижения минимального критического размера частиц необходимо выполнение двух требований: измельчающий агрегат должен работать в условиях, приближенных к «свободному дроблению», мелкая фракция должна немедленно удаляться

из зоны измельчения. Этому требованию в большей степени отвечают валковые измельчители раздавливающего типа, особенно с пневматической выгрузкой.

Анализ направлений снижения энергозатрат при диспергировании оставляет нам два основных способа воздействия на материал: удар и раздавливание в условиях «свободного дробления» и напроочь исключает истирание, которое превалирует в некоторых измельчающих агрегатах, например барабанных мельницах. На наш взгляд, не стоит быть столь категоричными. Такой способ воздействия как истирание может использоваться на стадии механической активации и для получения наночастиц, о чем свидетельствуют исследования последних лет [12].

Возвращаясь непосредственно к процессу диспергирования, интересно оценить и сравнить два приоритетных способа воздействия: удар и раздавливание. Сведения по этому поводу довольно противоречивы, каждый исследователь отстаивает свою точку зрения.

Наиболее категоричными следует считать данные исследований Румфа [13]. Он сравнивал энергозатраты при измельчении цементного клинкера методом «индивидуального зерна», близким к методу «свободного дробления», и свободным ударом. В результате расход энергии на разрушение частиц до поверхности $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ при раздавливании получился в пределах $2,5 \div 5,8 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{т}$, а при ударе на порядок выше – $23 \div 53 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{т}$, что сравнимо с шаровой мельницей ($32 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{т}$). Менее категоричные данные приведены в монографии Ходакова [7] со ссылкой на исследования зарубежных авторов (рис. 1).

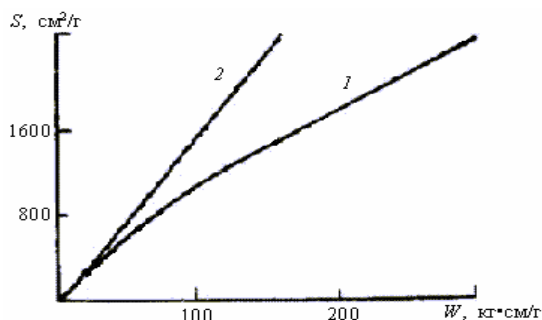


Рис. 1. Измельчение кварцевого песка ударом (1) и сжатием (2)

Сравнение энергоемкости измельчения кварцевого песка ударом и сжатием показывает, что в области дисперсности, превышающей $800 \text{ см}^2/\text{г}$, сжатие – более экономичный способ воздействия, а при разрушении сравнительно крупных частиц их эффективность одинакова. Эта дискуссия на теоретическом уровне и уровне идеализированного эксперимента может быть бесконечной.

Поэтому обратимся к производственному опыту эксплуатации агрегатов раздавливающего и ударного действия.

Каждый агрегат имеет свои преимущества и недостатки по механизму воздействия на материал и его разрушению. Но реальное конструктивное оформление агрегатов порождает новые преимущества и недостатки каждого из них. Для сравнения нами выбраны два агрегата: молотковая мельница ударного и валковая раздавливающего действия. Обе работают с пневматическим удалением материала из зоны воздействия. Удельные энергозатраты при помоле угля до тонины $R_{90} = 8\%$ в валковой мельнице составляют $13,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{т}$ [14] с учетом затрат на классификацию и пневмотранспорт готового продукта. Удельные затраты при помоле того же материала в молотковой мельнице в зависимости от разной тонины R_{90} , взятые из работы [15], приведены на графике (рис. 2).

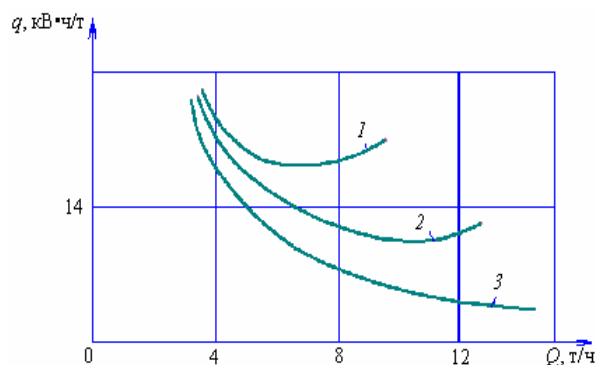


Рис. 2. Зависимость удельных энергозатрат от производительности при помоле угля в молотковой мельнице:
1 – $R_{90} = 20\%$; 2 – $R_{90} = 27\%$; 3 – $R_{90} = 38\%$

Анализ этих данных показывает, что удельные энергозатраты на диспергирование в агрегатах ударного и раздавливающего действия соизмеримы. Но одновременно выяснилось неоспоримое преимущество валковых. Так, износ рабочих органов у них составляет около $2,5 \text{ г}/\text{т}$ измельченного продукта [14], а у молотковых – около $200 \text{ г}/\text{т}$ [8]. Кроме того, скорость рабочего органа в агрегатах ударного действия значительно выше ($50\text{--}60 \text{ м}/\text{с}$) [15], что может привести к значительным динамическим нагрузкам, особенно при неравномерном износе рабочих органов. Именно это и предопределило более широкое использование валковых измельчителей в такой крупнотоннажной технологии, как производство цемента [14].

Несмотря на это, ударный способ воздействия имеет право на использование наравне с раздавливающим, а в отдельных случаях даже предпочтителен. Интерес к нему не ослабевает, что подтверждается исследованиями теоретического и прикладного характера [16, 17]. На

наш взгляд, ударное измельчение можно использовать в следующих случаях: грубый предварительный помол, заключающийся в создании высокоградиентных нагрузок и разрушении межкристаллических связей, что характерно для селективного измельчения минералов; измельчение мягких и волокнистых материалов преимущественно органического происхождения (полимеры, зерно, целлюлоза и т. д.); измельчение неабразивных материалов средней прочности в малотоннажных производствах, реализуемое в малогабаритных установках, для которых динамические нагрузки не являются определяющим фактором; механическая активация материалов, требующая значительной концентрации энергии для максимально быстрого доведения их до состояния пластической деформации.

Изменение организации процесса измельчения предопределено одним из важных теоретических выводов о необходимости постоянно и быстро удаления мелкой фракции из зоны разрушения. В современных измельчающих агрегатах мелкие частицы выносятся потоком воздуха. Причем для надежного их удаления скорость воздуха рассчитывается на вынос заведомо больших частиц. Затем проводится классификация, и мелкие частицы удаляются как готовый продукт, а крупные возвращаются в зону разрушения. Для реализации такой технологии требуется организация замкнутого цикла работы измельчающего агрегата. Преимущества замкнутого цикла очевидны и доказаны практикой. В работе [14] приведено сравнение энергозатрат при помолке клинкера в открытом и замкнутом циклах. Например, при остатке на контрольном сите 10% энергозатраты при замкнутом цикле в 1,4 раза ниже, чем при открытом, что не требует дальнейших комментариев.

В плане конструкционного совершенствования и с учетом того, что процесс диспергирования очень энергоемкий, основным направлением снижения энергоемкости следует считать более широкое использование агрегатов раздавливающего и ударного действия, работающих к тому же в замкнутом цикле. Вместе с тем и агрегаты комбинированного воздействия с истирающим эффектом имеют свою нишу. Они могут использоваться для сверхтонкого коллоидного измельчения, в нанотехнологиях.

Современные измельчающие машины основаны на принципе механического воздействия на материал. Однако этот способ воздействия в различных его вариациях в большей степени себя исчерпал. В связи с этим ведутся поиски новых более эффективных способов разрушения материалов. Особая перспектива в этом плане связана с применением различных физических эффектов для диспергирования мате-

риалов как в воздушной, так и в водной средах. Большинство описанных способов находятся в стадии доработки и не доведены пока до широкого применения в промышленности. Среди всех новых способов воздействия на разрушаемый материал подкупает своей простотой реализации кавитационный.

От появления новой идеи до ее практической реализации проходит достаточно продолжительный отрезок времени. Это обусловлено тем, что требуется экспериментальная проверка работоспособности нового технического решения, определение оптимальных режимов его работы в конкретном технологическом процессе.

При экспериментальной проверке измельчающих машин возникают большие трудности, связанные со спецификой измельчения. Модели машин и их составные части испытывают высокие нагрузки и поэтому должны быть изготовлены из соответствующих конструкционных материалов, обеспечивающих прочность, жесткость, износоустойчивость. Проведение экспериментов требует использования большого количества измельчаемых материалов, их подготовки и утилизации после пробного измельчения. Кроме того, по результатам экспериментов можно определить только обобщающие характеристики процесса. Особенности движения материала, сущность самого процесса изучить практически невозможно из-за недоступности зоны разрушения для установки контрольно-измерительной аппаратуры и визуального наблюдения. Поэтому мы не можем, например, определить условия соприкосновения материала с рабочим органом в мельницах ударного действия, траекторию движения измельченных частиц в среднеходных мельницах и т. д. Незнание промежуточных характеристик не дает возможности регулировать процесс и устанавливать его оптимальные параметры. Часто в результате такого ограниченного эксперимента, особенно для новых конструкций агрегатов, вообще не удается найти оптимальные режимы работы, и в целом интересные технические решения не доводятся до практической реализации.

Разрешить указанное противоречие можно с помощью моделирования, особенно математического. Правильно составленная математическая модель, учет всех силовых факторов позволяют достоверно описать процесс, избавить нас от трудоемкого эксперимента с неизбежными ошибками и неточностями. Моделирование дает возможность качественно и количественно оценить процесс, рассчитать технологические и конструкционные параметры машин. На основе моделирования составляются методики и алгоритмы расчета измельчающих машин. Но математическое моделирование – это прежде всего инструмент для поиска опти-

мального конструктивного решения. Оптимизация конструкции любой машины, в том числе и измельчающей, – вот конечная цель творческого процесса по созданию новых образцов техники. А все современные методы оптимизации базируются на математических моделях [18].

Заключение. В работе дан анализ современного состояния теории дезинтеграции. Отмечено, что теоретические модели дают только качественную характеристику процесса разрушения материалов. Хотя по этим моделям невозможно точно рассчитать энергозатраты процесса диспергирования, но оценить долю затрат на каждой стадии и наметить пути их снижения вполне реально. В результате теоретического анализа установлено два предпочтительных способа воздействия на разрушаемый материал: раздавливание и удар. Важным аспектом работы следует считать объективные сравнения этих двух способов. Исходя из теоретических предпосылок, сформулированы основные направления совершенствования техники и технологии дезинтеграции, одним из которых является моделирование, определены перспективы каждого из них. Указаны преимущества математического моделирования при исследовании процессов диспергирования и его определяющая роль в оптимизации технологических и конструктивных параметров измельчающих машин.

Литература

1. Селективное разрушение минералов / В. И. Ревнивцев [и др.]; под ред. В. И. Ревнивцева. – М.: Недра, 1988. – 286 с.
2. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – М.: Наука, 1986. – 305 с.
3. Финкель, В. М. Портрет трещины / В. М. Финкель. – М.: Металлургия, 1989. – 192 с.
4. Корнев, В. М. Разрушение хрупких и вязких кристаллов. Силовой и деформационный критерий / В. М. Корнев // Прикладная математика и механика. – 2003. – Т. 67, вып. 6. – С. 1027–1039.
5. Ходаков, Г. С. Тонкое измельчение строительных материалов / Г. С. Ходаков. – М.: Стройиздат, 1972. – 238 с.
6. Ребиндер, П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1966. – 322 с.
7. Ходаков, Г. С. Физика измельчения / Г. С. Ходаков. – М.: Недра, 1972. – 308 с.
8. Сиденко, П. М. Измельчение в химической промышленности / П. М. Сиденко. – М.: Химия, 1977. – 368 с.
9. Левданский, Э. И. Совершенствование процесса измельчения силвинитовой руды перед флотацией / Э. И. Левданский, П. С. Гребенчук, А. Э. Левданский // Обогащение руд. – 2007. – № 3. – С. 3–7.
10. Stairmand, C. The energy efficiency of milling processes. A review of some fundamental investigations and their application to mill design / C. Stairmand // Zerkleinern: 4 Europaischen Symposium, Dechema Monogr. – Weinheim: Chemie. – 1976. – Bd. 79. – S. 1–17.
11. Schonert, J. Grenze der Zerkleinerung die kleinen Korngrößen / J. Schonert, K. Steier // Chemie – Ing. Techn. – 1979. – Jhrg. 43, № 13. – S. 773–777.
12. Geisler, R. Optimierter Einsatz von Ring-spaltkugelmuhler zur Nassvermahlung / R. Geisler // Chemie – Ing. Techn. – 2002. – Jhrg. 74, № 1–2. – S. 41–54.
13. Rumpf, H. Die Einzelkornzerkleinerung als Grundlage einer Zerkleinerung / H. Rumpf // Wissenschaft. Chemie – Ing. Techn. – 1965. – Jhrg. 37, № 3. – S. 187–202.
14. Дуда, В. Цемент / В. Дуда. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
15. Осокин, В. П. Молотковые мельницы / В. П. Осокин. – М.: Энергия, 1980. – 176 с.
16. Левданский, А. Э. Исследование ударно-центробежного измельчения материалов / А. Э. Левданский // Инж.-физ. журн. – 2004. – Т. 77, № 5. – С. 46–51.
17. Wei, J. Fracture mechanic of laminated glass subjected to blast loading / J. Wei, L. R. Dharamani // Teor. and Appl. Fract. Mech. – 2005. – Vol. 44, № 2. – P. 157–167.
18. Колесников, В. Л. Компьютерное моделирование и оптимизация химико-технологических систем / В. Л. Колесников, И. М. Жарский, П. П. Урбанович. – Минск: БГТУ, 2004. – 532 с.

ПОМОЛЬНО-КЛАССИФИЦИРУЮЩИЕ МЕЛЬНИЦЫ ДЕЗИНТЕГРАТОРНОГО ТИПА

Condition and problems of reception of disperse materials in article are considered. The analysis of the existing crushing equipment is given and the most perspective ways of its development which are based following principles are proved: a continuity of action; shock influence; constant removal of particles of the processed material from a zone of crushing. New designs of devices dezintegrators, combining besides crushing classification of a processable material that allows to lower power inputs on 20–30% in comparison with installations with remote qualifiers are offered. Installations of this type are characterized by high power influence of working bodies on a processable material at rather small power inputs in comparison with traditionally used equipment. The opportunity of reception of powders of the set disperse structure, reception of aerodispersions, crushing concern to their technological advantages in vacuum and various gas environments, compactness and simplicity of service.

Введение. Механическое разрушение материалов представляет собой сложный процесс комбинаций различных одновременно протекающих явлений. Ему сопутствуют тепловые, химические, электрические явления и структурные преобразования материала. Количество энергии, необходимое для измельчения какого-либо материала, зависит от многих факторов: размера, формы, прочности, однородности исходного материала, его влажности, вида и состояния рабочих поверхностей машины и т. д.

Процесс измельчения является весьма энергоемким. Ежегодно на измельчение затрачивается около 5–10% производимой в мире электроэнергии. В частности, в горнорудной промышленности на измельчение расходуется около 40% от всей используемой энергии, в комбикормовой – до 70%, в мукомольной – около 50%. Мощность привода мельниц в горнорудной промышленности и в цементном производстве может достигать 12 000 кВт [1, 2–5]. Причем с увеличением тонины помола удельный расход электроэнергии резко возрастает. При крупном, среднем и мелком дроблении, когда степень измельчения составляет $i = 3–4$, расход энергии колеблется от 0,4 до 1 кВт·ч/т, при тонком помоле и диспергировании расход энергии достигает 30–50 кВт·ч/т, а иногда и больше.

Довольно часто высокий удельный расход энергии при тонком измельчении объясняют только изменением прочности. Чем меньше частицы, тем меньше в материале внутренних дефектов, тем они прочнее, и, следовательно, на их измельчение требуются большие затраты энергии. Это объяснение справедливо, но далеко не исчерпывающее. При помоле некоторое количество частиц, достигнув требуемого размера и оставаясь в общей массе материала, воспринимают на себя часть воздействующих усилий, гасят их, переизмельчаются и резко тормозят течение процесса в нужном направлении [2]. Причем если полезной считать только ту работу, которая затрачена на образование

поверхности, то в традиционных измельчительных агрегатах большая часть подводимой механической энергии превращается в тепловую, рассеиваясь бесполезно. КПД измельчающих машин по такому расчету составляет от долей процента до, в лучшем случае, нескольких процентов. Исследования на калориметрических мельницах показали, что часть механической энергии запасается измельчаемыми твердыми телами. Общая аккумулированная энергия зависит от условий измельчения: интенсивности подвода энергии, свойств вещества, длительности обработки и т. д., однако и в самых оптимальных условиях она не превышает 25–30% от подведенной энергии. Если подсчитать энергию, затрачиваемую на образование новых поверхностей, и сравнить ее с реальной, затрачиваемой в мельнице, то потери могут составлять более 99% [6]. Поэтому снижение потерь энергии является основной задачей при исследовании процесса измельчения и конструировании современных измельчающих машин.

Состояние и перспективы помольного оборудования. В настоящее время известно большое количество различных конструкций машин для измельчения материалов. Они в основном определяются способом измельчения. В свою очередь способ измельчения выбирается в зависимости от физико-механических свойств измельчаемого материала и крупности его частиц. Для хрупких материалов, как правило, используют машины, в которых преобладают раздавливающие и ударные воздействия, для мягких – истирание, для волокнистых материалов эффективны разрывающие усилия и т. д. Соответственно применяемые для этих целей аппараты отличаются видом механического воздействия на вещество: в одном случае это может быть раздавливание, в других – удар, раскалывание, истирание и т. д. В современных измельчителях обычно сочетаются два или более видов таких воздействий.

Эффективное измельчение твердого тела, а в особенности получение тонкодисперсных ма-

териалов и порошков, требует больших плотностей энергии в рабочем пространстве измельчителя, которые характеризуются мощностью, приходящейся на единицу рабочего объема мельницы. Причем с увеличением удельной поверхности материала $S_{уд}$ свыше 3000 см²/г при измельчении в обычных традиционных помольных системах «сухим» способом резко снижается производительность мельниц, а рост удельных энергозатрат пропорционален $S_{уд}$ в степени 1,5–2 [7].

Поэтому поиск новых более совершенных конструкций машин продолжается по следующим направлениям:

- снижение расхода энергии и металла на единицу измельчаемого материала;
- создание мельниц тонкого измельчения материалов с размером частиц несколько микронов или долей микрона, т. к. потребность в тонко измельченных материалах все более возрастает;
- создание мельниц, обеспечивающих высокую чистоту продуктов измельчения.

Работы по увеличению тонкости помола базируются на применении более эффективных методов и механизмов, обладающих высокой производительностью, энергонапряженностью и интенсивным воздействием на обрабатываемую среду. Проводились попытки создать принципиально новые устройства, использующие различные способы и методы измельчения – турбулентный, ультразвуковой, электрогидравлический, электрохимический, а также их сочетание [8–15]. Но на сегодняшний день они в основном находятся на стадии лабораторных исследований и не получили широкого промышленного распространения.

Поэтому создание новых энергосберегающих конструкций измельчителей базируется на следующих основных принципах:

- непрерывность действия;
- ударное нагружение;
- постоянное удаление частиц обработанного материала из зоны измельчения желательна с одновременной классификацией готового продукта и возвратом крупных частиц на дообработку.

Этим требованиям в полной мере отвечают машины дезинтеграторного типа (дисмембраторы и дезинтеграторы), что свидетельствует об их несомненной перспективности для осуществления процессов тонкого и сверхтонкого измельчения.

Установки дезинтеграторного типа. Дезинтегратор – мельница ударно-центробежного действия, состоящая из двух роторов, вращающихся в противоположных направлениях. Принцип его действия заключается в следующем. Материал поступает из загрузочного устройства в пространство между вращающимися навстречу друг другу с высокими скоростями

роторами (частота их вращения может достигать до 50 000 мин⁻¹ и более). На этих роторах имеются специальные твердосплавные пальцы или лопасти, образующие относительно друг друга концентрические окружности разных диаметров. Частица сначала сталкивается с одним из пальцев первого (внутреннего) ряда и разрушается при столкновении на несколько частей. Получившиеся осколки отбрасываются по касательной к окружности вращения этого ряда пальцев и сталкиваются с пальцами второго ряда. После вторичного разрушения осколки отбрасываются в зону вращения третьего ряда пальцев, где вновь разрушаются. Каждая частица последовательно проходит все круги измельчающих элементов, причем перед выходом с последнего из них, имеющего максимальную линейную скорость, частицы испытывают наиболее высокоэнергетическое воздействие. Устройство и принцип работы дисмембратора схожи с дезинтегратором. Различие в том, что из его двух роторов один неподвижен.

В зависимости от производительности Q и скорости ударного воздействия на частицу $U_{уд}$ дезинтеграторные установки условно делятся на три класса [12]:

- лабораторные ($Q \leq 1$ т/ч, $U_{уд \max}$ до 450 м/с);
- полупромышленные ($Q \leq 3$ т/ч, $U_{уд \max}$ до 300 м/с);
- промышленные ($Q \leq 80$ т/ч, $U_{уд \max}$ до 220 м/с).

Установки этого типа находят применение в самых различных отраслях промышленности вследствие их компактности, относительно небольшой энергоемкости по сравнению с традиционно используемыми измельчителями, простоты в обслуживании, но главным образом из-за многократности числа ударных воздействий на частицу материала при высокой энергонапряженности взаимодействия с рабочими органами.

К их технологическим преимуществам следует также отнести возможность селективного измельчения руд, получения порошков заданного дисперсного состава (за счет варьирования режимов обработки возможно получение узкого или широкого гранулометрического распределения частиц по размерам, ограниченного содержания определенных крупных или мелких фракций), возможность «распушки» волокнистых материалов, получения аэродисперсий, измельчения в вакууме и различных газовых средах.

В некоторых технологиях можно использовать создаваемый роторами дезинтегратора воздушный поток (для сепарации и охлаждения порошков, транспортировки материалов, удаления из веществ легколетучих компонентов и влаги), а так же электризацию компонентов

(для последующей сепарации порошков, нанесения порошковых покрытий), увеличение насыпной массы сыпучих материалов за счет создания более близкой к правильным многогранникам формы частиц и т. п.

Помольно-классифицирующие дисмембраторы. Как показывает анализ последней информации о состоянии дезинтеграторной техники, а также многочисленные проведенные нами экспериментальные и теоретические исследования [15, 16], при получении тонкодисперсных порошков путем однократной обработки материала в аппаратах дезинтеграторного типа не всегда возможно получить необходимую степень измельчения. Поэтому эти машины работают, как правило, в совокупности с классификаторами. Причем наиболее эффективной является схема работы по замкнутому циклу с непрерывным удалением готового продукта.

Одним из наиболее перспективных направлений разработки этих машин на сегодняшний день является совмещение процессов измельчения с классификацией обрабатываемого материала непосредственно в рабочей зоне помольного аппарата за счет использования воздушных потоков, образующихся при движении рабочих органов. Подобное решение позволяет уменьшить размеры и материалоемкость помольных агрегатов, повысить эффективность обработки материала за счет сокращения времени его оборота по замкнутому циклу, а также упростить техническое обслуживание помольного комплекса.

В частности, нами предложено несколько конструкций аппаратов дезинтеграторного типа, защищенных патентами Республики Беларусь [17, 18], совмещающих в себе измельчение и классификацию обрабатываемого материала.

Устройство, представленное на рис. 1, включает корпус 1 с размещенными в нем ротором 2 и статором 3 с размольными элементами в виде лопастей 4 на роторе и пальцев 5 на статоре.

Устройство для выгрузки материала 7 выполнено в виде криволинейного патрубка 9, размещенного в зазоре 10 между статором 3 и корпусом 1 и соединенного с загрузочным лотком 6 через окно 13, а со статором 3 – через боковое отверстие 8. Криволинейный патрубок 9 на вогнутой поверхности снабжен продольным отверстием 11, перекрытым поворотными жалюзи 12.

Материал через загрузочный лоток 6 попадает в рабочую зону дисмембратора под ударное воздействие внутреннего концентрического ряда лопастей 4 ротора 2 и пальцев 5 статора 3, где происходит его первоначальное измельчение. Затем под действием сил тяжести, центро-

бежной силы и силы аэродинамического воздействия частицы проходят между зазорами пальцев 5 статора 3 и поступают на следующую ступень измельчения. При этом материал, проходя от центра дисмембратора к периферии, подвергается интенсивному нагружению, которое постепенно возрастает за счет увеличения скорости движения лопастей 4 ротора 2 и уменьшения зазоров между пальцами 5 статора 3 на каждой последующей ступени измельчения.

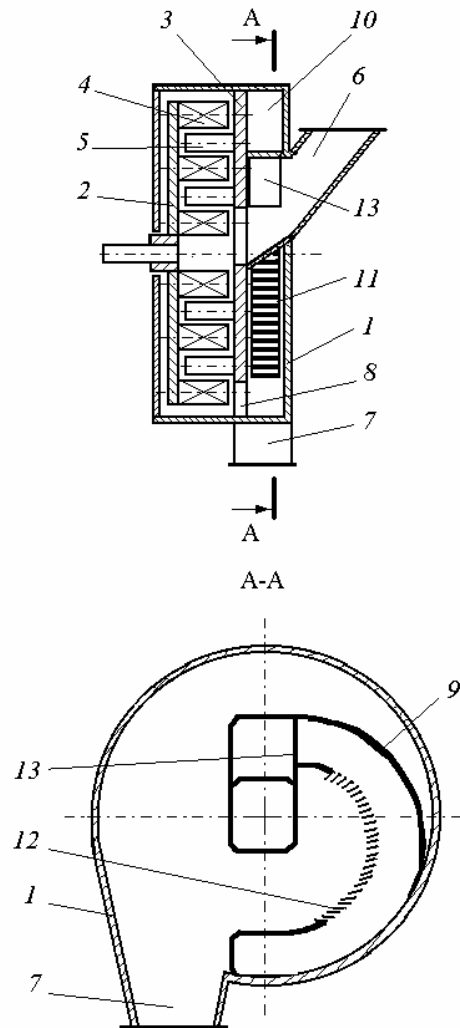


Рис. 1. Дисмембратор со встроенным классификатором:

- 1 – корпус; 2 – ротор; 3 – статор; 4 – лопасти;
- 5 – пальцы; 6 – загрузочная воронка;
- 7 – выгрузочное устройство; 8 – боковое отверстие;
- 9 – криволинейный патрубок; 10 – боковой зазор;
- 11 – отверстия; 12 – поворотные жалюзи; 13 – окно

С последней (периферийной) ступени измельченный материал совместно с воздушным потоком через боковое отверстие 8 в статоре 3 попадает в выгрузочное устройство 7, где при его движении по криволинейному патрубку 9 под действием центробежной си-

лы происходит классификация частиц. Частицы большего размера, движущиеся по внешнему радиусу криволинейного патрубка 9, через окно 13 попадают в загрузочный лоток 6 и возвращаются на дообработку, в то время как более мелкие частицы, движущиеся по внутреннему радиусу криволинейного патрубка 9, проходя через продольное отверстие 11, перекрытое поворотными жалюзи, удаляются из дисмембратора.

За счет изменения угла установки пластин жалюзи 12 происходит регулирование фракционного состава готового продукта и обеспечивается гарантированное получение измельченного материала с заданными характеристиками.

Конструкция дисмембратора с классифицирующей камерой показана на рис. 2.

Дисмембратор с классифицирующей камерой (рис. 2) включает установленные в корпусе 2 ротор 1 и торцевую стенку 7 с измельчающими элементами в виде пальцев 3 и 5, а также крыльчаток 4 на наружном концентрическом ряду ротора 1. В центре и в верхней части стенки 7 выполнены отверстия 8 и 11, закрытые эксцентрично установленной снаружи обечайкой с крышкой 6. Загрузочный патрубок 12 в крышке 6 входит в центральное отверстие с образованием кольцевого зазора 11 между ним и торцевой стенкой, а патрубок для выгрузки 10 закреплен по центру крышки 6.

Материал через загрузочный патрубок 12 попадает в рабочую зону дисмембратора под ударное воздействие концентрических рядов пальцев 3 и 5 ротора 1 и стенки 7, где происходит его измельчение. При этом материал, проходя от центра дисмембратора к периферии, подвергается интенсивному нагружению, которое постепенно возрастает за счет увеличения скорости движения пальцев 3 ротора 1 и уменьшения зазоров между пальцами 5 торцевой стенки 7 на каждой последующей ступени измельчения. С наружного ряда лопастей 4 измельченный материал совместно с воздушным потоком через боковое отверстие 8 попадает в классифицирующую камеру 9, где под действием центробежной силы происходит его разделение. Частицы большего размера, движущиеся по внешнему радиусу камеры 9, через окно 11 возвращаются на домол в рабочую зону, в то время как более мелкие частицы, движущиеся по внутреннему радиусу камеры 9, удаляются из дисмембратора через выгрузочный патрубок 10.

Встроенный классификатор позволяет проводить сепарацию измельчаемого продукта на стадии помола, вследствие чего отпадает необходимость в установке дополнительного классифицирующего оборудования после измельчителя.

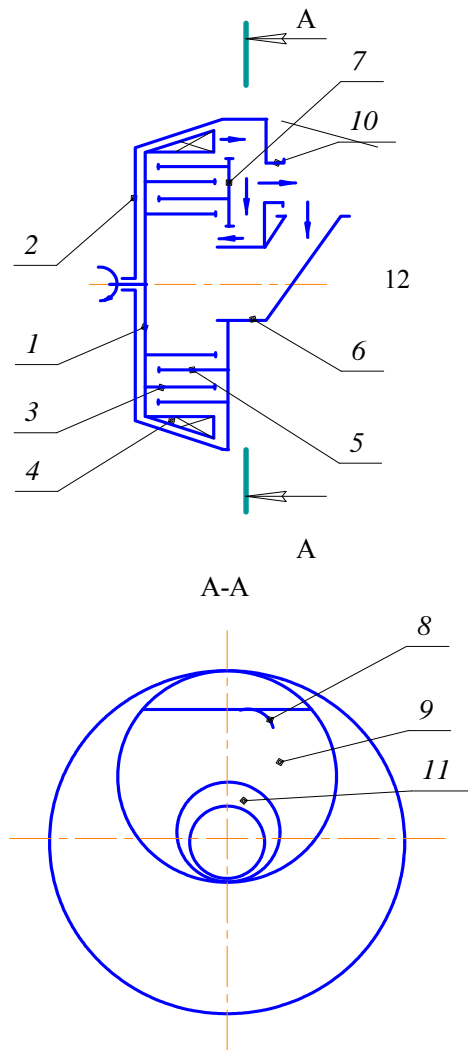


Рис. 2. Дисмембратор с классифицирующей камерой: 1 – ротор; 2 – корпус; 3, 5 – измельчающие элементы; 4 – крыльчатка; 6 – крышка; 7 – стенка; 8, 11 – отверстия; 9 – классифицирующая камера; 10 – выгрузочный патрубок; 12 – загрузочный патрубок

Заключение. Помольно-классифицирующие установки дезинтеграторного типа находятся на стадии лабораторных исследований и пока еще рано говорить об их широком промышленном внедрении [16]. Однако полученные результаты позволяют прогнозировать их несомненную перспективность вследствие компактности, высокой энергонапряженности в помольной камере, простоты регулирования параметров измельчения, а следовательно – возможности гарантированного получения дисперсных материалов необходимой крупности.

Использование подобных устройств позволит снизить энергозатраты на классификацию измельченного материала на 20–30% по сравнению с помольными установками с выносными классификаторами.

Литература

1. Ходаков, Г. С. Физика измельчения / Г. С. Ходаков. – М.: Наука, 1972. – 307 с.
2. Сиденко, П. М. Измельчение в химической промышленности / П. М. Сиденко. – М.: Химия, 1977. – 368 с.
3. Ревнивцев, А. М. Селективное разрушение материалов / А. М. Ревнивцев. – М.: Недра, 1988. – 286 с.
4. Оспанов, А. А. Основы эффективного измельчения и механики разрушения / А. А. Оспанов, Ш. К. Тлеганов. – Алматы, 2000. – 107 с.
5. Дуда, В. Цемент / В. Дуда. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
6. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
7. Мурог, В. Ю. Определение энергозатрат на домол цемента в дисмембраторе / В. Ю. Мурог, П. Е. Вайтехович, О. А. Петров // Строительные материалы. – 2007. – № 11. – С. 40–42.
8. Шуляк, В. А. Классификация способов разрушения и диспергирования твердых тел и дисперсных сред / В. А. Шуляк, Л. А. Сиваченко // Технологические проблемы измельчения и механоактивации: материалы науч.-техн. семинара стран Содружества, Могилев, 21–23 окт. 1992 г. / Могилевский гос. техн. ун-т; редкол.: С. И. Сазонов (отв. ред.) [и др.]. – Могилев, 1993. – С. 260–269.
9. Овчинников, П. Ф. О выборе оборудования для тонкого измельчения. Разработка теории и конструктивного оформления машин и аппаратов интенсивных действий с участием зернистых материалов / П. Ф. Овчинников. – Иваново, 1984. – С. 3–8.
10. Современное помольное оборудование: Промышленность нерудных и неметаллорудных материалов: сб. науч. ст. / Науч.-исслед. ин-т информ. и техн.-эконом. исслед. пром. нерудных материалов; редкол.: И. П. Сивин (отв. ред.) [и др.]. – М.: Химия, 1990. – 62 с.
11. Бауман, В. А. Механическое оборудование предприятий строительных материалов, изделий и конструкций / В. А. Бауман, Б. В. Клушанцев, В. Д. Мартынов. – М.: Машиностроение, 1981. – 324 с.
12. УДА-технология: материалы II Международ. семинара, Таллин, 6–8 сент. 1983 г. / СКТБ «Дезинтегратор»; редкол.: А. В. Пинивин (отв. ред.) [и др.]. – Таллин, 1983. – 116 с.
13. Шенгур, Г. В. Активация цемента электрогидравлическим способом / Г. В. Шенгур // Строительные материалы. – 1968. – № 2. – С. 13–15.
14. Гуюмджян, П. П. Интенсификация процессов тонкого измельчения, механической активации твердых материалов с разработкой высокоэффективных машин и технологий для переработки отходов промышленности: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.02.16 / П. П. Гуюмджян. – Иваново, 1989. – 42 с.
15. Левданский, А. Э. Исследование ударно-центробежного измельчения материалов / А. Э. Левданский // Инж.-физ. журн. – 2004. – Т. 77, № 5. – С. 46–51.
16. Мурог, В. Ю. Моделирование процессов диспергирования и механической активации в аппаратах дезинтеграторного типа: дис. ... канд. техн. наук: 28.05.05 / В. Ю. Мурог. – Минск, 2005. – 156 с.
17. Дисмембратор со встроенным классификатором: пат. 7952 Респ. Беларусь, МПК В 02 С 13/22 / В. Ю. Мурог, П. Е. Вайтехович, Ю. М. Костюнин; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а 20030154; заявл. 24.02.03; опубл. 30.09.04 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2005. – № 1. – С. 114.
18. Дисмембратор с классифицирующей камерой: пат. 9517 Респ. Беларусь, МПК В 02 С 13/00 / П. Е. Вайтехович, В. Ю. Мурог; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а 20040900; заявл. 29.09.04; опубл. 30.04.06 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 2. – С. 28.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ПРОФИЛЯ СЕТЧАТО-ПОТОЧНОЙ ПЛАСТИНЫ ТЕПЛОБМЕННОГО АППАРАТА

Expression for definition of optimum value of equivalent diameter of a canal at which the general capital and operational costs of the plate heat-exchange apparatus will be minimal is received. Reliability of the formula is confirmed by analytical research the plate heat-exchange apparatus with mesh-line the plate ПР-0,3. Researches were spent for temperature modes of heating and hot water supply by the established norms in Belarus. The minimum of the adjusted general costs from the adjusted equivalent diameter of a cell of a plate which is close to calculated on the received formula is certain.

Введение. В промышленном и коммунальном теплоснабжении широко применяются теплообменные аппараты (ТА) пластинчатого типа [1, 2], в которых поверхность теплообмена образуется пакетом гофрированных пластин, между которыми, чередуясь, движутся теплоносители. Пластинчатые ТА обеспечивают более высокую тепловую производительность по сравнению с другими конструкциями ТА с той же площадью поверхности теплообмена. Также вне конкуренции пластинчатые ТА по такому показателю, как компактность (отношение площади теплообмена к объему ТА). К важнейшим конструктивным особенностям, влияющим на интенсивность теплообмена, относится профиль пластины. Поэтому основным направлением конструктивного развития пластинчатых ТА является совершенствование поверхности пластины для интенсификации теплообмена и, как следствие, снижения необходимого количества пластин в ТА, что также являлось целью настоящей работы.

Наибольшее распространение получили пластинчатые теплообменные аппараты (ТА) с пластинами сетчато-поточного типа. Профиль теплопередающей поверхности таких пластин выполняется в виде гофр синусоидальной или пилообразной формы и характеризуется следующими параметрами: шагом между вершинами гофр $l/2$ в сечении (А-А), перпендикулярном к их направляющим, высотой гофр $h/2$ и радиусами кривизны r по обеим сторонам пластины (рис. 1) [1, 3]. Направляющие гофр между собой образуют угол в 120° с вершиной, расположенной на продольной оси симметрии пластины. В настоящее время освоена технология штамповки пластин сетчато-поточного типа из листов нержавеющей стали марки EN 1.4301 (AISI 304) толщиной 0,5 мм.

Сборка ТА из таких пластин осуществляется следующим образом: четные и нечетные пластины друг относительно друга располагаются в пакете с поворотом на 180° , что создает равномерную сетку взаимных опор между пластинами, обеспечивая тем самым необходимую жесткость пакета. В сборке пластины образуют каналы, по которым чередуясь движутся потоки греющей и нагреваемой жидкости, каждый из которых можно условно рассматривать как совокупность сходящихся и расходящихся струй, обтекающих сетку опор.

Друг относительно друга теплоносители движутся одновременно противоток и перекрестно, что существенно увеличивает время их взаимодействия по сравнению со схемами относительного движения, реализуемыми в других ТА.

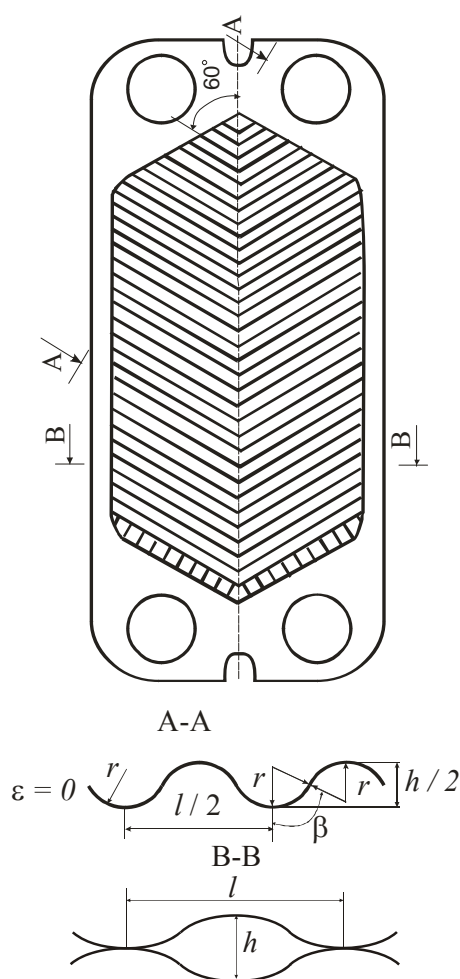


Рис. 1. Профиль пластины

Кроме того, гофры играют роль турбулизаторов потока, которые не только интенсифицируют теплообмен между потоками, но и увеличивают гидравлические потери при движении жидкостей. Поэтому при проектировании ТА стремятся к достижению оптимального соотношения между теплопроизводительностью ТА и энергопотерями на прокачку теплоносителей. Метод оптимизации базируется на совместном тепловом и гидроди-

намическом расчете. Целью теплового расчета является определение площади теплообмена F , а гидравлического расчета – потерь давления на прокачку теплоносителей Δp_i .

Основа теплового расчета ТА представляет собой систему уравнений

$$\begin{cases} Q = k \Delta \bar{t}_a F, \\ k = \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda_w} + \frac{1}{\alpha_2} \right)^{-1}, \\ \alpha_i = \frac{\text{Nu}_i \cdot \lambda_i}{d_{эi}}, \\ \text{Nu}_i = A \cdot \text{Re}_i^n \cdot \text{Pr}_i^m \cdot (\text{Pr}_i / \text{Pr}_w)^{0,25}, \end{cases} \quad (1)$$

где Q – теплопроизводительность ТА, кВт; k – коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·К); $\Delta \bar{t}_a$ – среднелогарифмический по поверхности ТА температурный напор, К; F – площадь теплообмена для всего ТА, м²; α_i – коэффициенты теплоотдачи по горячей ($i = 1$) и холодной ($i = 2$) стороне пластины, Вт/(м²·К); δ – толщина пластины, м²; λ_w , λ_i – коэффициенты теплопроводности стенки (w) и теплоносителей (i), Вт/(м·К); Nu , Re , Pr – безразмерные критерии Нуссельта, Рейнольдса и Прандтля; $d_{эi}$ – эквивалентный диаметр канала, м; A , n , m – коэффициенты, получаемые при аппроксимации экспериментальных результатов.

Для определения необходимых соотношений расходов (скоростей) теплоносителей в каналах, обеспечивающих требуемые температуры на выходе из ТА, используют уравнение теплового баланса:

$$Q = G_1 c_1 \Delta t_1 = G_2 c_2 \Delta t_2, \quad (2)$$

где $\Delta t_i = t_{\text{вх}} - t_{\text{вых}}$ – температурный перепад в каналах; c_i – теплоемкости потоков.

Гидравлический расчет ТА основан на следующей системе уравнений:

$$\begin{cases} N = (\Delta p_1 G_1 / \rho_1 + \Delta p_2 G_2 / \rho_2) / \eta_n, \\ \Delta p_i = X \zeta_i \cdot \frac{l_{\text{пр}}}{d_{эi}} \cdot \frac{\rho_i v_i^2}{2}, \\ \zeta_i = B \text{Re}_i^s \end{cases} \quad (3)$$

где N – энергопотери на прокачку теплоносителей, кВт; Δp_i – потери давления в каналах, кПа; G_i – массовый расход теплоносителей, кг/с; η_n – КПД насоса; X – число ходов в теплообменнике; ζ_i – коэффициент сопротивления; $l_{\text{пр}}$ – приведенная длина канала, м; ρ_i – плотность теплоносителей, кг/м³; v_i – средняя скорость движения теплоносителя по каналу, м/с; B , s – коэффициенты, получаемые при аппроксимации экспериментальных результатов.

Как видно из (1), (3), интенсивность теплообмена в ТА и величина потерь на прокачку теплоносителей зависят от безразмерного числа Рейнольдса:

$$\text{Re}_i = \frac{v_i d_э}{\nu_i}, \quad (4)$$

где ν_i – кинематическая вязкость, м²/с.

Поэтому входящий в этот комплекс эквивалентный диаметр канала является определяющим конструктивным размером:

$$d_э = 4 f_k / \chi = 2 l_{\text{пр}} f_k / f_a, \quad (5)$$

где f_k – площадь поперечного сечения канала, м²; χ – его смоченный периметр, м, который, в свою очередь, можно выразить через геометрические характеристики гофра ($l/2$, $h/2$ или r , β); $f_a = F / n_{\text{пл}}$ – площадь поверхности теплообмена пластины; $n_{\text{пл}}$ – количество теплообменных пластин.

Эквивалентный диаметр канала значительно влияет на эффективность работы пластинчатого теплообменника. При уменьшении $d_э$ повышается скорость потока в канале, увеличивается коэффициент теплопередачи и снижается площадь теплообмена, что приводит к снижению себестоимости теплообменника. Однако при этом возрастают потери давления при прокачке потока в каналах теплообменника, что приводит к увеличению затрат на прокачку теплоносителей.

В данной работе проведены исследования по выбору оптимального эквивалентного диаметра пластины сетчато-поточного типа, при котором обеспечивается минимум эксплуатационных затрат и капиталовложений в установленный срок окупаемости.

Конфигурация симметричной пластины.

Анализ процесса в теплообменных аппаратах с помощью энергетического коэффициента ($E = \alpha / N$) позволяет определить тепловую эффективность профиля рабочей поверхности пластины. Однако наибольшей технико-экономической эффективностью будет отличаться аппарат, который обеспечивает процесс теплообмена при минимальных затратах на создание и эксплуатацию теплообменника.

Для организации процесса теплообмена необходимы следующие затраты:

- материалов и труда на изготовление, монтаж, ремонт и обслуживание теплообменного аппарата;

- на перемещение рабочих сред через теплообменный аппарат, а также материалов и труда на изготовление, монтаж, ремонт и обслуживание устройств для перемещения рабочих сред.

Тогда в качестве параметра, характеризующего технико-экономическую эффективность теплообменника, примем общие затраты, которые выражают сумму капиталовложений и затрат на прокачку теплоносителей за период эксплуатации T теплообменника (другие экономические параметры будем считать независимыми от эквивалентного диаметра канала пластины):

$$\begin{aligned} OЗ &= n_{\text{пл}} f_a \Pi_{\text{пл}} + N \Pi_{3,3} T = \\ &= \frac{Q \Pi_{\text{пл}}}{k \Delta t_a} + \left(\zeta_1 v_1^2 G_1 + \zeta_2 v_2^2 G_2 \right) \frac{X l_{\text{np}}}{2 d_3} \Pi_{3,3} T, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\Pi_{\text{пл}}$ – средняя стоимость 1 м² теплообменной поверхности пластины теплообменника, $\Pi_{3,3}$ – стоимость электроэнергии.

После преобразований с учетом (1) и (2) получаем окончательные выражения для определения скорости в канале и числа Рейнольдса:

$$v_i = \frac{2 X G_i}{\rho_i f_k n_{\text{пл}}} = \frac{4 l_{\text{np}} X k \Delta \bar{t}_a}{\rho_i c_i \Delta t_i d_{3i}}, \quad (7)$$

$$\text{Re}_i = \frac{4 X k \Delta \bar{t}_a l_{\text{np}}}{c_i \Delta t_i \mu_i}. \quad (8)$$

Подставив эти выражения с учетом (1) и (3) в (6), получим выражение для определения приведенных общих затрат:

$$\begin{aligned} \frac{OЗ}{Q} &= \frac{\Pi_{\text{пл}}}{k \Delta t_a} + \frac{B 2^s (k \Delta \bar{t}_a)^{2+s} (X 2 l_{\text{np}})^{3+s}}{d_3^3 \eta_{\text{н}}} \times \\ &\times \Pi_{3,3} T (D_1 + D_2), \end{aligned}$$

$$\text{где } D_i = \frac{1}{(\mu_i)^s \rho_i^2 (c_i \Delta t_i)^{3+s}}.$$

Как видно, общие затраты прямо пропорциональны тепловому потоку Q , а также являются функцией коэффициента теплопередачи k , эквивалентного диаметра канала d_3 и температурного режима работы теплообменника. Выразим коэффициент теплопередачи k через эквивалентный диаметр канала d_3 .

Согласно (1) коэффициент теплопередачи, характеризующий эффективность работы пластины, определяется через коэффициенты теплоотдачи α_1 и α_2 (термическое сопротивление пластины не будем учитывать из-за ее малой толщины и высокой теплопроводности):

$$k = \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} \right)^{-1} = \frac{1}{d_3} \left(\frac{1}{\text{Nu}_1 \lambda_1} + \frac{1}{\text{Nu}_2 \lambda_2} \right)^{-1}.$$

Тогда с учетом (1) и (8) выражение коэффициента теплопередачи примет вид

$$k = \left[\frac{1}{d_3} \left(\frac{A (4 X \Delta \bar{t}_a l_{\text{np}})^n / \text{Pr}_{\text{ст}}^{0,25}}{E_1 + E_2} \right) \right]^{\frac{1}{1-n}},$$

$$\text{где } E_i = (c_i \Delta t_i \mu_i)^n / \lambda_i / \text{Pr}_i^{m+0,25}.$$

Продифференцируем данное выражение как функцию параметра d_3 :

$$\frac{dk}{dd_3} = -\frac{1}{1-n} \left[\frac{1}{d_3^{2-n}} \left(\frac{A (4 X \Delta \bar{t}_a l_{\text{н}})^n}{(E_1 + E_2) \text{Pr}_{\text{ст}}^{0,25}} \right) \right]^{\frac{1}{1-n}} =$$

$$= -\frac{k}{(1-n) d_3}. \quad (9)$$

Выбор оптимального эквивалентного диаметра математически сводится к нахождению минимума функции ОЗ. Продифференцируем ее по эквивалентному диаметру d_3 :

$$\begin{aligned} \frac{d(OЗ)}{dd_3} &= Q \left[\frac{-\Pi_{\text{пл}} \frac{dk}{dd_3}}{k^2 \Delta \bar{t}_a} + \frac{\Delta t_a^{2+s} (4 l_{\text{np}} X)^{3+s} B}{8 \eta_{\text{н}}} \times \right. \\ &\times \Pi_{3,3} T (D_1 + D_2) \left. \left(\frac{(2+s) k^{1+s} \frac{dk}{dd_3}}{d_3^3} - \frac{3 k^{2+s}}{d_3^4} \right) \right]. \end{aligned}$$

С учетом (9) получим окончательное выражение производной функции ОЗ:

$$\begin{aligned} \frac{d(OЗ)}{dd_3} &= Q \left[\frac{\Pi_{\text{пл}}}{k (1-n) d_3 \Delta \bar{t}_a} + \frac{\Delta \bar{t}_a^{2+s} (4 l_{\text{np}} X)^{3+s}}{8 \eta_{\text{н}}} \times \right. \\ &\times B \Pi_{3,3} T (D_1 + D_2) \left. \frac{k^{2+s}}{d_3^4} \left(\frac{-5-s+3n}{1-n} \right) \right]. \end{aligned}$$

Найдем оптимальное значение эквивалентного диаметра, при котором общие затраты будут минимальны, приравняв производную функции ОЗ к нулю:

$$\begin{aligned} d_3 &= \left[\left(\frac{(5+s-3n) B \Pi_{3,3} T (D_1 + D_2)}{8 \eta_{\text{н}} \Pi_{\text{пл}}} \right)^{1-n} \times \right. \\ &\times \left. \left(\frac{8 l_{\text{np}} X A \Delta \bar{t}_a / \text{Pr}_{\text{ст}}^{0,25}}{E_1 + E_2} \right)^{3+s} \right]^{\frac{1}{6-3n+s}}. \end{aligned} \quad (10)$$

Определение параметров пластины. Анализ геометрии пластины показал, что радиус кривизны гофр, площадь и смоченный периметр канала определяются по формулам:

$$r = (l^2 / h + h) / 8,$$

$$f_{\text{к}} = n_{\text{яч}} h \cdot l / 2,$$

$$\chi_{\text{к}} = n_{\text{яч}} \cdot (l^2 / h + h) \cdot \arctg \left(\frac{2 \cdot l \cdot h}{l^2 - h^2} \right).$$

Тогда эквивалентный диаметр пластины

$$d_3 = 4 f_{\text{к}} / \chi_{\text{к}} = \frac{2h}{(l/h + h/l) \arctg \left(\frac{2}{l/h - h/l} \right)}.$$

Для обеспечения наибольшей жесткости пакета пластин теплообменника и снижения его габаритов число ячеек на пластине должно быть максимальным. Это условие без нарушения заданной геометрии достигается при $\beta = 0$, т. е. $h = l/2 = 4r$. Тогда площадь поперечного сечения и смоченный периметр ячейки пластины определяются по формулам

$$f = 1 \cdot h/2 = 16r^2,$$

$$\chi = (l^2/h + h) \arctg(2lh/(l^2 - h^2)) = 4\pi r;$$

эквивалентный диаметр пластины

$$d_3 = 4f/\chi = 16r/\pi;$$

радиус кривизны гофра

$$r = \pi d_3/16;$$

число ячеек на пластине

$$n_{\text{яч}} = \chi_{\text{к}}/\chi = \chi_{\text{к}}/(4\pi r) = 4\chi_{\text{к}}/(d_3\pi^2);$$

площадь теплообмена пластины

$$f_a = n_{\text{яч}}\chi_{\text{п}}/2 = f_{\text{к}}\chi_{\text{п}}/(2f).$$

Исследование модифицированной пластины ПР-0,3. Для аналитического исследования в качестве прототипа была выбрана сетчато-поточная пластина ПР-0,3 с пересекающимися наклонными гофрами треугольной формы [1]. Данная пластина имеет следующие характеристики: поверхность теплообмена $F = 0,3 \text{ м}^2$, площадь поперечного сечения канала $f_{\text{ст}} = 0,0011 \text{ м}^2$, эквивалентный диаметр канала $d_3 = 0,008 \text{ мм}$, $l = 36 \text{ мм}$, $h = 8 \text{ мм}$, приведенная длина пластины $l_{\text{п}} = 1,12 \text{ м}$.

Теплоотдача для данной пластины при турбулентном режиме движения рабочей среды описывается уравнением

$$\text{Nu} = 0,135 \text{Re}^{0,73} \text{Pr}^{0,43} (\text{Pr}/\text{Pr}_{\text{ст}})^{0,25}.$$

Для расчета коэффициента гидравлического сопротивления применяется формула

$$\zeta = 19,3 \text{Re}^{-0,25}.$$

Исследования проводились для температурных режимов отопления и горячего водоснабжения, установленными нормами в Беларуси (таблица). При расчетах удельная цена пластины принималась 12 у. е./м^2 , стоимость электроэнергии $0,05 \text{ у. е./кВт}\cdot\text{ч}$.

Как видно, имеется минимум приведенных общих затрат от приведенного эквивалентного диаметра ячейки пластины, который близок к рассчитанному (таблица) по формуле (8) (пунктирные линии на рис. 2). Некоторое отклонение значений максимума, по-видимому, обусловлено тем, что при расчетах принималось равенст-

во в теплообменнике каналов греющей и нагреваемой среды (в реальном теплообменнике каналов с нагреваемой средой на один больше, чем с греющей средой).

Таблица

Система	Температурный режим	$\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}$	T , дней	$d_3/d_3^{\text{ст}}$	
				$X=1$	$X=2$
ГВС	60 / 30 5 / 55	0,6	350	0,784	1,340
Отопление	110 / 70 65 / 95	1,33	212	0,779	1,330

На рис. 2 представлена зависимость приведенных к тепловому потоку общих затрат от отношения принятого эквивалентного диаметра канала к стандартному эквивалентному диаметру канала пластины ПР-03 для одноходового и двухходового теплообменника при различных температурных режимах.

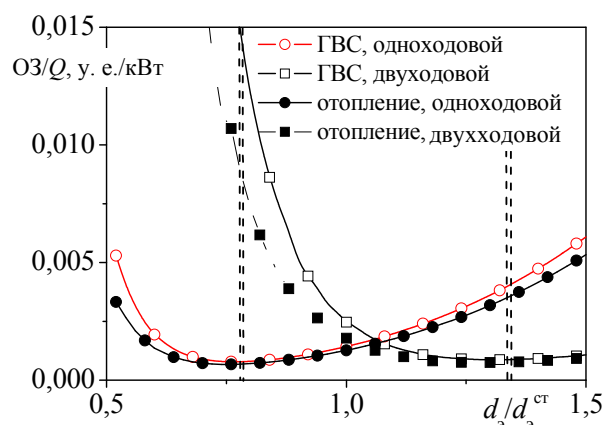


Рис. 2. Зависимость приведенных общих затрат от отношения эквивалентных диаметров каналов расчетной и стандартной (ПР-03) пластин

Заключение. Получено выражение для определения оптимального значения эквивалентного диаметра канала, при котором общие капитальные и эксплуатационные затраты пластинчатого ТА будут минимальны. Достоверность формулы подтверждена аналитическим исследованием пластинчатого ТА с сетчато-поточной пластиной ПР-0,3.

Литература

1. Барановский, Н. В. Пластинчатые и спиральные теплообменники / Н. В. Барановский, Л. М. Коваленко, А. Р. Ястребенецкий. — М.: Машиностроение, 1973. — 288 с.
2. Коваленко, Л. М. Теплообменники с интенсификацией теплоотдачи / Л. М. Коваленко, А. Ф. Глушков. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 240 с.
3. Теплообменные аппараты из профильных листов / В. М. Антуфьев и др. — Л.: Энергия, 1972. — 128 с.

В. Б. Кунтыш, профессор; В. В. Дударев, доцент

О НЕТРАДИЦИОННОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ ПО СВОБОДНО-КОНВЕКТИВНОМУ ТЕПЛООБМЕНУ

Presentation of experimental values of heat transfer coefficient is executed at free convective air in a dimensional kind, not using traditional processing of results of experiences in dimensionless numbers of similarity Nusselt and Grassgoff. Nonconventional representation is free-convective heat transfer with reference to single-row ridge horizontal and inclined bunches with step of pipes in an interval 58–100 mm is shown. Experiences are put on bimetallic pipes with spiral aluminium edges of external diameter of 55,6 mm with factor edges 16,8.

Введение. Традиционный способ обработки опытных данных по теплообмену при свободном и вынужденном движении потока теплоносителя с использованием коэффициента теплоотдачи и представления их в числах подобия, как это предложил в 1910 г. [1] Нуссельт, с применением для обобщения результатов экспериментального исследования степенных уравнений подобия используется в теплопередаче и по настоящее время. Этот способ практически охватил все направления конвективного теплообмена, включая теплоотдачу при кипении и конденсации. Теоретической базой способа является теория подобия [2] и метод размерностей [3].

Однако до 40-х годов XX столетия наряду с безразмерной формой представления и обобщения опытных данных имело место [4] описание их с использованием плотности теплового потока и температурного напора между поверхностью теплообмена и теплоносителем.

Подобную картину обобщения опытных данных можно найти при теплоотдаче кипением [5] жидкостей и водных растворов [6], но это является в большей мере исключением из сложившегося правила. Традиционный способ полностью охватил и свободно-конвективный теплообмен при внешнем обтекании тел [7] потоком теплоносителя.

В монографии [8] автором предлагается новый подход к обобщению результатов экспериментальных исследований, проектированию теплообменников, расчету их характеристик и анализу процессов, происходящих в них. Предлагается отказаться от использования понятия коэффициента теплоотдачи и применения безразмерных величин и чисел подобия, а применять лишь корреляции между физическими параметрами системы. Краеугольным камнем новой теории теплопередачи является основное уравнение

$$q = f_1(\text{параметров системы}) \cdot f_2(\text{ТДС}), \quad (1)$$

где q – плотность теплового потока, Вт/м²; ТДС – термодвижущая сила.

Функция f_1 учитывает влияние всех параметров системы, кроме ТДС, функция f_2 – только влияние ТДС. Подразумевается, что f_1 никоим образом не зависит от ТДС и f_2 никоим образом не зависит от параметров системы.

Для конвективного теплообмена уравнение (1) можно представить в виде

$$q_k = f_1(\text{параметров системы}) \cdot f_2(\Delta t), \quad (2)$$

где q_k – плотность конвективного теплового потока, Вт/м²; Δt – разность температур, которая в случае конвективного теплообмена является ТДС.

Конкретный вид функциональной зависимости (2) для каждого конвективного процесса (свободный, вынужденный, кипение, конденсация) следует находить отдельно на основании экспериментальных данных.

Целью работы является применение новой концепции теплопередачи для обработки, представления и обобщения опытных данных по свободно-конвективному теплообмену пучков из ребристых труб, обтекаемых снаружи поперечным естественным движением воздуха.

Экспериментальная часть. Геометрические параметры оребрения и несущей трубы соответствовали применяемым в теплообменных секциях аппаратов воздушного охлаждения (АВО) топливно-энергетического комплекса, в частности тех АВО, которые эксплуатируются на компрессорных станциях магистральных газопроводов, на нефтеперерабатывающих заводах. Пучки состояли из биметаллических ребристых труб (БРТ) с накатными алюминиевыми ребрами следующих размеров, мм: наружный диаметр ребра $d = 55,6$; высота, шаг и средняя толщина ребра $h = 14,55$; $s = 2,91$; $\Delta = 0,75$; диаметр ребра по его основанию $d_0 = d - 2h = 26,5$. Коэффициент оребрения трубы $\phi = 16,8$. Несущая гладкая труба наружного диаметра $d_n = 25$ мм с толщиной стенки $\delta = 2$ мм выполнена из углеродистой стали. Длина оребренной части трубы в опытных пучках составляла $l = 300$ мм. Пучки были однорядными с шагом размещения труб в решетках S при изменении угла наклона γ продольной оси труб к

горизонтальной плоскости от $\gamma = 0^\circ$ (горизонтальное положение) до $\gamma = 60^\circ$. Параметры пучков приведены в табл. 1.

Опытные данные по пучкам 1–22 были предоставлены автором работы [9], в которой при обработке экспериментальных данных и их обобщении применялся традиционный способ, заключающийся в следующем. Предварительно тарировочными опытами определялись торцевые потери теплового потока Q_t , Вт, трубкой-калориметром. Опыты проводили методом полного теплового моделирования. По результатам измерения вычисляли тепловой поток Q , Вт, передаваемый калориметром воздуху, и среднюю температуру поверхности $t_{ст}$, °С, стенки калориметра у основания ребер. Лучистый тепловой поток $Q_{л}$, Вт, передаваемый калориметром воздуху, вычислялся расчетным способом по методике [10]. Свободно-конвективный тепловой поток к воздуху, Вт,

$$Q_k = Q - Q_{л} - Q_t. \quad (3)$$

Температурный напор равен, °С,

$$\Delta t = t_{ст} - t_o, \quad (4)$$

где t_o – температура окружающего воздуха, °С. Опытами охвачено изменение температуры поверхности стенки трубы в интервале $t_{ст} = 33\text{--}210^\circ\text{C}$. Коэффициент теплоотдачи свободной конвекцией воздуха, Вт/(м²·К),

$$\alpha_k = Q_k / (F \cdot \Delta t) = q_k / \Delta t. \quad (5)$$

Плотность конвективного теплового потока, Вт/м²,

$$q_k = Q_k / F, \quad (6)$$

где $F = \pi d_0 l$ – теплоотдающая площадь калориметра, м².

Далее опытные данные представлялись числами подобия Нуссельта $Nu = (\alpha_k \cdot d_0) / \lambda$ и Грасгофа $Gr = (\beta g d_0^3 \cdot \Delta t) / \nu^2$. Здесь λ – коэффициент теплопроводности воздуха, Вт/(м·К); β – коэффициент температурного расширения воздуха, К⁻¹; ν – коэффициент кинематической вязкости воздуха, м²/с. Опытные данные обобщались функциональной зависимостью степенного вида $Nu = f(Gr)$.

Относительная среднеквадратичная погрешность, %, в определении величины F не превыша-

ла 0,77, в измерении значения t_o – 0,49, при расчете Δt – 3,07, теплового потока Q_k – 0,94, значения α_k – 3,30; числа Nu – 3,32, числа Gr – 3,30. Указанные значения погрешности являются расчетными, но общая погрешность опытных значений Nu и Gr с учетом их действительного рассеивания относительно аппроксимационных прямых не превышала соответственно 9 и 8%.

Обсуждение результатов. При постоянных геометрических параметрах системы соотношение (2) можно представить функциональной зависимостью $q_k = f_1(\Delta t)$. Сравнивая ее с соотношением $Nu = f(Gr)$ для традиционного обобщения опытных данных, видим, что погрешность расчета q_k уменьшается более чем в 3 раза. Это объясняется введением коэффициента теплоотдачи α_k с использованием опытного значения q_k , а при проектировании теплообменника или иного теплового расчета необходимо вновь q_k .

Применение коэффициента теплоотдачи усложняет решение многих задач при свободной конвекции, а затраченное время на получение ответа возрастает в десятки раз.

При традиционном способе решение ведется прямым путем, если известна величина Δt . Совершенно иначе обстоит дело с решением при заданном значении q_k и необходимости вычисления Δt . Задача решается непрямым способом и требуется целый ряд последовательных приближений (итераций).

При переходе к нетрадиционному способу обобщения опытных данных без введения коэффициента теплоотдачи подобные задачи решаются прямым путем, не требуя последовательных приближений. Таким образом, опытные данные по свободно-конвективному теплообмену целесообразно обрабатывать, представлять и обобщать через плотность теплового потока q_k и температурный напор Δt .

Влияние шага труб в горизонтальных пучках 1–7 на изменение плотности теплового конвективного потока можно проследить по рис. 1. При $\Delta t = \text{idem}$ наибольшие значения q_k характерны для шага $S = 61; 64$ мм, а плотность теплового потока пучка с шагом $S = 100$ мм ниже на 25% и является наименьшей среди исследованных пучков с $\gamma = 0^\circ$. В свободных пучках скорость естественного движения воздуха у нагретой поверхности меньше, так как большая масса воздуха течет в срединном сечении пучка с меньшим сопротивлением.

Таблица 1

Геометрические характеристики опытных пучков из БРТ

№ пучка	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
S , мм	58	61	64	70	76	86	100	58			64			70			76					
γ , град	0 – горизонтальное положение							30	45	60	15	30	45	60	15	30	45	60	15	30	45	60

Плотность q_k тесного пучка с $S = 58$ мм на 5–7% ниже этой характеристики по сравнению с пучком $S = 61$ мм. Значения q_k для остальных пучков 4, 5, 6 занимают промежуточные положения. Увеличение Δt сопровождается ростом q_k . Опытные данные в логарифмических координатах рис. 1 укладываются на прямые линии и лишь обобщающая прямая опытных данных пучка 1 претерпевает излом при $\Delta t = 50^\circ\text{C}$, располагаясь более полого для $\Delta t > 50^\circ\text{C}$ по сравнению с прямой этого пучка при $\Delta t \leq 50^\circ\text{C}$. Опытами охвачен интервал изменения $\Delta t = 13\text{--}200^\circ\text{C}$.

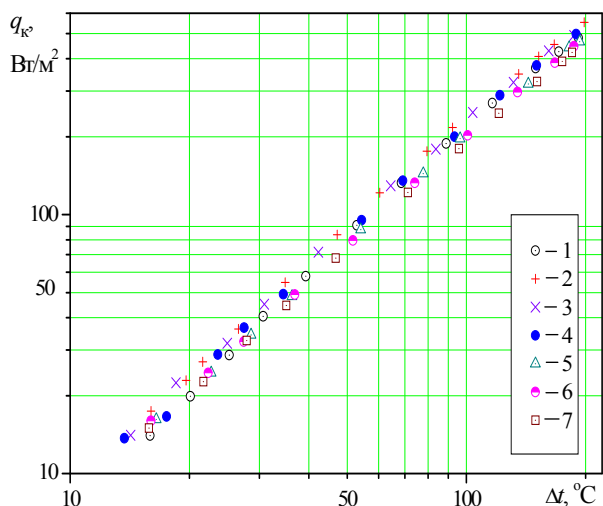


Рис. 1. Зависимость плотности конвективного теплового потока от температурного напора для горизонтальных пучков: 1–7 номера пучков по табл. 1

На рис. 2, а, б представлены в логарифмических координатах $q_k = f(\Delta t)$ опытные данные по наклонным пучкам 8, 9, 10 с $\gamma = \text{var}$ для $S = 58$ мм = const и пучкам 11, 12, 13, 14 для $S = 64$ мм = const при $\gamma = \text{var}$. Здесь также нанесены данные по горизонтальным пучкам соответствующих шагов, что позволяет наглядно увидеть влияние наклона труб на интенсивность передаваемого теплового потока. Для остальных пучков графики аналогичны и ввиду ограниченного объема статьи не приводятся.

Общим свойством наклонных пучков при $S = \text{const}$ является уменьшение значения q_k с увеличением угла наклона от их горизонтального положения. Однако количественное влияние γ на изменение q_k проявляется по-разному и зависит от значения шага S . В тесных пучках при $S = 58$ мм отклонение труб от горизонтального положения при $\Delta t = \text{idem}$ сопровождается непрерывным уменьшением q_k с ростом γ и достигает 70% для $\gamma = 60^\circ$ по сравнению с пучком 1 для $\gamma = 0^\circ$. Вместе с тем переход к более свободному распо-

ложению труб (большим значениям S) уменьшает разрыв значений q_k для $\gamma = 0^\circ$ и $\gamma = 60^\circ$, в частности для пучка 22 до 40%. Например, при $S = 76$ мм влияние γ вплоть до 45° (пучки 19, 20, 21) не отражается на величине плотности теплового потока. Объяснение этого явления состоит в следующем. В тесных наклонных пучках ухудшаются условия течения воздуха в межреберных каналах, и это является доминирующим фактором по сравнению с турбулизацией потока, вызываемой торцами наклонных ребер. В свободных пучках влияние этих факторов противоположно.

Опытные данные по пучкам 1–22 обобщаются степенным уравнением

$$q_k = C\Delta t^n, \text{ Вт/м}^2, \quad (7)$$

значения C и n даются в табл. 2.

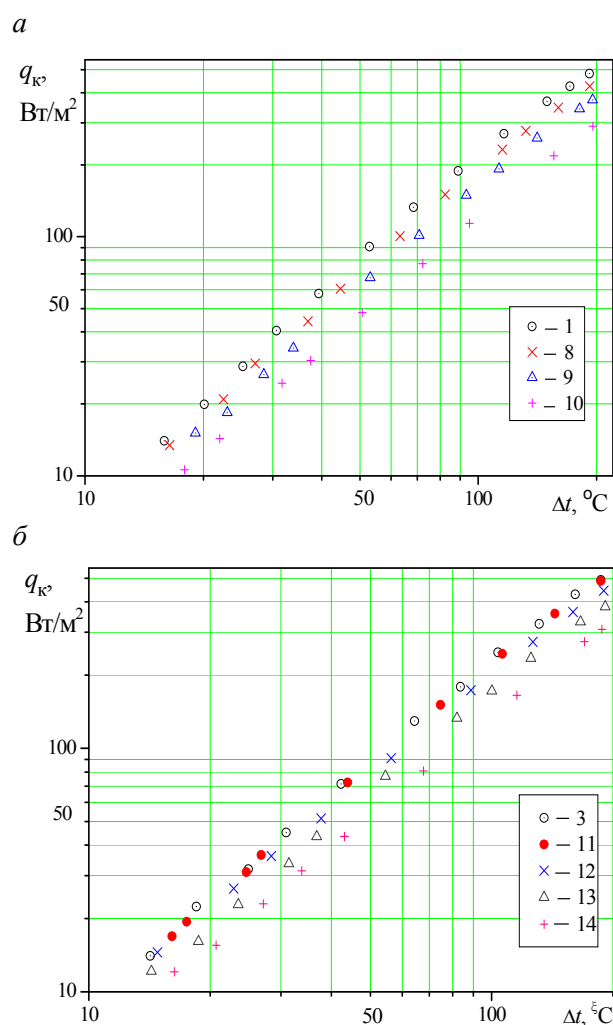


Рис. 2. Зависимость плотности конвективного теплового потока от угла наклона пучка и температурного напора: а – $S = 58$ мм, 1, 8, 9, 10 – номера пучков по табл. 1; б – $S = 64$ мм, 3, 11, 12, 13, 14 – номера пучков по табл. 1

Численные значения коэффициентов в уравнении (7)

Коэффициент	Номер пучка										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C	0,656	0,378	0,371	0,338	0,338	0,335	0,346	0,478	0,376	0,259	0,379
n	1,26	1,39	1,38	1,40	1,38	1,37	1,37	1,30	1,31	1,33	1,38
Коэффициент	Номер пучка										
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
C	0,389	0,313	0,276	0,367	0,358	0,324	0,280	0,296	0,316	0,330	0,304
n	1,35	1,36	1,34	1,39	1,38	1,37	1,36	1,43	1,40	1,37	1,35

При $\Delta t \leq 50^\circ\text{C}$ значения коэффициентов для пучка 1 – $C = 0,183$, $n = 1,57$, а для пучков 8, 9, 10 соответственно $C = 0,200$; $0,244$; $0,163$; $n = 1,50$; $1,40$; $1,45$.

Расчетно-аналитическим способом установлено, что плотность лучистого теплового потока $q_{\text{л}} = Q_{\text{л}}/F$ не зависит от шага труб в пучке и составляет в среднем 23–27% от значения $q_{\text{к}}$ при $\Delta t = 13\text{--}200^\circ\text{C} = \text{idem}$ [11].

Теплообмен наклонных пучков для каждого значения шага $S = \text{idem}$ может быть обобщен уравнением, $\text{Вт}/\text{м}^2$,

$$q_{\text{к},\gamma} = C_{\gamma} \cdot q_{\text{к},\gamma=0^\circ}, \quad (8)$$

где C_{γ} – поправочный коэффициент на угол наклона труб в пучке.

В общем значения $C_{\gamma} = f(\gamma, S)$ и всегда $C_{\gamma} \leq 1,0$. При необходимости численные значения C_{γ} могут быть рассчитаны по данным табл. 2.

Закключение. Таким образом, в работе показана возможность представления, обобщения и анализа опытных данных по свободно-конвективному теплообмену внешне омываемых пучков труб без применения коэффициента теплоотдачи.

Литература

1. Гребер, Г. Основы учения о теплообмене / Г. Гребер, С. Эрк, У. Григуль. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 567 с.

2. Кирпичев, М. В. Теория подобия и тепловое моделирование / М. В. Кирпичев. – М.: Наука, 1987. – 168 с.

3. Бриджмен, П. В. Анализ размерностей / П. В. Бриджмен. – М. – Л.: ОНТИ, 1934. – 119 с.

4. Кирпичев, М. В. Теплопередача / М. В. Кирпичев, М. А. Михеев, Л. С. Эйгенсон. – М. – Л.: Госэнергоиздат, 1940. – 232 с.

5. Михеев, М. А. Основы теплопередачи / М. А. Михеев. – М.: Госэнергоиздат, 1956. – 392 с.

6. Федоткин, И. М. Теплогидравлические процессы в выпарных аппаратах / И. М. Федоткин. – Киев: Техника, 1975. – 212 с.

7. Гусев, С. Е. Свободно-конвективный теплообмен при внешнем обтекании тел / С. Е. Гусев, Г. Г. Шкловер. – М.: Энергоатомиздат, 1992. – 160 с.

8. Адиутори, Е. Ф. Новые методы в теплопередаче / Е. Ф. Адиутори. – М.: Мир, 1977. – 232 с.

9. Позднякова, А. В. Совершенствование характеристик и разработка методики расчета промежуточных калориферов лесосушильных камер: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.05 / А. В. Позднякова. – Архангельск, 2003. – 148 с.

10. Самородов, А. В. Совершенствование методики теплового расчета и проектирования аппаратов воздушного охлаждения с шахматными оребренными пучками: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. В. Самородов; СПб ГТУ. – СПб., 1999. – 24 с.

11. Самородов, А. В. Лучистый теплообмен одиночной ребристой трубы с окружающей средой / А. В. Самородов, С. П. Рошин, В. Б. Кунтыш // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: сб. науч. тр. / АГТУ. – Архангельск, 1997. – Вып. II. – С. 102–113.

АСИММЕТРИЧНОСТЬ ПРОФИЛЯ СЕТЧАТО-ПОТОЧНОЙ ПЛАСТИНЫ КАК СПОСОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТЕПЛООБМЕНА В ТЕПЛООБМЕННОМ АППАРАТЕ

In this article the opportunity of an intensification of heat exchange in the plate heat-exchange apparatus, consisting of strainer-line plates, due to selection of an optimum parity of the areas which can be provided by a variation of radiuses of curvature гофр is considered. For an optimum mode the increase in factor of a heat transfer of an asymmetric plate is received expression for definition of parameter asymmetric plates. Analytical comparison of industrial plate ПР-0,3 with its asymmetric updating has shown an opportunity of economy of a material on 15,4% for hot water supply and on 5,9% for heating due to an intensification of heat exchange.

Введение. В пластинчатых теплообменных аппаратах (ТА) поверхность теплообмена образуется пакетом гофрированных пластин, по обе стороны от которого движутся греющей и нагреваемый теплоносители. Наибольшее распространение получили пластинчатые теплообменные аппараты (ТА) с пластинами сетчато-поточного типа [1, 2]. Профиль теплопередающей поверхности таких пластин выполняется в виде гофр синусоидальной или пилообразной формы и характеризуется следующими параметрами: шагом между вершинами гофр $l/2$ в сечении (А-А), перпендикулярном к их направляющим, высотой гофр $h/2$ и радиусами кривизны r по обеим сторонам пластины [1, 3, 4].

Данные пластины характеризуются постоянством радиуса кривизны r по обе стороны пластины на всей поверхности теплообмена. Это приводит к равенству площади сечения канала f_k по греющей и нагреваемой среде. Тогда из уравнения теплового баланса вытекает, что расход и, следовательно, скорости $v = G/f_k$ в каналах обратно пропорциональны разности температур теплоносителей на входе в канал и выходе из него Δt :

$$Q_1 = Q_2, \quad G_1 c_1 \Delta t_1 = G_2 c_2 \Delta t_2.$$

Следовательно, работа теплообменника при определенных температурных режимах может привести к значительной разности скорости течения в каналах греющей и нагреваемой среды, а следовательно [4], приведет к неравенству значений коэффициентов теплоотдачи по холодной и горячей стороне $\alpha_1 \neq \alpha_2$, а коэффициент теплопередачи при этом будет стремиться к меньшему значению одного из коэффициентов теплоотдачи $k \rightarrow \alpha_{\min}$. Возможность увеличения коэффициента теплоотдачи α_{\min} за счет повышения скорости теплоносителя в соответствующем канале ограничена из-за быстрого роста энергетических затрат на прокачку среды. Поэтому уменьшение поверхности теплообмена, обеспечивающей необходимую проектную мощность ТА, имеет ограничение по гидродинамике.

В данной статье рассмотрена возможность интенсификации теплообмена в пластинчатом ТА, состоящем из сетчато-поточных пластин, за счет подбора оптимального соотношения площадей $f_{k1}/f_{k2} \rightarrow opt$, которое может быть обеспечено путем варьирования радиусов кривизны гофр (рис. 1). Такую пластину далее будем именовать асимметричной.

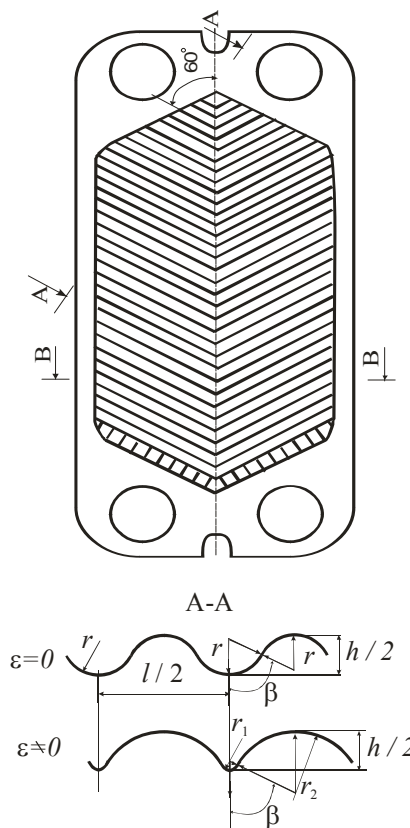


Рис. 1. Профиль пластины

В качестве параметра асимметричности пластины прием безразмерный комплекс $\varepsilon = \frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_2}$, который может изменяться в диапазоне $-1 < \varepsilon < 1$. Значение $\varepsilon = 0$ соответствует пластине с симметричными гофрами. При использовании асимметричных сетчато-поточных пластин площади поперечных сечений межпластинчатых каналов для холодного и горячего

теплоносителей будут различаться ($f_{k1} \neq f_{k2}$), но оставаться, как и у симметричных пластин, постоянными ($f_{k1} = \text{const}$; $f_{k2} = \text{const}$) по всей длине пластины в любом ее поперечном сечении [1] и определяться зависимостью

$$f_{ki} = n_{\text{яч}} [hl/2 \pm \varepsilon L(2\beta L - l)], \quad (1)$$

где $\beta = \arctg(2lh/(l^2 - h^2))$; $L = (l^2/h + h)/4$, $n_{\text{яч}}$ – число ячеек.

Анализ геометрии асимметричной пластины показал, что сумма радиусов кривизны гофра, сумма площадей сечения и смоченный периметр каналов для теплообменника с асимметричными пластинами

$$r_1 + r_2 = L, \quad (2)$$

$$f_{k1} + f_{k2} = n_{\text{яч}} h \cdot l, \quad (3)$$

$$\chi = n_{\text{яч}} 4 \cdot L \cdot \beta \quad (4)$$

не зависят от параметра ε , т. е. остаются постоянными величинами, если шаг между гофрами l и их высота h не меняются.

Определяющим конструктивным размером канала является его эквивалентный диаметр, который определяется по формуле

$$d_{\text{эi}} = 4f_{ki}/\chi = 2l_{\text{пр}} f_{ki}/f_a, \quad (5)$$

где $l_{\text{пр}}$ – приведенная длина канала; f_a – площадь поверхности теплообмена пластины.

Исследование теплообмена асимметричной пластины. Выполним исследование влияния параметра ε на интенсивность теплообмена в ТА с асимметричными пластинами. Рассмотрим зависимость общего термического сопротивления пластины $R_{\Sigma}(\varepsilon) = R_1(\varepsilon) + R_{\delta} + R_2(\varepsilon)$ от параметра ε . При этом для удобства анализа влияние внутреннего термического сопротивления пластины $R_{\delta} = \delta/\lambda_{\delta} \ll R_{\Sigma}$ учитывать не будем из-за его незначительного вклада в общую величину. Отметим также и независимость R_{δ} от параметра ε . Тогда общее термическое сопротивление выразится только через внешние термические сопротивления $R_1 = 1/\alpha_1$ и $R_2 = 1/\alpha_2$, характеризующие теплоотдачу на поверхностях пластины:

$$R_{\Sigma} = \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} \right) = \left(\frac{d_{\text{э1}}}{\text{Nu}_1 \lambda_1} + \frac{d_{\text{э2}}}{\text{Nu}_2 \lambda_2} \right). \quad (6)$$

После подстановки в (6) зависимостей (5) и (1) выразим общее термическое сопротивление R_{Σ} как функцию от параметра ε :

$$R_{\Sigma} = R_{\Sigma S} + \Delta R(\varepsilon), \quad (7)$$

$$R_{\Sigma S} = \frac{4hl}{\chi} \left(\frac{1}{\text{Nu}_1 \lambda_1} + \frac{1}{\text{Nu}_2 \lambda_2} \right),$$

$$\Delta R(\varepsilon) = L(2\beta L - l) \left(\frac{1}{\text{Nu}_1 \lambda_1} - \frac{1}{\text{Nu}_2 \lambda_2} \right), \quad (8)$$

где $R_{\Sigma S}$ – термическое сопротивление для симметричной пластины, $\Delta R(\varepsilon)$ – комплекс, учитывающий влияние асимметричности пластины на общее термическое сопротивление.

Из выражений, полученных в работе [4], видно, что число Рейнольдса не зависит от эквивалентного диаметра канала, а следовательно, и от параметра ε (5). Тогда если коэффициенты A , n , m , входящие в уравнение Нуссельта [4], принять в первом приближении параметрами, независимыми от ε и постоянными, то из (7) видно, что зависимость R_{Σ} от параметра ε носит линейный характер, т. е. не имеет экстремума. Снижение R_{Σ} происходит при $\Delta R(\varepsilon) < 0$.

Выразим комплекс $\Delta R(\varepsilon)$ через число Стен-тоана $St = \frac{\text{Nu}}{\text{Re Pr}} = \frac{\alpha}{\rho c}$:

$$\Delta R(\varepsilon) = L(2\beta L - l) \left(\frac{\Delta t_1}{St_1} - \frac{\Delta t_2}{St_2} \right), \quad (9)$$

где $\Delta t_i = t_{\text{вх}} - t_{\text{вых}}$ – температурный перепад в каналах по горячей ($i = 1$) и холодной ($i = 2$) стороне пластины.

Влияние асимметричности на интенсификацию теплообмена отсутствует, если выполняется одно из двух (теплофизическое или геометрическое) условий:

$$\Delta t_1 / St_1 = \Delta t_2 / St_2$$

или

$$l = 2\beta L,$$

$$2 / (l/h + h/l) = \arctg(2 / (l/h - h/l)). \quad (10)$$

Условия (10) выполняются при $l/h \rightarrow \infty$. При $l/h > 8,2$ отклонение l от $2\beta L$ составляет менее 1%.

Из (9) видно, что отрицательное значение комплекса $\Delta R(\varepsilon)$ обеспечивается, если при $\Delta t_1 / St_1 > \Delta t_2 / St_2$ коэффициент асимметричности отрицателен ($-1 < \varepsilon < 0$), а при $\Delta t_1 / St_1 > \Delta t_2 / St_2$ – положителен ($0 < \varepsilon < 1$).

Исследования гидродинамики асимметричной пластины. Согласно полученному выражению (8) и анализу, проведенному в предыдущем разделе, при определенных условиях параметр асимметричности ε может оказывать существенное влияние на коэффициент теплопередачи теплообменника. Однако следует учитывать, что параметр асимметричности существенно влияет на гидравлические сопротивления в канале $\Delta p \sim v^2$ [4]. Так, при $|\varepsilon| \rightarrow 1$ скорость в одном канале и, соответственно, за-

траты на прокачку теплоносителя стремятся к бесконечности.

Большинство пластинчатых теплообменников имеют ограничения по допустимым потерям давления в каналах Δp , что при определенных условиях приводит к необходимости снижения скорости в канале путем увеличения количества пластин в теплообменнике. Данные ограничения обусловлены либо областью применения теплообменника, либо экономическими соображениями и задаются, как правило, пользователями.

На практике при подборе теплообменника для определенной тепловой нагрузки сначала проводят тепловой расчет (расчет количества необходимых пластин), а затем определяют потери давления в каналах греющей и нагреваемой сред. Затем, даже если в одном канале потери давления превышают допустимые $\Delta p_{\text{доп}}$, добавляют определенное число пластин, увеличивая тем самым количество каналов по горячему и холодному теплоносителю до тех пор, пока снижение их скорости в каналах не приведет к снижению потерь давления меньше допустимого. При этом происходит уменьшение величин коэффициентов теплоотдачи с обеих сторон пластин, что ведет к уменьшению коэффициента теплоотдачи и снижению эффективности теплообменника.

Между тем, снизить потери давления можно не увеличивая число пластин (каналов), а путем выбора оптимального соотношения площадей проходного сечения каналов (т. е. использованием асимметричной пластины). При правильном подборе параметра асимметричности ε можно добиться оптимального режима, при котором скорости потоков в каналах будут максимальны и $\Delta p_1 = \Delta p_2 = \Delta p_{\text{доп}}$. Тогда

$$\zeta_1 \frac{l}{d_{\text{с1}}} \frac{\rho_1 v_1^2}{2} = \zeta_2 \frac{l}{d_{\text{с2}}} \frac{\rho_2 v_2^2}{2},$$

где $\zeta = B \text{Re}^s$ – коэффициент сопротивления канала [4].

После преобразования получим

$$\begin{aligned} \text{Re}_1^s \frac{\rho_1 v_1^2}{f_{k1}} &= \text{Re}_2^s \frac{\rho_2 v_2^2}{f_{k2}}, \\ \frac{f_{k1}}{f_{k2}} &= \frac{hl/2 - \varepsilon L(l - 2\alpha L)}{hl/2 + \varepsilon L(l - 2\alpha L)} = \\ &= \sqrt[3]{\left(\frac{c_2 \Delta t_2}{c_1 \Delta t_1}\right)^{s+2} \left(\frac{\mu_2}{\mu_1}\right)^s \frac{\rho_2}{\rho_1}} = D. \end{aligned}$$

Следовательно, имеется оптимальный гидродинамический режим, для которого характерный параметр асимметричности определяется по формуле

$$\varepsilon_{\text{опт}} = \frac{hl(1-D)}{2L(l-2\alpha L)(1+D)}. \quad (11)$$

Для оптимального режима увеличение коэффициента теплопередачи асимметричной пластины по отношению к симметричной можно определить по формуле

$$\frac{k_{\text{max}}^{\text{асим}}}{k_{\text{сим}}} = \frac{(1+D)(1+E)}{2(D+E)}, \quad (12)$$

$$\text{где } E = \frac{\text{Nu}_1 \lambda_1}{\text{Nu}_2 \lambda_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \left(\frac{c_2 \Delta t_2 \mu_2}{c_1 \Delta t_1 \mu_1} \right)^n \left(\frac{\text{Pr}_1}{\text{Pr}_2} \right)^{m+0,25}.$$

На примере пластины сетчато-поточного типа рассмотрим влияние показателя асимметричности ε на коэффициент теплопередачи.

Исследование модифицированной пластины ПР-0,3. Для аналитического исследования в качестве прототипа была выбрана сетчато-поточная пластина ПР-0,3 с пересекающимися наклонными гофрами треугольной формы [1]. Данная пластина имеет следующие определяющие размеры: поверхность теплообмена $F = 0,3 \text{ м}^2$, эквивалентный диаметр канала $d_3 = 0,008 \text{ мм}$, $l = 36 \text{ мм}$, $h = 8 \text{ мм}$, приведенная длина пластины $l_n = 1,12 \text{ м}$.

Теплоотдача при турбулентном режиме движения рабочей среды описывается уравнением

$$\text{Nu} = 0,135 \text{Re}^{0,73} \text{Pr}^{0,43} (\text{Pr} / \text{Pr}_{\text{ст}})^{0,25},$$

а коэффициент гидравлического сопротивления формулой

$$\zeta = 19,3 \text{Re}^{-0,25}.$$

В таблице приведены значения параметра асимметричности ε , обеспечивающего оптимальный гидродинамический режим и соответствующий ему теплопередающий положительный эффект. Исследования проводились для температурных режимов отопления и горячего водоснабжения установленными в Беларуси нормами.

Таблица

Система	Температурный режим	$\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}$	$\frac{\text{Nu}_1 \lambda_1}{\text{Nu}_2 \lambda_2}$	$\varepsilon_{\text{опт}}$	$\frac{k_{\text{max}}^{\text{асим}}}{k_{\text{сим}}}$
ГВС	60 / 30 5/55	0,6	0,672	0,395	1,154
Отопление	110 / 70 65 / 95	1,33	1,225	-0,255	1,059

На рис. 2 представлена зависимость коэффициента теплопередачи от характерного параметра асимметричности при расчете тепло-

обменника без ограничения по потерям давления в канале. Как видно, коэффициент теплопередачи равномерно растет при увеличении площади проходного сечения канала с греющей средой ($\varepsilon > 1$) для ГВС и с нагреваемой средой ($\varepsilon < 1$) для отопления.

Это обусловлено тем, что для рассмотренных температурных режимов для ГВС $\Delta t_1 / St_1 < \Delta t_2 / St_2$, а для отопления $\Delta t_1 / St_1 > \Delta t_2 / St_2$ (таблица).

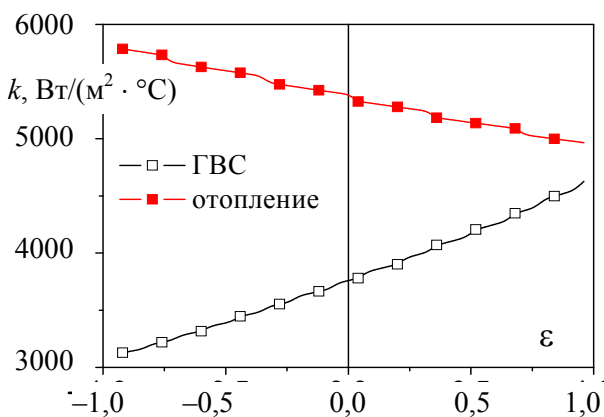


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопередачи от характерного параметра асимметричности при расчете теплообменника без ограничения по потерям давления в канале

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента теплопередачи от характерного параметра асимметричности при расчете теплообменника с заданным ограничением по потерям давления в канале $\Delta p_{\text{доп}} = 20$ кПа. Как видно, имеется максимум коэффициента теплопередачи, который близок к рассчитанному (таблица) по формуле (11) (пунктирная линия на рис. 3). Некоторое отклонение значений максимума, по-видимому, обусловлено тем, что при расчете оптимального характерного параметра асимметричности ε не учитывалось количество каналов с нагреваемой средой в реальном теплообменнике, которых на один больше, чем каналов с греющей средой.

Увеличение коэффициента теплопередачи в асимметричной пластине по сравнению с симметричной ($\varepsilon = 0$) составило 15,4% для ГВС и 5,9% для отопления (таблица).

Поскольку технологически не экономично делать для каждого объекта индивидуальную асимметричную пластину, необходимо рассчитать по формуле (11) параметр асимметричности для типичных заданий, выполняемых предприятием, и определить максимальный параметр $|\varepsilon|_{\text{max}}$.

Так как асимметричная и симметричная пластины имеют одинаковые габариты, то возможно компоновать пакет теплообменника из раз-

личных типов пластин. Тогда эффективный режим работы теплообменника при $0 < \varepsilon < |\varepsilon|_{\text{max}}$ можно обеспечить путем правильного подбора количества симметричных и асимметричных пластин в пакете.

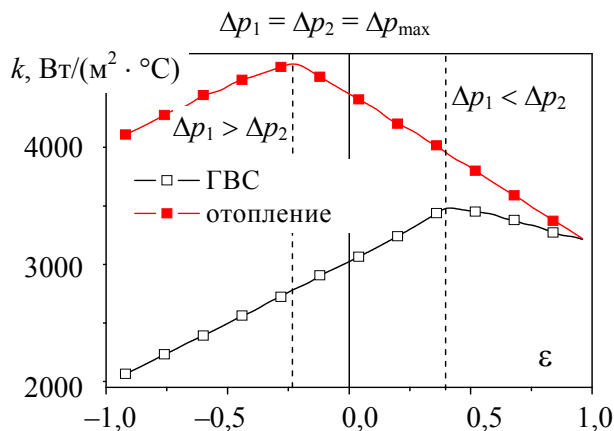


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопередачи от параметра асимметричности при расчете теплообменника с заданным ограничением по потерям давления в канале $\Delta p_{\text{доп}} = 20$ кПа

Заключение

1. Влияние асимметричности пластины на коэффициент теплопередачи незначительно, когда $Nu_1 \lambda_1 \approx Nu_2 \lambda_2$ ($\Delta t_1 \approx \Delta t_2$).

2. При $Nu_1 \lambda_1 \neq Nu_2 \lambda_2$ оптимальное значение характерного параметра асимметричности определяется с учетом ограничения потерь давления в канале по формуле (12).

3. Аналитическое сравнение промышленной пластины ПР-0,3 с ее асимметричной модификацией показало возможность экономии материала на 15,4% для ГВС и на 5,9% для отопления за счет интенсификации теплообмена.

Литература

1. Барановский, Н. В. Пластинчатые и спиральные теплообменники / Н. В. Барановский, Л. М. Коваленко, А. Р. Ястребенецкий. — М.: Машиностроение, 1973. — 288 с.
2. Коваленко, Л. М. Теплообменники с интенсификацией теплоотдачи / Л. М. Коваленко, А. Ф. Глушков. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 240 с.
3. Теплообменные аппараты из профильных листов / В. М. Антуфьев [и др.]. — Л.: Энергия, 1972. — 128 с.
4. Дударев, В. В. Техно-экономическое обоснование выбора профиля сетчато-поточной пластины теплообменного аппарата / В. В. Дударев, А. Б. Сухоцкий // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. — 2008. — Вып. XVI. — С. 118–121.

А. В. Пятровіч, канд. тэхн. навук; В. Б. Кунтыш, д-р тэхн. навук, прафесар, С. Э. Сяргейчык, гал. энергетык ААТ "МКСВ"; Т. В. Дарошка, інжынер па энэгазберажэнні ААТ "МКСВ"

УТЫЛІЗАЦЫЯ ЦЯПЛА КАНДЭНСАТА АДПРАЦАВАНАЙ ПАРЫ НА ААТ "МКСВ"

The description of a design and results of introduction at the enterprise on manufacture of silicate products of system of recycling of secondary power resources which uses heat of high-temperature drains from clearing constructions for heating of chemically cleared water before submission in deaerator of boiler-house is resulted.

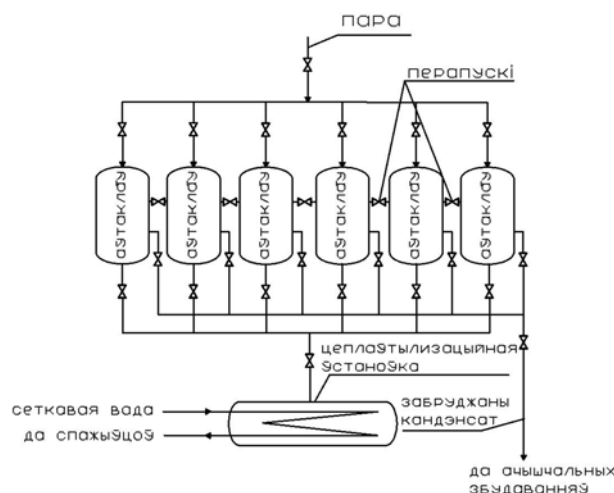
Вытворчасць сілікатных вырабаў – гэта тэхналогія, якая патрабуе значных энергастрат. Так аптымальнымі характарыстыкамі пары, пры якой належыць запарваць сілікатную цэглу, якая выраблена з выкарыстаннем тонкамолатага вапнякова-крымнязевістага вяжучага сырца, з'яўляюцца ціск 1,2 МПа пры тэмпературы 191°C. Ізатэрмічная вытрымка цэглы пры гэтым ціску можа складаць 4-5 гадзін. Трэба падкрэсліць, што маса аўтаклава, які разлічан на рабочы ціск 1,2 МПа, на 30% менш, чым аўтаклава, працуючага пры 1,6 МПа, і патрабаванні па тэхніцы бяспекі, таксама ніжэйшыя. Разам з гэтым час награвання і астывання, па патрабаваннях тэхнікі бяспекі, пры 1,6 МПа павялічваецца.

Аптымальныя цыклы працы аўтаклаваў пры запарванні розных відаў сілікатнай цэглы даюцца ў [1].

Пры зніжэнні ціску ў аўтаклаве ўзнікае лішак цеплыні, у выніку чаго з цэглы выпарваецца значная колькасць вады. Зніжэнне ціску ў аўтаклаве дасягаюць шляхам перапуску (драселіравання) пары ў іншы аўтаклаў як гэта паказана на мал. 1. Звычайна перапуск вядуць да таго часу пакуль ціск пары ў аўтаклаве знізіцца да 0,25-0,35 МПа [2]. На гэта ў залежнасці ад пачатковага ціску пары патрабуецца 0,5-0,75 гадзіны. Перапускаемая пара награве свежазагружаны сырца у іншым аўтаклаве, падмае ў ім ціск да 0,15-0,25 МПа (мал. 1) і тым самым зніжае расход першапачатковай пары з кацельні. Атрыманая пры гэтым эканомія пары складае 20-25%. Аднак для забеспячэння магчымасці перапуска пары неабходна, каб загрузка аўтаклаваў сырцом, выгрузка цэглы і рэжым яго запарвання выконваліся ў адпаведна з графікам [2]. Трэба заўважыць, што рэгулярны перапуск пары магчымы толькі пры наяўнасці на заводзе не меней пяці аўтаклаваў.

Такім чынам, самай энергаёмістай і працяглай фазай у тэхналагічным працэсе вытворчасці сілікатнай цэглы з'яўляецца аўтаклаўная апрацоўка. Пры запарванні сілікатнай цэглы цяпло расходваецца на нагрэў сырца, ваганетак і цела самага аўтаклава, цеплааддачу сценкамі і накрыўкамі аўтаклава ў навакольнае асяроддзе, страты з парам пры выдаленні паветра з аўтаклава (прадзьмух) і праз няшчыльнасці, страты з

выдаляемым з аўтаклава кандэнсатам. Агульны выхад ДЭР аўтаклаўнай вытворчасці складае 83604,2 ГДж/год. Расход цеплавой энергіі ў час аўтаклаўнай апрацоўкі складае каля 50-60% агульнага расхода. У канцы фазы прапаркі вырабаў пара ў аўтаклаве часткова перапускаецца ў наступны па цыкле аўтаклаў, а астатак страўліваецца ў цеплаўтылізацыйную ўстаноўку і, як сцекі, ў ачышчальныя будынкі.



Малюнак 1. Схема энергетычных струменяў аўтаклаўнай вытворчасці цэха

Таму асабліва актуальным у вытворчасці сілікатных вырабаў з'яўляецца аналіз энергетычных страт і вызначэнне накірункаў працы па іх памяншэнню. Усе энергетычныя страты можна класіфікаваць як непазбежныя і магчымыя да выкарыстання. Да непазбежных, як правіла, адносяць раззасяроджаныя (неканцэнтраваныя) страты, утылізацыя якіх практычна немагчымая. Магчымымі да выкарыстання лічацца энергетычныя адыходы ўнутранага выкарыстання, якія вяртаюцца зваротна ў тэхналагічны аграгат з дапамогай рэгенерацыі і рэцыркуляцыі. Для тэхналогіі аўтаклаўнай апрацоўкі сыравіны энергетычнымі адыходамі ўнутранага выкарыстання з'яўляецца пара, якая перапускаецца ў іншы аўтаклаў для нагрэву ў ім свежазагружанай сыравіны. У выніку гэтага дасягаюць скарачэнне колькасці падведзенай энергіі пры нязменнай велічыні спажывання энергіі ў тэхналагічным працэсе. Пры гэтым скарачаюцца і энергетычныя адыходы знеш-

няга выкарыстання, якія ўяўляюць сабою другасныя энергетычныя рэсурсы (ДЭР). Мэтазгоднасць выкарыстання апошніх на вытворчасці таксама трэба браць да ўвагі. Разгледзім магчымыя да выкарыстання цепла-выя страты на прадпрыемстве ААТ "МКСВ".

На МКСВ ёсць 2 цеплаўтылізацыйныя ўстаноўкі (ЦУУ), якія злучаны з аўтаклавамі па паказанаму на мал. 1 прынцыпу. Яны выраблены ўласнымі сіламі прадпрыемства і ўсталяваны ў цэхах №1 сілікатных вырабаў і №4 сценавых і цеплаізаляцыйных вырабаў. ЦУУ уяўляе сабою паравадзяны падагравальнік з паверхняй нагрэву 100 м², якая складаецца з сталёвых труб дыяметра 57х3 мм. Знешні выгляд эксплуатуемай устаноўкі прадстаўлены на мал. 2.

Да ўстаноўкі па трубах падаюць вадзі для падагравання, а адробленую пару з аўтаклава ўпускаюць у поласць ЦУУ. Каб нагрэць вадзі, мэтазгодна прапускаць яе праз змеявік, бо ў адробленай пары змяшчаюцца драбнейшыя часцінкі сілікатнай сумесі, якія забруджваюць пару. Пара, якая трапіла ў устаноўку з тэмпературай 143°C абмывае халодныя трубы, аддае сваю цеплыню вадзі (якая прапускаецца па трубах), кандэнсуецца, сцякае на дно цыліндру і адводзіцца ў ачышчальны будынак.

Гадавая колькасць утылізаванай цеплыні складае 9979 ГДж. У летнім і восеньска-вясьновым перыядзе ацяпленне і гарачае водазабеспячэнне завода кіравання, кацельні, рамонтна-механічнага цэха, цэха палістырольных вырабаў і сілікатных вырабаў, сталовай і жылога

пасёлка здзяйсняецца магутнасцямі ТУУ прадпрыемства.

Праца аўтаклаўнага цэха забяспечваецца рэсурсамі выпрацоўкі пары кацельні прадпрыемства. Па гэтаму працу кацельні таксама трэба разглядаць у максімальнай узаемазвязі з асаблівасцямі тэхналогій вытворчасці на прадпрыемстве.

У кацельні маецца шэраг крыніц выхаду другасных энергарэсурсаў. Асноўным з іх з'яўляецца цеплыня адыходзячых газаў. Іх тэмпература знаходзіцца ў межах 144-152°C. Выкарыстанне цеплыні дадзенай крыніцы складае ў выніку каразійных уласцівасцяў адыходзячых газаў (у выпадку паніжэння тэмпературы адыходзячых газаў ніжэй пункта росы адбываецца інтэнсіўнае каразійнае разбурэнне паверхняў цеплаабмену). Выхад гэтых ДЭР складае 35374,9 ГДж/год.

Выход ДЭР таксама адбываецца з прадувачнай вадой. Паводле нарматываў эксплуатацыі паравых катлоў, прадугледжаны бесперапынны прадзьмух барабана катла і перыядычна ніжніх калектараў. Велічыня і перыядычнасць прадзьмуха рэгламентуецца водахімічным рэжымам паравога катла. Для катлоў кацельні Мінскага КСІ велічыня бесперапыннага прадзьмуха прызначана ў памеры 5%. Такім чынам, пры гадавой выпрацоўцы 317711 ГДж/год або 115062 т/год пары велічыня бесперапыннага прадзьмуху складзе 5753,1 т прадзьмувачнай вадзі з тэмпературай 165°C або 3977,6 ГДж/год. У цяперашні час значная частка гэтай цеплыні



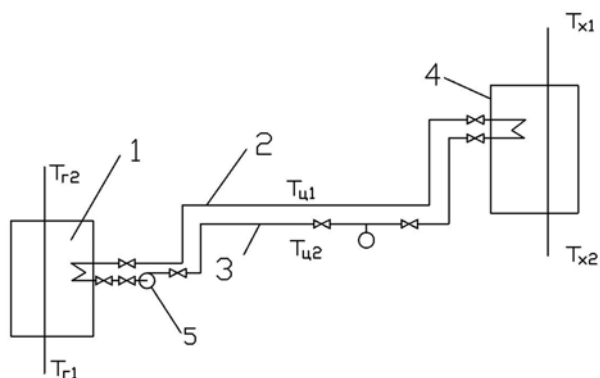
Малюнак 2. Знешні выгляд эксплуатаванай цеплаўтылізацыйнай устаноўкі

выкарыстоўваецца для падагрэва вады падсілкавання ў цеплаабменніку, дзе прадувачная вада астуджаецца да тэмпературы 25-40°C. Далей прадувачная вада скідаецца на ачышчальныя будынкі для наступнага выкарыстання ў тэхналогіі. Такім чынам, выкарыстоўваецца для падагрэву вады каля 3181,4 ГДж/год, а 796,2 ГДж/год скідаецца на ачышчальныя будынкі.

У якасці крыніцы выхаду ДЭР можна лічыць выпар дэаэратара. Тэмпература вады ў дэаэратары складае каля 100 °С. Тады пры хуткасці выпарэння 20 кг/(г·м²) з 3,5 м² паверхні люстэрка выпарэння, велічыня выпара на працягу года складзе 588 т/год або 1576,7 ГДж/год.

З мэтай далейшай эканоміі вытворчых энэргазатрат на прадпрыемстве была выкарыстана сістэма ўтылізацыі ДЭР. Ачыстка забруджанага кандэнсату, які прызначаны для сілкавання паравых катлоў, у большасці выпадкаў, улічваючы цяпло якое ў ім складаецца, эканамічнай, чым ужыванне для гэтай мэты вады з крыніц водазабеспячэння з адпаведнай яе апрацоўкай. Але часам кандэнсат тэхналагічнай пары бывае настолькі забруджаны, што рэнтабельнасць яго ачыстка менш за хімічную апрацоўку зыходнай вады. У гэтым выпадку, можа быць рацыянальным зброс кандэнсату з папярэднім выкарыстаннем яго фізічнага цяпла.

Напрыклад, можна выкарыстаць цяпло збросу кандэнсату для нагрэву вады ў павархоўных цеплаабменніках. Менавіта апошні падыход па ўтылізацыі ДЭР і быў выкарыстаны.



Малюнак 3. Прынцыповая схема сістэмы ўтылізацыі цяпла сцёкаў ачышчальных будынкаў:
1 – пагрузны цеплаабменнік, 2 – зваротны трубаправод, 3 – трубаправод падачы, 4 – цеплаабменнік у дэаэратарнай кацельні

Прапанаваная ўстаноўка ўжывае цяпло сцёкаў для падагрэву хімічна ачышчанай вады перад падачай у дэаэратар кацельні. Прынцыповая схема ўстаноўкі прадстаўленая на мал. 3 і складаецца з наступных асноўных элементаў: двух цеплаабменнікаў 1 і 4, труба-

праводу падачы 3 і зваротнага трубаправода 2 замкнёнага прамежкавага контуру, які ажыццяўляе перанос цяпла паміж гэтымі цеплаабменнікамі. Помпа 5 забяспечвае цыркуляцыю цепланосбіта ў прамежкавым контуры. На схеме таксама ўказаны тэмпературы на ўваходах і выходах контураў цеплаабменнікаў устаноўкі: T_{r1} , T_{r2} , T_{c1} , T_{c2} , T_{x1} , T_{x2} .

Для практычнай рэалізацыі схемы (мал. 3) былі вызначаны месцы мантажу і тыпы цеплаабменнікаў 1 і 2, праведзены цеплавы і гідраўлічны разлікі сістэмы ўтылізацыі цяпла, вызначаны дыяметры трубаправодаў прамежкавага контуру і падабрана помпа. Пагрузны цеплаабменнік 1 быў пастаўлены ў месцы зліва кандэнсату на ачышчальных будынках, дзе найбольш высокая тэмпература і хуткасць руху патоку кандэнсату. Цеплаабменнік 1 выраблены на вытворчай базе прадпрыемства з сталёвых труб дыяметрам 57х3,5 мм з паверхняй нагрэву 60 м². Канструкцыя цеплаабменніка дазваляе пры неабходнасці даставаць яго з вады для ачысткі. Ачышчальныя будынкі прадпрыемства з падводамі і муфтамі злучэння пагрузнага цеплаабменніка да прамежкавага контуру паказаны на фотаздымку (мал. 5).

Цеплаабменнік 4 (мал. 3) знаходзіцца ў пам'яшканні блока хімікаводнай ачысткі (ХВА) на лініі падачы хімачышчанай вады ў дэаэратар кацельні. Быў ужыты разборны аднахадавы пласціністы цеплаабменнік. Фотаздымак пласціністага цеплаабменніка 2 на мал. 4.



Малюнак 4. Пласціністы цеплаабменнік у дэаэратарнай кацельні

Пласціністы цеплаабменнік канструктыўна складаецца з набору гафрыраваных пласцін, вырабленых з каразійнаўстойлівага матэрыялу, з каналамі, якія ўтвараюцца паміж двума суседнімі пласцінамі, для вадкасцяў, што ўдзельнічаюць у працэсе цеплаабмену. Пакет пласцін размешчаны паміж апорнай і націскай плітамі і замацаваны сцяжкамі. Кожная пласціна забяспечана пракладкай з тэрмаўстойлівай гумы, якая ўшчыльняе злучэнне і накіроўвае розныя патокі вадкасцяў у адпавед-

ныя каналы. Гафрыраваная паверхня пласцін забяспечвае высокую ступень турбулентнасці струменяў і жорсткасць канструкцыі цеплаабменніка.



Малюнак 5. Ачышчальныя будынкi прадпрыемства з падводамі злучэння пагрузнага цеплаабменніка з трубамі прамежкавага контуру

Для забяспечання цыркуляцыі цепланосбіта ў прамежкавым контуры сістэмы па значэннях расходу і патрэбнага напору выбрана помпа КМ50-32-125 з наступнымі параметрамі: прадукцыйнасць помпы - $12,5 \text{ м}^3/\text{г}$, напор - 20 м, магутнасць электрарухавіка - 2,2 кВт, частата - 3000 аб/хв. Патрэбны напор помпы вызначаўся на падставе гідраўлічнага разліку па значэнні расходу цепланосбіта, якое ў сваю чаргу задавалася па выніках цеплавога разліку.

Працягласць трасы трубаправодаў паміж цеплаабменнікамі 1 і 2 складае больш 200 м (мал. 6). Былі выбраны сталёвыя трубы $76 \times 3,5$ мм. У якасці цеплаізаляцыі для трубаправодаў выкарыстаны паўцыліндры з пенаполіэролу, якія выпускаюцца на камбінаце. Яны ўяўляюць сабою сучасны цеплаізаляцыйны матэрыял з замковым злучэннем. Паўцыліндры з поліэролу ў 3–7 раз лягчэй мінеральнай ваты, зручна мацуюцца. У адрозненне ад уцяпляльнікаў на аснове кудзелістых матэрыялаў яны негідраскапічны, маюць павышаную механічную трываласць на разрыў, не злежваюцца, не правісаюць з часам, маюць гладкую паверхню і стабільныя правільныя геаметрычныя памеры і форму. Сярэдні гадзінны расход хімічна ачышчальнай вады ў кацельні з сярэдняй тэмпературай $10 \text{ }^\circ\text{C}$ скла-

дае $16 \text{ м}^3/\text{гадзiну}$. Пры нагрэве яе ў пласціністым цеплаабменніку да 25°C і трохзменнай кругласутачнай працай кацельні колькасць з'эканомленай энергіі за кошт выкарыстання цяпла ад сцёкаў кандэнсату складае 8673 ГДж або 362,3 т. у. п. (2070 Гкал). Кошт матэрыялаў для ўкаранення мерапрыемства склаў 69 млн. руб. Сабekoшт 1 Гкал цеплавой энергіі на 1.10.07 г. складае 62000 руб. Гадавы расход электраэнергіі, якая спажываецца помпай - каля 60000 кВт·гадзiну, або 16,8 млн. руб. Чаканая гадавая эканомія з улікам расходу электраэнергіі на эксплуатацыю помпы складае 111,5 млн. руб. Тэрмін акупляльнасці праекту - 6 месяцаў.



Малюнак 6. Траса трубаправодаў прамежкавага контуру паміж цеплаабменнікамі сістэмы

Эканамічныя разлікі і атрыманыя эксплуатацыйныя характарыстыкі сістэмы па ўтылізацыі цяпла сцёкаў ачышчальнага будынкаў на ААТ "Мінскі камбінат сілікатных вырабаў" пацвярджаюць мэтазгоднасць укаранення прапанаваных тэхнічных рашэнняў па больш эфектыўнаму выкарыстанню ДЭР на прадпрыемствах будаўнічай індустрыі.

Літаратура

1. Соколовский Л. М. Экономия тепла при производстве силикатных изделий // Строительство и недвижимость. – 2006. – №9. – С. 5-6.
2. Хавкин Л. М. Технология силикатного кирпича. – М.: Стройиздат, 1982. – 384 с.

ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОГИПСА НА АНГИДРИТОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ И СУЛЬФОАЛЮМИНАТНУЮ ДОБАВКУ К ЦЕМЕНТУ

The offered cement surpasses in the properties known gypsum-anhydrite binding materials and has a number of advantages than portland cement in some areas of its application. Binding materials are characterized by high rate of strength development in early terms of hardening. The complex of physical and chemical researches has allowed to establish the formation of hydraulicity phase twocalcium ferrite at heat treatment initial raw batch. The twocalcium ferrite is exposed to hydrolysis and calcium oxide formed is activator of process of hardening of anhydrite cement. The received sulphoaluminate addition intensifies the process of clinker minerals hydration that enables early development of products of hydration crystallization and hardening of binding system that provides high rate of strength development of cement stone. Physical and chemical bases of regulation of hydration and crystallization processes of cement with the help of sulphoaluminate addition can form the basis for technology working out early-strength portland cement.

Введение. Непрерывно возрастающая потребность в вяжущих веществах различной природы и заполнителях для бетонов и растворов требует комплексного и более полного использования резервов минерального сырья, к которым относятся отходы промышленности. Одним из таких отходов является фосфогипс – многотоннажный отход производства экстракционной фосфорной кислоты. Известные в настоящее время технологии переработки фосфогипса на вяжущие материалы (α - и β -полугидраты) не обеспечивают эффективного решения проблемы его утилизации. Они громоздки, требуют предварительной подготовки фосфогипса, а именно отмывки от кислых примесей или их предварительной нейтрализации. Эти вяжущие имеют низкую водостойкость и невысокие прочностные характеристики, что существенно ограничивает области их применения. В последнее десятилетие широко стали использоваться различные виды сухих строительных смесей на различных видах вяжущих веществ. К числу перспективных сухих смесей, предназначенных для покрытий полов общественных и промышленных зданий, относятся самовыравнивающие мелкозернистые бетоны на ангидритовых цементах, сырьем для производства которых может служить фосфогипс.

Кроме использования фосфогипса в производстве гипсовых вяжущих, одним из направлений его утилизации может служить применение в цементной промышленности. Здесь он может использоваться в качестве минерализатора – добавки к сырьевой смеси и как регулятор скорости схватывания – вместо природного гипса. Особого внимания заслуживает использование специально синтезированных добавок, оказывающих влияние на процессы гидратации клинкерных минералов и процессы кристаллизации продуктов гидратации цементов. Среди широкого многообразия добавок, применяемых для интенсификации твердения цемента, активаторы сульфоалюминатного типа представляются наиболее перспективными [1–3].

Целью данной работы является получение ангидритового вяжущего на основе фосфо-

гипса, железосодержащих отходов и природного карбонатного компонента, обладающего высоким темпом набора прочности, за счет целенаправленного синтеза двухкальциевого феррита при термообработке исходной сырьевой шихты, который является не только «носителем» прочности, но и будет выполнять роль активатора в процессе твердения за счет гидролиза данного соединения, идущего с выделением оксида кальция. Вторым продуктом, получаемым с использованием фосфогипса, является сульфоалюминатная добавка к цементу. Добавка интенсифицирует процесс гидратации клинкерных минералов, что способствует раннему развитию процессов кристаллизации продуктов гидратации и твердению вяжущей системы, обеспечивая в итоге высокий темп набора прочности цементным камнем.

Основная часть. Получение ангидритовых цементов осуществлялось с использованием фосфогипса ОАО «Гомельский химический завод», железосодержащих отходов Белорусского металлургического завода и местных карбонатных пород.

Предлагаемая технология ангидритового цемента проста и включает следующие стадии: приготовление сырьевого шлама на основе фосфогипса и добавок, его обжиг при 800–1000°C, помол клинкера, хранение и отгрузку ангидритового вяжущего.

Приготовление сырьевого шлама для производства ангидритового цемента производили по мокрому способу в лабораторной мешалке с целью максимально имитировать заводские условия по приготовлению сырьевых шламов. Изучение реологических свойств сырьевых смесей преследовало собой цель установить минимальную влажность водных суспензий на основе исходной сырьевой шихты при достаточной их текучести, необходимой для транспортировки по шламопроводам. Растекаемость сырьевых шламов изучалась с помощью прибора МХТИ-ТН2 (табл. 1).

Результаты по определению подвижности сырьевых шламов

Состав сырьевого шлама (в пересчете на сухое вещество), мас. %	Растекаемость сырьевого шлама (мм) при влажности, %						
	36	38	40	42	44	46	48
95 фосфогипса + 5 железосодержащих отходов	38	40	42	42	43	46	51
90 фосфогипса + 10 железосодержащих отходов	50	56	60	67	68	75	79
85 фосфогипса + 15 железосодержащих отходов	62	70	76	80	86	88	90
80 фосфогипса + 20 железосодержащих отходов	55	60	65	72	75	82	83
100 фосфогипса	38	40	42	44	46	50	58

Введение в сырьевую смесь 10 и более процентов железосодержащих отходов приводит к увеличению подвижности водных суспензий. Составы, содержащие 10, 15, 20 мас. % железосодержащих отходов, удовлетворяют требованиям по текучести, предъявляемым к сырьевым шламам для заводов, работающих по мокрому способу производства уже при влажности таковых, равной 36%.

Следующий этап исследований заключался в получении ангидритового вяжущего с использованием фосфогипса и железосодержащих отходов.

Приготовление сырьевой смеси осуществлялось способом, описанным выше. После приготовления сырьевого шлама, его выпаривали до влажности 10–12% и из полученной массы готовили гранулы диаметром 10–15 мм, которые обжигали в интервале температур 800–1000°C. Время обжига (выдержка при максимальной температуре) составляла 20 мин. Выбор времени обжига основан на заводских данных, т. е. время пребывания материала в зоне максимальных температур в коротких вращающихся печах приблизительно составляет указанную продолжительность.

Основные характеристики ангидритового цемента представлены в табл. 2. Показатели свидетельствуют о том, что ангидритовый цемент существенно отличается по своим свойствам от строительного гипса, для которого характерны водопотребность на уровне 60%, коэффициент размягчения – менее 0,35, время твердения – не более 15 мин. Предлагаемый цемент по своим свойствам однозначно превосходит известные гипсоангидритовые вяжущие, имеет ряд преимуществ и перед портландцементом в некоторых областях его применения.

Это прежде всего высокая подвижность при относительно малом обводнении. Получение на основе портландцемента высокоподвижных растворов, способных растекаться, образуя самонивелирующуюся поверхность, например при изготовлении полов, подготовке под линолеум или паркет, сопряжено со значительными трудностями. Вяжущее характеризуется высоким темпом набора прочности в ранние сроки. Обводнение не может быть более 60%, так как далее наступает расслоение воды и теста, причем тесто еще недостаточно подвижно, для дальнейшего увеличения его подвижности необходимо применять суперпластификаторы.

Таблица 2

Основные характеристики ангидритового цемента

Наименование свойств	Значение показателей
Водопотребность, %	20–25
Сроки схватывания, мин:	
– начало	30–45
– конец	80–180
Предел прочности при сжатии, МПа:	
– через 3 сут твердения	23–30
– через 28 сут твердения	30–38
Коэффициент размягчения	0,8–0,9
Плотность, кг/м ³	1800–2000
Полная растекаемость с созданием самонивелирующейся поверхности, %	36–38

Ангидритовый цемент образует высокоподвижное тесто уже при содержании 38% воды. Это обусловлено кристалличностью его структуры, тогда как растворы портландцемента представляют собой аморфную силикатную систему, образующую структурированные водные гели. Тесто ангидритового вяжущего при обводнении на уровне 38% полностью растекается, создавая самонивелирующуюся поверхность. Добавки пластификаторов не требуется. Высыхание водной фазы составляет менее 2%, вяжущее является быстротвердеющим, причем высокая прочность, как уже говорилось, набирается в ранние сроки твердения.

Проведенный комплекс физико-химических исследований позволил установить образование при синтезе гидравлически активной фазы двухкальциевого феррита. Из литературы известно [4–5], что вместе с присоединением воды двухкальциевым ферритом, процесс его гидратации сопровождается гидролитическим разложением. При этом гидролиз данного соединения идет с выделением СаО. Таким образом, ускорение гидратационных и кристаллизационных процессов при твердении ангидритового цемента, заключается в целенаправленном синтезе двухкальциевого феррита при термообработке исходной сырьевой шихты, который является не только носителем прочности, но и выполняет роль активатора в процессе твердения за счет гидролиза данного соединения, идущего с выделением оксида кальция.

Введение в состав сырьевой шихты определенного количества карбонатных пород (мела) интенсифицирует темп набора прочности твердеющей системы и обеспечивает получение составов вяжущих композиций, пригодных для создания рецептур сухих смесей различного назначения.

Вторым продуктом, получаемым с использованием фосфогипса, является сульфоалюми-

натная добавка (САД), где основными компонентами выступают фосфогипс и глины, химический состав которых находится в следующих пределах, мас. %: SiO₂ – 44–68; Al₂O₃ – 9–17; Fe₂O₃ – 5–8; RO – 2,5–14; R₂O – 2–5.

Получение сульфоалюминатной добавки осуществлялось при температуре обжига 850–900°C в течение 20–30 мин. Содержание фосфогипса в сырьевой смеси составило 70%. Комплексом инструментальных методов исследования установлено, что в результате твердофазового взаимодействия компонентов добавки она представляет собой гетерогенную смесь новообразований: метасиликат, сульфосиликат, сульфоалюминат кальция. Вещественный состав продуктов обжига помимо новообразований включает β-кварц и несвязанный ангидрит. Присутствие в составе САД 3(CaO · Al₂O₃) · CaSO₄ и 2(CaO · SiO₂) · CaSO₄ предопределяет возможность ее использования для получения быстротвердеющих цементов (БТЦ).

Исследования проводились на клинкере ОАО «Красносельскстройматериалы». Количество сульфоалюминатной добавки, вводимое в портландцементный клинкер, составляло 10 мас. %. Для сопоставления служебных свойств было приготовлено вяжущее, содержащее 97 мас. % клинкера и 3 мас. % природного гипсового камня. Независимо от продолжительности гидратации образцов цемента с САД, количество Са(ОН)₂, выделяющегося в результате гидролиза С₃S, значительно ниже, чем у контрольного цемента, о чем свидетельствует меньшая интенсивность пиков, характерных для Са(ОН)₂ (d/n = 4,91; 2,63; 1,93 · 10⁻¹⁰ м) и эндоэффекта на кривой ДТА при 520°C. Однако это не следует связывать с замедлением процесса гидратации, так как САД активно связывает до 35% выделяющегося портландита (табл. 3).

Таблица 3

Количество Са(ОН)₂ в цементных пастах и степень гидратации цемента

Состав исследуемого цемента, мас. %			Продолжительность гидратации образцов исследуемого цемента, сут	Количество Са(ОН) ₂ , образующегося в процессе твердения исследуемого цемента, мас. %	Количество связанного Са(ОН) ₂ , в зависимости от продолжительности твердения исследуемого цемента, мас. %	Степень гидратации исследуемого цемента
Портландцементный клинкер	Природный гипсовый камень	Сульфоалюминатная добавка				
97	3	–	1	3,08	–	0,39
			3	4,11	–	0,46
			28	5,13	–	0,62
90	–	10	1	1,85	33,2	0,47
			3	3,28	11,3	0,64
			28	4,11	10,9	0,67

Подтверждению этого может служить активное поглощение добавкой извести из насыщенного известкового раствора, которая составляет 90–99 мг·г⁻¹. Степень гидратации цемента с САД в 1,2–1,4 раза выше, чем у контрольного цемента.

Физико-химические исследования продуктов гидратации, проводимые с использованием рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, показали следующее: в образцах цемента с сульфоалюминатной добавкой образуется высокосульфатная форма гидросульфоалюмината кальция (эттрингит) $-3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ($d/n = 9,7; 5,6 \cdot 10^{-10}$ м), которому соответствует эндоэффект при 160°C, являющийся кооперативным эффектом дегидратации эттрингита и гидросиликатов кальция. Причем увеличение интенсивности вышеуказанного эндотермического эффекта по сравнению с аналогичным при 170°C контрольного цемента указывает на различные соотношения образовавшихся гидратов. Количество образующегося эттрингита практически постоянно во времени и находится в пределах 4–5 мас. %. Эта величина ГСАК является оптимальной для быстрого набора прочности цементным камнем. Этот вывод согласуется с выводами, сделанными Ф. Тейлором, и является основной составляющей для быстрого набора прочности цементным камнем [4].

Расчет энергии активации процесса дегидратации эттрингита и гидросиликатов кальция

проводили по начальной ветви кооперативного эффекта в интервале температур 70–120°C на участке, отвечающем степени превращения $\alpha < 0,5$. Экспериментально полученные величины энергии активации представлены в табл. 4.

Анализ данных табл. 5 показывает, что энергия активации в обоих случаях указывает на высокую скорость процесса дегидратации эттрингита и гидросиликатов кальция (меньше 40 кДж·моль⁻¹). Причем более низкое значение энергии активации для состава цемента с САД свидетельствует о более слабой связи молекул воды в продуктах гидратации данного состава, что характерно для эттрингита, а не для гидросиликатов кальция. Поэтому соотношение между количеством эттрингита и гидросиликатами кальция различно с преобладанием в составе цемента с САД эттрингита, который способствует армированию начальной структуры цементного камня и обеспечивает твердеющей системе повышение прочности, что подтверждают результаты физико-механических испытаний цементов с САД (табл. 5).

Таким образом, повышение прочности цемента в ранние сроки твердения (1–3 сут) на 50–100% обусловлено формированием оптимального количества (4–5 мас. %) эттрингита. Конверсия алюминатных составляющих цементного клинкера в ранние сроки в гидросульфоалюминат кальция обуславливает будущую высокую устойчивость цемента в сульфатсодержащих средах.

Таблица 4

Изменение энергии активации процесса дегидратации эттрингита и гидросиликатов кальция от состава и продолжительности твердения цемента

Состав исследуемого цемента, мас. %			Энергия активации, кДж·моль ⁻¹ , в зависимости от продолжительности твердения образцов, сут		
Портландцементный клинкер	Природный гипсовый камень	Сульфоалюминатная добавка	1	3	28
97	3	–	15,29	21,65	24,94
90	–	10	13,58	15,73	17,03

Таблица 5

Результаты физико-механических испытаний и свойства цементов с сульфоалюминатной добавкой

Свойства цементов	Состав исследуемых цементов, мас. %		
	Клинкер – 97, гипс – 3	Клинкер – 90, САД – 10	Клинкер – 85, САД – 15
Нормальная плотность, мас. %	26,00	23,00	23,50
Начало схватывания, ч–мин	4–40	3–45	3–05
Конец схватывания, ч–мин	6–00	5–20	4–15
Тонкость помола по величине остатка на сите с сеткой № 008, %	9,0	9,0	7,0

Свойства цемента	Состав исследуемых цементов, мас. %		
	Клинкер – 97, гипс – 3	Клинкер – 90, САД – 10	Клинкер – 85, САД – 15
Предел прочности при изгибе образцов цементного камня, МПа, в возрасте:			
1 сут	1,6	2,9	9,8
3 сут	3,6	4,8	26,5
28 сут	5,9	6,0	49,2
Предел прочности при сжатии образцов цементного камня, МПа, в возрасте:			
1 сут	5,2	12,1	9,8
3 сут	17,8	30,9	26,5
28 сут	47,3	50,7	49,2

Заключение. В результате проведенного эксперимента были получены ангидритовый цемент и сульфоалюминатная добавка.

Ряд составов ангидритового цемента могут быть рекомендованы для разработки рецептур сухих строительных смесей шпаклевочного и штукатурного назначения. Штукатурка на основе ангидритового цемента является декоративной, хорошо окрашивается пигментами как минеральными, так и органического происхождения. К достоинствам предлагаемой технологии следует отнести следующее:

- обширный рынок сбыта ангидритового цемента, что обусловлено отсутствием в Республике Беларусь достаточного количества гипсовых вяжущих;

- использование в качестве основного сырья (до 90%) практически «бесплатного» фосфогипса, а в качестве добавок – других отходов промышленности и дешевого минерального сырья, что вместе с низкой температурой обжига ангидритового цемента при примерно одинаковой отпускной цене на качественные гипсовые вяжущие и портландцемент делает его производство высокорентабельным;

- возможность внедрения технологии на простаивающем производстве ОАО «Керамзит», оснащенного всеми необходимыми коммуникациями и готовыми производственными мощностями.

Полученная сульфоалюминатная добавка интенсифицирует процесс гидратации клин-

керных минералов, что способствует раннему развитию процессов кристаллизации продуктов гидратации и твердению вяжущей системы, что в итоге обеспечивает высокий темп набора прочности цементным камнем. Физико-химические основы регулирования гидратационных и кристаллизационных процессов цемента с помощью САД могут служить основанием для разработки технологии быстротвердеющего цемента.

Литература

1. Атакузиев, Т. А. Физико-химическое исследование сульфатсодержащих цементов и разработка низкотемпературной технологии их получения / Т. А. Атакузиев. – Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1983. – 127 с.
2. Исследование высокопрочного портландцемента с добавкой сульфоалюминатного продукта (САСП) / И. В. Пономарев [и др.] // Труды ВНИИ цементной промышленности. – М., 1982. – № 61. – С. 72–89.
3. Влияние добавок сульфоалюмината кальция и гипса на твердение портландцемента. / Т. А. Шишкина [и др.]; Ташкент, 1990. – 6 с. – Деп. в УзНИИТИ, № 1293 // Узбек. хим. журн. – 1990. – С. 6.
4. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор; пер. с англ. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
5. Горшков, В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – М.: Высш. шк., 1981. – 335 с.

М. В. Новик, аспирант; А. А. Мечай, доцент; А. А. Сакович, доцент

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО ВОДОСТОЙКОГО ЭСТРИХ-ГИПСА ДЛЯ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Increasing of hardness and water-resistance of high-burning gypsum binding materials on the basis of phosphogypsum using additions, which enhance solubility of anhydrite and form insoluble compounds, which protecting dihydrate sulphate calcium from solution was the aim of the work. Phosphogypsum, chalk and different additions such as silica gel, aluminium sulphate, sodium fluoride are used in the capacity of raw materials. The hardness of binding materials with additions-activators is higher than the hardness of control binding materials in 2–4 times in the age of 28 days. The analysis of products of hydration of high-burning gypsum binding materials allowed to establish significant increasing of grade of anhydrite hydration in the presence of activators of hardening. The formation of insoluble compounds of calcium hydroxide interaction with activators enables forming of firm water-resistant structure.

Введение. В настоящее время в отвалах ОАО «Гомельский химический завод» накопилось свыше 17 млн. т фосфогипса (отход производства экстракционной фосфорной кислоты), который представляет опасность для экологии Гомельского региона.

К наиболее перспективным направлениям утилизации фосфогипса относится использование его в производстве гипсовых вяжущих материалов, в частности в производстве высокообжигового гипсового вяжущего (ВГВ). Производство такого типа вяжущего в настоящее время в странах СНГ отсутствует, в том числе и по причине острого дефицита природного гипсового сырья, что связано с недостаточным количеством доступных месторождений. В то же время потребность в высокообжиговом гипсовом вяжущем в последние годы существенно возросла в связи с развитием производства сухих строительных смесей. Годовая потребность белорусского строительного комплекса в эстрих-гипсе составляет около 50 тыс. т, а покрывается она в основном за счет использования цемента и строительного (или высокопрочного) гипса, которые обладают недостаточными теплоизолирующими свойствами и низкой водостойкостью соответственно.

Анализ литературы позволяет выделить два направления в этой области. Первое направление характеризуется получением ангидритовых вяжущих и эстрих-гипса путем совместного помола обожженного фосфогипса и различных добавок, интенсифицирующих твердение, например ангидритовой породы, обожженного глиногипса, доменного шлака, гипсового камня, каустического доломита, сульфатов щелочных металлов, извести и т. д. [1, 2]. Для второго направления характерным является совместный обжиг фосфогипса с другими компонентами (фтор-, кальций-, натрийсодержащие добавки) [3–5]. Известные в настоящее время технологии переработки фосфогипса на вяжущие материалы (α - и β -полугидраты) не обеспечивают эффективного решения проблемы его утилизации.

Они громоздки, требуют предварительной подготовки фосфогипса, а именно отмычки от кислых примесей или их предварительной нейтрализации.

Основной проблемой при использовании высокообжиговых гипсовых вяжущих является интенсификация процесса гидратации нерастворимого ангидрита, которая протекает в технически реальные сроки только в том случае, если он измельчен до частиц размером 10 нм или если его активизацию обеспечивают добавки-интенсификаторы твердения, которые вводят при помоле или в воду затворения. Ускорение твердения ангидрита могут вызвать вещества, которые или повышают растворимость гидратирующейся твердой фазы, или способствуют образованию зародышей гидратной фазы [6]. Исходя из вышеизложенного, целью данной работы являлось повышение прочности и водостойкости продуктов твердения высокообжиговых гипсовых вяжущих на основе фосфогипса за счет использования добавок, которые ускоряют процесс гидратации ангидрита вследствие увеличения его растворимости. Кроме того, предполагалось, что при взаимодействии добавок-интенсификаторов с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуются нерастворимые соединения, способствующие формированию плотной водостойкой структуры.

Основная часть. На кафедре химической технологии вяжущих материалов проведены исследования по получению высокообжиговых гипсовых вяжущих с использованием в качестве сырьевых материалов фосфогипса ОАО «Гомельский химический завод», карбонатных пород (мела) и различных добавок-интенсификаторов твердения вяжущего.

В качестве добавок использовались содовый плав (отход производства капролактама), кремнегель (отход производства фторида алюминия), технические сульфат алюминия и фторид натрия.

Химический состав сырьевых материалов представлен в табл. 1.

Химический состав сырьевых материалов

Сырье	Содержание оксидов, мас. %										
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	F _{общ}	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	п.п.п
Фосфогипс	0,8	0,4	0,07	33,32	1,20	41,60	0,33	0,28	1,50	0,0	20,94
Мел	3,83	0,2	0,0	52,84	0,35	0,23	0,6	0,0	0,0	0,45	40,1

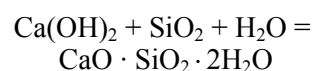
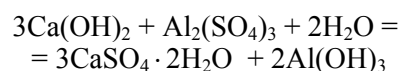
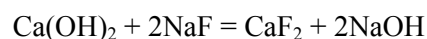
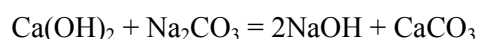
Фосфогипс – отход производства экстракционной фосфорной кислоты. По содержанию дигидрата сульфата кальция фосфогипс соответствует требованиям ГОСТа, предъявляемым к гипсовому сырью первого сорта. Насыпная плотность фосфогипса натуральной влажности колеблется в пределах 900–960 кг/м³, высушенного – 580–620 кг/м³. Удельная поверхность высушенного продукта составляет около 280 м²/кг. Основную массу сухого фосфогипса составляют частицы от 20 до 200 мкм. В отвальном фосфогипсе, который в течение длительного времени подвергался воздействию атмосферных осадков, кислые примеси практически не содержатся и его pH равен 6,8–7.

Мел является одним из представителей карбонатных пород. Это мягкая, рыхлая, легко распускающаяся в воде порода, состоящая в основном из мельчайших частиц кальцита. Карбонат кальция способствует нейтрализации кислотных фтор- и фосфорсодержащих соединений в составе фосфогипса и переводу их в нерастворимые и нелетучие вещества при приготовлении сырьевой смеси. При обжиге фосфогипса в смеси с мелом CaCO₃ подвергается декарбонизации, а образующийся CaO является активатором твердения ангидрита.

Основными компонентами содового плава являются Na₂CO₃ и NaOH, диапазон которых составляет 88,4 и 7,70% соответственно. Кремнегель состоит в основном из аморфного SiO₂ (80–92%) и содержит от 2 до 11% AlF₃.

Получение эстрих-гипса осуществлялось при температуре обжига 900–1100°C. Содержание мела в сырьевой смеси варьировалось в пределах 0–10%. Дозировка добавок в составе композиции изменялась от 0 до 5%. Водопотребность вяжущего составляла 22–24%. В качестве контрольного образца использовался обожженный фосфогипс без активаторов твердения. Предварительными исследованиями установлено, что с повышением температуры обжига прочность затворенных образцов эстрих-гипса увеличивается. Это объясняется тем, что обеспечивается более полное разложение карбонатного компонента с образованием CaO. Поэтому далее будут рассматриваться составы вяжущих, полученные обжигом сырьевой смеси при температуре 1100°C. Добавки-интенсификаторы вводились в состав вяжущего на стадии помола или затворения.

При затворении водой высокообжиговых гипсовых вяжущих происходит гидратация ангидрита и выделяющиеся кристаллы двухводного сульфата кальция формируют каркас структуры. Образующийся Ca(OH)₂ является активатором процесса гидратации ангидрита, а также взаимодействует с вводимыми добавками по следующим реакциям:



При взаимодействии Ca(OH)₂ с карбонатом натрия и фторидом натрия образуются нерастворимые соединения, которые способствуют уплотнению твердеющей системы, что приводит к росту прочности и водостойкости. Также образующийся NaOH увеличивает растворимость ангидрита, что ускоряет процесс его гидратации, способствуя набору прочности в ранние сроки твердения. Таким образом, продукты взаимодействия в данном случае выполняют, с одной стороны, коагулирующую функцию, а с другой – способствуют более интенсивной гидратации ангидрита.

В качестве активаторов твердения вяжущего широко используют и различные сульфаты, которые обеспечивают ускоренную кристаллизацию дигидрата сульфата кальция из раствора и способствуют образованию зародышей кристаллогидратной фазы CaSO₄ · 2H₂O. Образующийся в результате взаимодействия Ca(OH)₂ и Al₂(SO₄)₃ гелеобразный гидроксид алюминия в виде пленки покрывает кристаллы двухводного гипса, препятствуя их растворению. Низкоосновные гидросиликаты кальция, являющиеся продуктами взаимодействия Ca(OH)₂ с аморфным SiO₂, формируют прочный водостойкий каркас, что также способствует уплотнению твердеющей системы.

Физико-механические свойства оптимальных составов высокообжиговых гипсовых вяжущих с различными добавками-активаторами представлены в табл. 2.

Физико-механические свойства эстрих-гипса

Добавка	Содержание добавки, мас. %	Состав сырьевой смеси вяжущего, мас. %		Прочность на сжатие, МПа		Коэффициент водостойкости (K_B)
		Фосфогипс	Мел	В возрасте 3 сут	В возрасте 28 сут	
Содовый плав	2	95	5	19,5	27,0	0,5
Кремнегель	1	95	5	9,2	19,0	1,3
Сульфат алюминия	0,5	95	5	25,8	36,5	0,5
Фторид натрия	1	95	2,5	33	52,8	0,6
Фторид натрия	2	95	2,5	20,9	30,4	1
Сульфат алюминия Фторид натрия	0,5 1	95	5	28,3	37,4	0,8
Отсутствует	0	100	0	4,8	10,1	0,4

Оптимальное соотношение прочности и водостойкости показали составы вяжущих с добавкой фторида натрия при его дозировке от 0 до 2%. Добавка вводилась на стадии затворения вяжущего. Результаты определения прочности образцов на сжатие представлены на рис. 1–3.

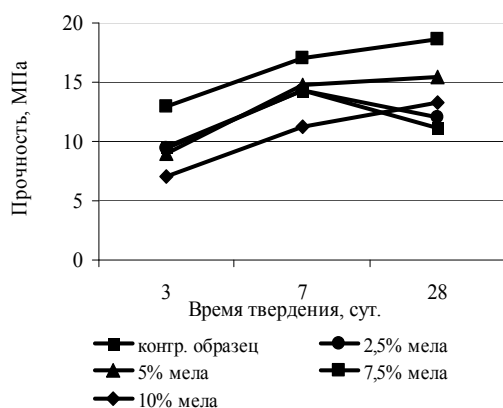


Рис. 1. Зависимость прочности образцов от времени твердения при дозировке NaF 0%

Как видно из представленной зависимости, прочность контрольных образцов в возрасте 28 сут составляет 10–11 МПа. Общий уровень прочности образцов, которые содержат в сырьевой смеси мел, выше и составляет 13–19 МПа. При обжиге фосфогипса в смеси с мелом карбонат кальция декарбонизируется и образующийся оксид кальция выполняет роль активатора гидратации ангидрита, что и приводит к незначительному росту прочности.

Наибольший уровень прочности показывают образцы с содержанием NaF 1%. Как видно из представленных зависимостей, ВГВ показывают максимальную прочность уже в 7-суточном воз-

расте. Прочность образцов с добавкой фторида натрия превышает прочность контрольных образцов в 2–4 раза.

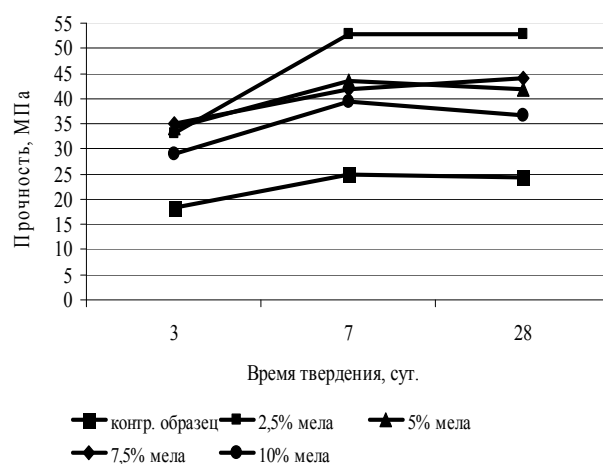


Рис. 2. Зависимость прочности образцов от времени твердения при дозировке NaF 1%

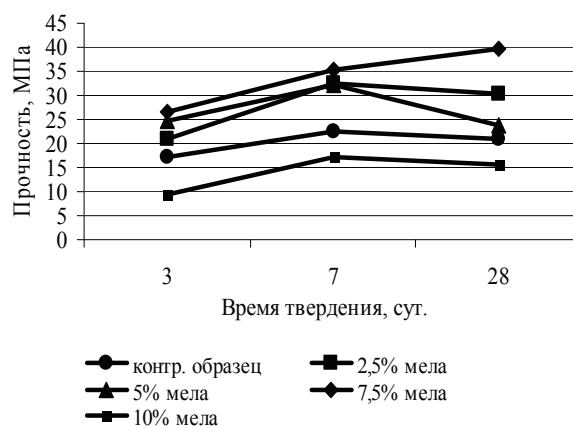


Рис. 3. Зависимость прочности образцов от времени твердения при дозировке NaF 2%

Одной из основных характеристик высокообжиговых гипсовых вяжущих является коэффициент водостойкости (K_B). Зависимость величины K_B от состава вяжущего представлена на рис. 4.

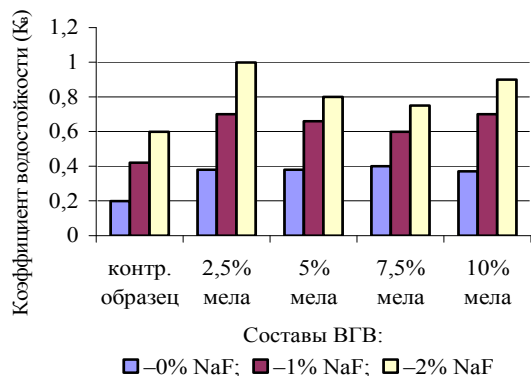


Рис. 4. Зависимость коэффициента водостойкости ВГВ от его состава

С увеличением дозировки в вяжущее NaF коэффициент водостойкости увеличивается, что связано с образованием нерастворимых соединений, которые уплотняют структуру и защищают кристаллы двуводного гипса от растворения. Составы ВГВ, не содержащие активатор твердения, имеют недостаточную величину K_B (0,3–0,36). Наибольший коэффициент водостойкости, который составляет 0,8–1, у образцов вяжущего при дозировке NaF 2%, однако общий уровень прочности является более низким. Это свидетельствует об избыточном образовании NaOH и CaF₂, которые по своей природе не являются вяжущими, что приводит к разупрочнению кристаллической твердеющей системы.

Для интерпретации полученных результатов были проведены рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы продуктов гидратации ВГВ. Рентгенограммы, представленные на рис. 5–6, позволили установить значительное увеличение степени гидратации ангидрита в присутствии активаторов твердения, а также проследить за образованием нерастворимых продуктов взаимодействия Ca(OH)₂ с активаторами, что способствует формированию плотной водостойкой структуры. Анализ рентгенограмм позволил обнаружить дифракционные максимумы, характерные для ангидрита ($d = 3,493; 2,327; 2,206; 1,749; 1,648 \text{ \AA}$), CaSO₄ · 2H₂O ($d = 4,27; 3,786; 3,059; 2,679; 2,08 \text{ \AA}$), Ca(OH)₂ и CaF₂ ($d = 1,937 \text{ \AA}$).

На рентгенограмме контрольного образца (рис. 5) видно, что интенсивность дифракционного максимума ангидрита наибольшая. Это свидетельствует о том, что степень его гидратации незначительна, подтверждением чему является низкая прочность образцов.

Как видно из рентгенограммы образца оптимального состава (рис. 6), гидратация ангид-

рита проходит более полно, что приводит к увеличению прочности в несколько раз. На рентгенограмме видно, что интенсивность дифракционных максимумов дигидрата сульфата кальция резко возросла, а интенсивность максимума, который соответствует ангидриту, уменьшилась в 2,5 раза. Данные РФА подтверждаются дифференциально-термическим анализом (рис. 7–8).

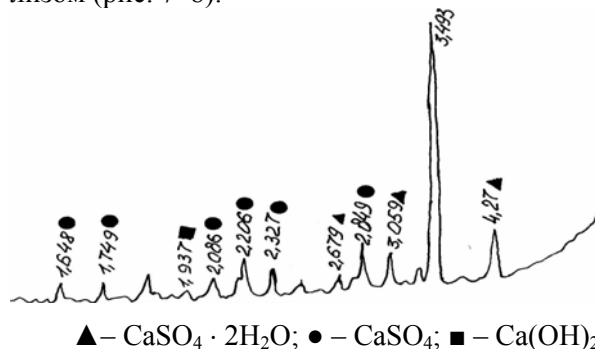


Рис. 5. Рентгенограмма продуктов гидратации контрольного образца

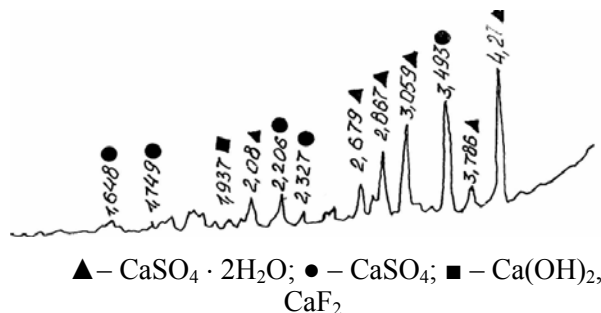


Рис. 6. Рентгенограмма продуктов гидратации образца, содержащего в сырьевой смеси 5% мела при дозировке NaF 1%

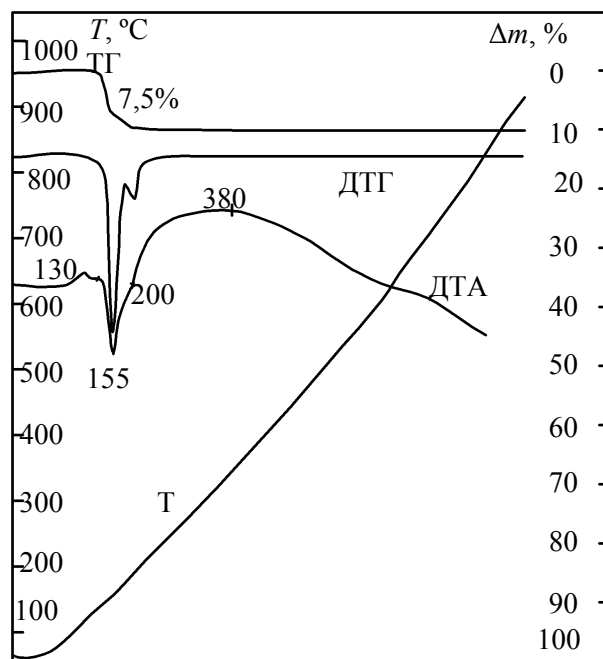


Рис. 7. Дериватограмма контрольного образца

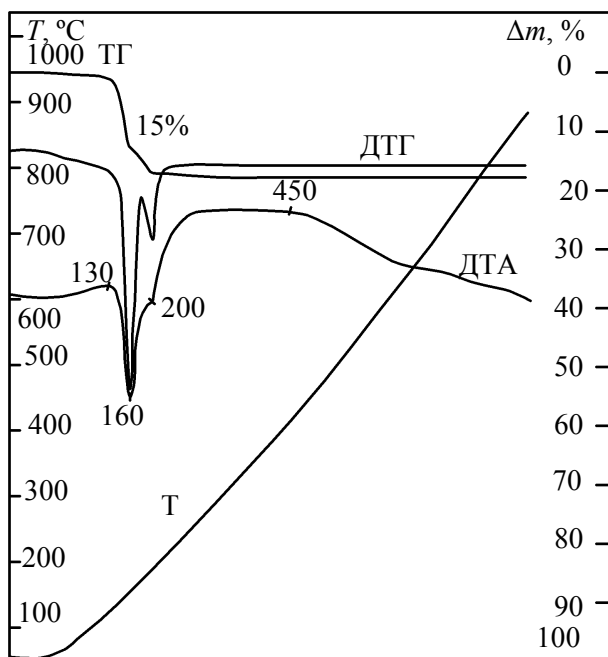


Рис. 8. Дериватограмма образца, содержащего в сырьевой смеси 5% мела при дозировке NaF 1%

Как видно из дериватограмм, потеря массы у образца, содержащего добавку-активатор, в интервале температур 130–200°C в 2 раза выше, чем у контрольного, что свидетельствует о повышенном содержании $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ за счет большей степени гидратации ангидрита.

Заключение. В результате целенаправленного воздействия на процесс формирования структуры гипсового камня за счет введения в вяжущее добавок, изменяющих состав продуктов гидратации и физико-механические свойства твердеющей системы, получены высокообжиговые гипсовые вяжущие повышенной прочности и достаточной водостойкости.

Проведенные рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы продуктов гидратации высокообжиговых гипсовых вяжущих позволили установить увеличение степени

гидратации ангидрита в присутствии активаторов. Образование нерастворимых соединений способствует уплотнению твердеющей системы, что приводит к росту прочности и формированию плотной водостойкой структуры.

Получены составы вяжущих со следующими физико-механическими характеристиками: прочность на сжатие в возрасте 3 сут – 19–33 МПа, в возрасте 28 сут – 27–52 МПа; K_b – 0,6–1; сроки схватывания: начало – 1–1,5 ч, конец – 5–6 ч.

Разработанные вяжущие по своим показателям удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сухим строительным смесям для устройства самонивелирующихся полов, и могут использоваться в их составе вместо дорогостоящего цемента или высокопрочного гипса.

Литература

1. Кузьменков, М. И. Вяжущие вещества и технология производства изделий на их основе / М. И. Кузьменков, Т. С. Куницкая. – Минск: БГТУ, 2003. – 238 с.
2. Габададзе, Т. Г. Высокопрочные ангидритовые вяжущие из различного сырья и отходов промышленности / Т. Г. Габададзе, И. Ш. Суладзе, Д. А. Гаситашвили // Строительные материалы. – 1985. – № 10. – С. 21–27.
3. Сычева, Л. И. Выпуск ангидритового вяжущего из фосфогипса / Л. И. Сычева, М. В. Ануфриев // Цемент. – 1993. – № 5–6. – С. 60–62.
4. Ферронская, А. В. Гипсовые вяжущие, материалы и изделия на их основе. Справочник / А. В. Ферронская. – М.: Высш. шк., 2002. – 345 с.
5. Самонивелирующиеся стяжки под полы на основе ангидритового вяжущего из фосфогипса / Ю. Я. Гранданс [и др.] // Строительные материалы. – 1989. – № 12. – С. 17.
6. Вопросы твердения ангидритовых вяжущих / Е. В. Сулимова [и др.] // Строительные материалы. – 1993. – № 7. – С. 25–26.

А. А. Андрижиевский, д-р техн. наук;

Л. В. Новаш, науч. сотрудник, Э. А. Михальчева, науч. сотрудник

(Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси)

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К МОДЕРНИЗАЦИИ СИСТЕМ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ

The complex approach to an estimation of measures on modernization of systems heat supplying is considered. The analysis of efficiency of the offered measures on two test objects is executed. It is shown, that efficiency of measures, and accordingly and terms pay-back differ considerably. The maximal effect of economy of a thermal energy is reached at complex introduction of energy-saving measures.

Анализ проблемы. Основным препятствием для расширения внедрения энергосберегающих мероприятий являются значительные затраты на их реализацию. Однако рост стоимости традиционных энергоресурсов и необходимость решения экологических проблем оправдывают усилия, направленные на поиск усовершенствованных энергосберегающих технологий.

В жилищно-коммунальном хозяйстве страны важнейшей задачей является модернизация энергетического хозяйства давно эксплуатируемых объектов, потому что, как показывает практика, существующий перерасход энергии в них составляет 25% и более по сравнению с расчетным расходом [1]. Причинами повышенного расхода энергетических ресурсов в системах теплоснабжения может быть как неэффективность самих систем, так и техническое несовершенство потребителей тепловой энергии [2, 3]:

- работа котельных с низким коэффициентом полезного действия;
- большие тепловые потери трубопроводами с изношенной теплоизоляцией;
- неотрегулированность систем отопления;
- пониженные теплозащитные свойства наружных ограждающих конструкций – стен, заполнений световых проемов, совмещенных покрытий зданий;
- перерасход теплоты, расходуемой на нагрев наружного воздуха, проникающего в помещения через неплотности в притворах оконных переплетов и балконных дверей и др.

В качестве возможных мероприятий по повышению энергетической эффективности (прямой и косвенной) модернизируемых систем теплоснабжения можно рассматривать:

- термореновацию ограждающих конструкций зданий;
- замену старых окон в деревянных раздельных переплетах на ПВХ окна;
- замену трубопроводов с изношенной минераловатной тепловой изоляцией на предварительно изолированные (ПИ) трубопроводы;
- замену действующих малоэффективных котлов на современные автоматизированные котлы, работающие на местном древесном топливе.

Методология оценки экономической эффективности энергосберегающего мероприятия (ЭМ)

с учетом косвенного влияния этого мероприятия на сопряженные технологии предполагает выявление и определение параметров ЭМ и области его приложения.

Анализ результатов исследования. В качестве тестовых объектов выбраны:

- оздоровительный комплекс «Радуга» профилакторного типа, расположенный в Гродненской области;
- площадка ОИЭЯИ-Сосны.

Хозяйство комплекса «Радуга» состоит из лечебного корпуса на 100 отдыхающих, столовой, спортивного корпуса (плавательный бассейн и спортивный зал), жилого дома для обслуживающего персонала (восемь квартир), хозяйственной постройки, котельной.

Теплоснабжение комплекса осуществляется от собственной котельной, оснащенной тремя водогрейными секционными котлами Минск-1 (каждый тепловой мощностью 268 кВт). Топливом для котлов служат покупаемые брикеты из каменного угля.

Для реконструкции комплекса предлагают следующие мероприятия.

Термореновация ограждающих конструкций зданий (рис. 1)

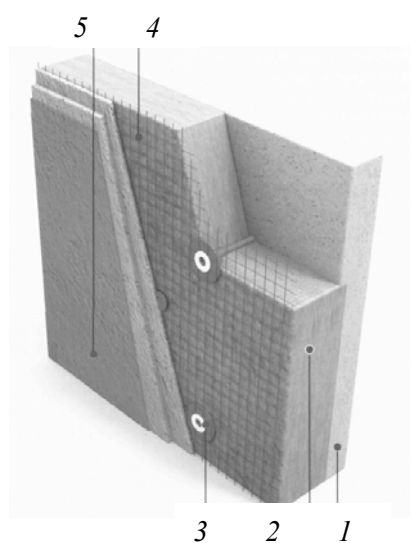


Рис. 1. Штукатурная система утепления фасадов «Термошуба»:

- 1 – изолируемая стена; 2 – минераловатная фасадная плита; 3 – крепежный элемент; 4 – армирующая сетка; 5 – защитный штукатурный слой

Характеристики системы утепления: долговечность системы – более 35 лет; возможность установки системы при температуре воздуха от -12 до $+30$ °С без потери качества; утепление зданий любой этажности без усиления фундамента, стен, отселения жильцов; снижение потерь тепла до 40%, увеличение звукоизоляции; сохранение изначального архитектурного облика здания; увеличение межремонтного срока службы здания до 20 лет; высокая паропроницаемость (наружные стены могут «дышать», обеспечивая внутри помещений оптимальный режим влажности); решение проблемы «мостиков холода» (перемычки, металлические балки, балконные плиты и плиты перекрытий).

Замена старых окон на стеклопакеты (рис. 2)



Рис. 2. Стеклопакет REHAU

Характеристики стеклопакетов: уменьшение потерь тепла на 40–60% и уровня шума в помещении на 25–50 дБ (уличный шум большого города принято оценивать в 60 дБ); два контура уплотнения задерживают пыль, воду, потоки воздуха и позволяют создавать в помещении климат без сквозняков; система микровентиляции предотвращает образование конденсата водяного пара на стеклах окон и стенах, обеспечивает постоянное поступление свежего воздуха.

Замена трубопроводов с минераловатной изоляцией на предварительно изолированные трубопроводы (рис. 3)

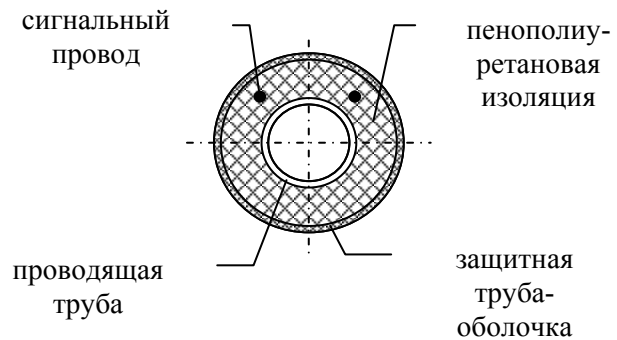


Рис. 3. Конструктивные элементы ПИ трубопроводов

Характеристики ПИ трубопроводов:

- снижение тепловых потерь с 30–40% (минеральная вата) до 2–4%;
- повышение долговечности изоляции в 2–3 раза (до 30 лет);
- снижение капитальных затрат в строительстве в 1,3 раза;
- снижение расходов на ремонт теплотрасс в 3 раза;
- снижение эксплуатационных расходов в 9 раз.

Замена действующих котлов на современные автоматизированные котлы

В настоящее время используются неавтоматизированные секционные водогрейные котлы «Минск-1» с низким коэффициентом полезного действия брутто – менее 0,7.

Для замены предполагается использовать КСДО-250 – комплекс, позволяющий сжигать отходы деревообработки (опилки, стружку, щепу и т. п.) (рис. 4).

На выходящем из котла трубопроводе установлены два датчика температуры воды: текущей и предельно допустимой (95 °С). Пульт управления обеспечивает поддержание заданной температуры воды на выходе из котла.

Предусмотрено два режима работы: интенсивный и поддерживающий.

Преимущества комплекса КСДО:

- использование дешевого местного топлива;
- решение проблемы вывоза отходов деревопереработки;
- снижение затрат на получение тепловой энергии;
- стабильность температуры теплоносителя за счет автоматического регулирования процесса сжигания;
- экологическая и пожарная безопасность;
- простота обслуживания.

Для расчета экономии тепловой энергии приняты следующие климатологические данные Гродненской области:

- расчетная температура наружного воздуха для проектирования отопления -22 °С;

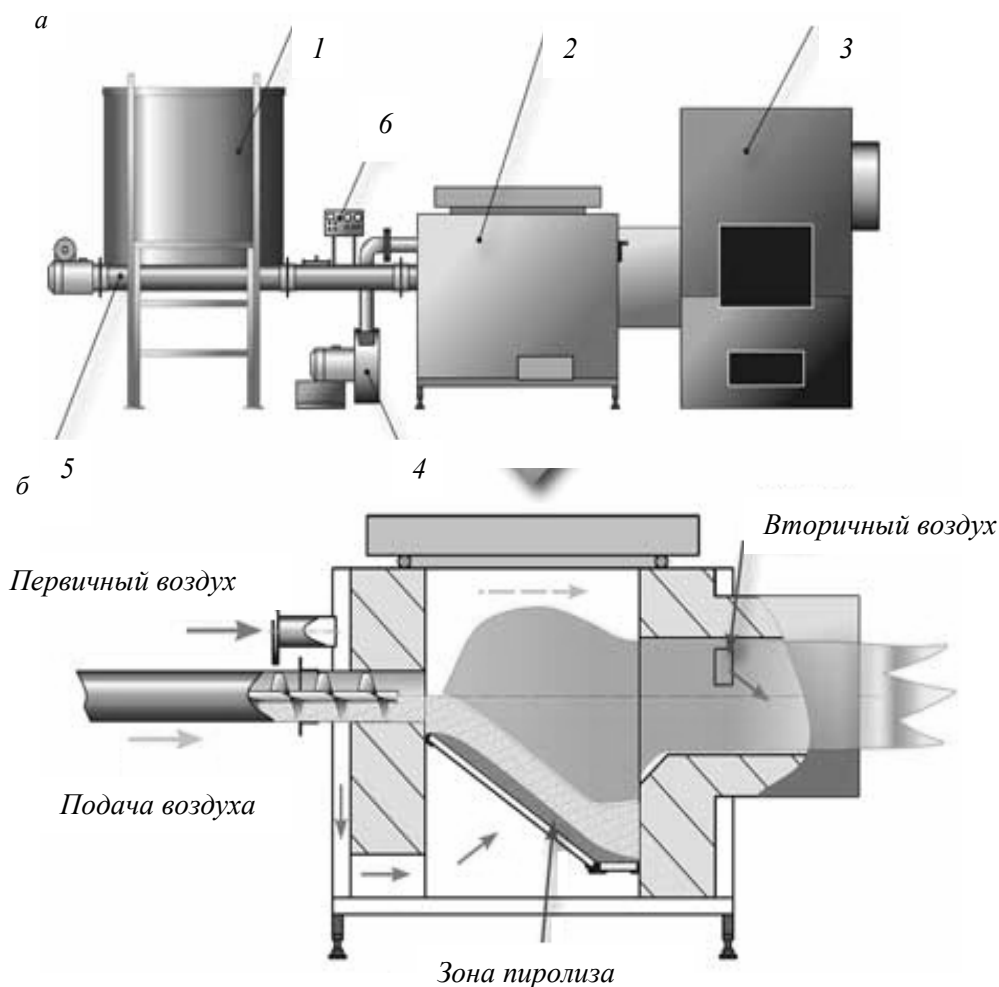


Рис. 4. Организация процесса термической переработки топлива в КСДО-250
(а – технологическая схема, б – газогенератор):

1 – бункер для топлива; 2 – газогенератор; 3 – котельный агрегат; 4 – дутьевой вентилятор;
5 – шнековый транспортер; 6 – пульт управления

– средняя температура наружного воздуха за отопительный период $-0,5^{\circ}\text{C}$;

– продолжительность отопительного периода 194 сут;

– средняя скорость ветра самого холодного месяца (января) 5,2 м/с;

– среднегодовая температура грунта на глубине прокладки теплопроводов (0,8 м) 4°C .

Расчетный срок окупаемости предложенных мероприятий представлен в табл. 1.

Вторым тестовым объектом является промплощадка ОИЭЯИ-Сосны, на которой были предложены следующие мероприятия по экономии тепловой энергии: установка регуляторов системы отопления в четырех корпусах; пофасадное регулирование системы отопления главного корпуса; замена труб теплотрассы на четырех участках.

Расчетный срок окупаемости предложенных мероприятий представлен в табл. 2.

Таблица 1

Расчетный срок окупаемости мероприятий комплекса «Радуга»

Мероприятие	Кап. затраты, дол. США	Аморт. отчисления, дол. США	Экономия, дол. США	Срок окупаемости, лет
Замена котлов	44 520	2 226	16 844	3,0
Ремонт теплосети	30 546	764	3227	12,4
Утепление стен	14 234	–	919	15,5
<i>Итого</i>	89 300	2 990	20990	5,0
Замена окон	67 476	–	1257	53,7
Все мероприятия	156 776	2 990	22247	8,1

Расчетный срок окупаемости мероприятий площадки ОИЭЯИ-Сосны

Мероприятие	Кап. затраты, млн. руб.	Экономия, млн. руб.	Срок окупаемости, лет
Установка регуляторов системы отопления	15,0	72,9	0,20
Пофасадное регулирование	7,0	13,4	0,52
<i>Итого</i>	23,0	86,3	0,27
Замена труб	123,2	8,0	15,4
Все мероприятия	146,2	94,3	1,55

Заключение. Расчетный анализ эффективности комплекса предложенных мероприятий по модернизации систем автономного теплоснабжения выбранных тестовых объектов позволяет сделать вывод, что данные мероприятия в целом являются энергетически и экономически целесообразными, но при этом имеют разные сроки окупаемости.

Наибольший экономический эффект достигается при замене оборудования котельной на более совершенное теплосиловое оборудование, установке регуляторов системы отопления и пофасадном регулировании.

При проведении капитальных ремонтов целесообразно проводить комплексную модернизацию, так как общий срок окупаемости всех

мероприятий обычно приемлем. При комплексном подходе достигается максимальный эффект экономии тепловой энергии.

Литература

1. Каталог материалов и услуг ООО «Сармат». – Минск: Транстэкс, 2004. – 25 с.
2. Проектирование и устройство тепловой изоляции наружных стен зданий методом «Термошуба»: СНиП 3.03.01–87. – Минск: Государственный комитет по энергосбережению и энергетическому надзору Республики Беларусь, 1999. – 60 с.
3. Самсонов, В. С. Экономика предприятий энергетического комплекса: учеб. пособие / В. С. Самсонов, М. А. Вяткин. – М.: Высш. шк., 2001. – 416 с.

А. А. Андрижиевский, д-р техн. наук;
А. Г. Трифонов, д-р техн. наук; А. Г. Лукашевич, канд. техн. наук (Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси)

АНАЛИЗ КРИТЕРИЯ ОПТИМАЛЬНОСТИ РАБОТЫ ПЛАСТИНЧАТЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ

In work the technical and economic criterion of efficiency of plate heat exchangers in the form of the sum of the resulted expenses, i.e. parameters of specific capital and operational expenses is investigated. Parameters of a variation of technical characteristics of plate heat exchangers with reference to its functional purpose are defined. Recommendations on optimization of constructive and regime parameters of plate heat exchangers are given.

Анализ проблемы. Стремление интенсифицировать процессы конвективного теплообмена и создать наиболее технологичные в изготовлении и экономичные теплообменные аппараты привело в последние годы к быстрому совершенствованию конструкций теплообменных аппаратов, изготовленных из листов: пластинчатых, пластинчато-ребристых и спиральных[1–4].

Наиболее прогрессивными в настоящее время являются пластинчатые и пластинчато-ребристые теплообменные аппараты (рис. 1).

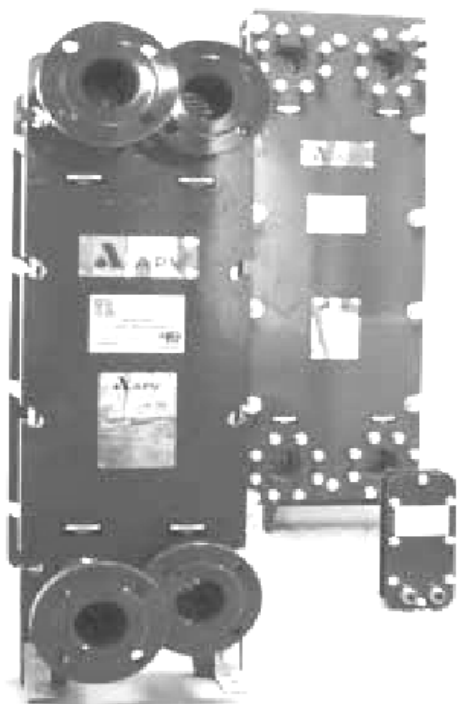


Рис.1. Общий вид пластинчатого теплообменника

Пластинчатые теплообменники представляют собой аппараты, поверхность теплообмена которых образована из тонких штампованных пластин с гофрированной поверхностью.

Рабочие среды в теплообменнике движутся в щелевых каналах между соседними пластинами. Каналы для греющего и нагреваемого теплоносителей чередуются между собой (рис. 2).

Обычно используются одноходовые пластинчатые теплообменники. Их отличительной особенностью является 100%-ный противоток двух сред.

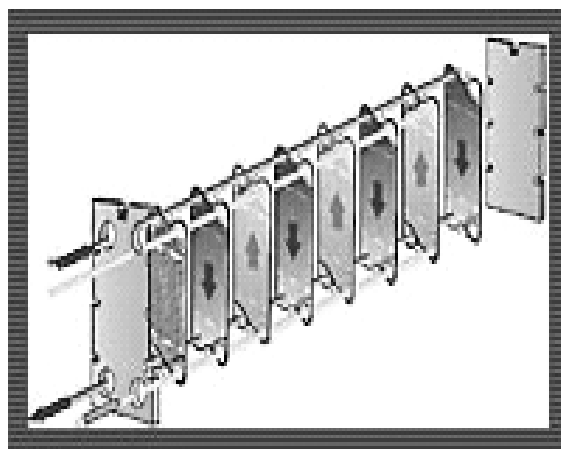


Рис. 2. Схема работы пластинчатого теплообменника

Узлы и детали пластинчатых теплообменников полностью унифицированы, а основные рабочие части изготавливают штамповкой и сваркой. Все это создает возможности экономичного массового изготовления таких аппаратов при минимальной металлоемкости.

Преимущества пластинчатых теплообменников перед секционными кожухотрубными заключаются в следующем:

- коэффициент теплопередачи в пластинчатых теплообменниках в 3–4 раза выше, благодаря специальному гофрированному профилю проточной части пластины, обеспечивающему высокую степень турбулизации потоков теплоносителей;
- площадь теплопередающей поверхности теплообменников в 3–4 раза меньше, вследствие этого пластинчатые теплообменники имеют малую металлоемкость, компактны, их можно установить в небольшом помещении;
- высокая ремонтпригодность: легко разбираются и быстро чистятся (при этом не требуется демонтаж подводящих трубопроводов);

- в пластинчатом теплообменнике можно легко и быстро заменить пластину или прокладку, а также увеличить поверхность теплообмена, если со временем возросла тепловая нагрузка;

- пластинчатые теплообменники набираются из отдельных пластин, поверхность нагрева которых, как правило, не превышает 1 м^2 . Это обстоятельство в сочетании с оптимально выбранным типом пластины позволяет точно, без лишнего запаса, выбрать теплопередающую поверхность теплообменника.

Критерии оптимальности работы пластинчатых теплообменников. Применение там, где это возможно пластинчатых теплообменников обеспечивает не только высокую эффективность теплообмена и экономичность, но и компактность, надежность, простоту обслуживания и переналадки.

Внедрение пластинчатых теплообменников требует улучшения методов подбора пластин при проектировании. Это связано с требованием повышения эффективности использования капитальных затрат, повышением эффективности работы технологической системы в целом.

Решение любой задачи оптимизации начинают с выявления цели оптимизации, то есть формулировки требований, предъявляемых к объекту оптимизации. От того насколько правильно выражены эти требования, может зависеть возможность решения задачи.

Для правильной постановки задачи оптимизации необходимо выполнение ряда условий: наличие объекта и цели оптимизации, выбор критерия. Системе не должно приписываться одновременно два и более критерия оптимизации, так как практически всегда экстремум одной функции не соответствует экстремуму другой.

В задачах оптимизации различают простые и сложные критерии.

Критерий оптимальности называется простым, если требуется определить экстремум целевой функции без задания условий на какие-либо другие величины. Такие критерии обычно используются при решении частных задач оптимизации (например, определение оптимального времени пребывания вещества в аппарате).

Критерий оптимальности называется сложным, если необходимо установить экстремум целевой функции при некоторых условиях, которые накладываются на ряд других величин (например, определение максимальной производительности при заданной себестоимости).

В общем, задача оптимизации сводится к нахождению экстремума целевой функции.

Обычно оптимизируемая величина связана с экономичностью работы рассматриваемого объекта.

При определении вида целевой функции оптимизации могут быть использованы различ-

ные критерии – технические, технологические, термодинамические, экономические и т. п.

Наиболее общей постановкой задачи является выражение критерия оптимальности в виде экономической оценки (производительность, себестоимость продукции, прибыль, рентабельность).

Однако в частных задачах оптимизации, когда объект является частью технологического процесса, не всегда удается или не всегда целесообразно выделять прямой экономический показатель, который бы полностью характеризовал эффективность работы рассматриваемого объекта. В таких случаях критерием оптимальности может служить технологическая характеристика, косвенно оценивающая экономичность работы агрегата (время контакта, выход продукта, степень превращения, температура). Но и в данном случае любой критерий оптимальности имеет экономическую природу.

Наиболее общим и полным представляется технико-экономический критерий эффективности в виде суммы приведенных затрат, т.е. показателей удельных капитальных и эксплуатационных затрат.

$$F_{ц} = \frac{S_{\text{кап}}}{T_{\text{н.о}}} + S_{э},$$

где $S_{\text{кап}}$ – капитальные затраты; $T_{\text{н.о}}$ – нормативный срок окупаемости капитальных затрат; $S_{э}$ – эксплуатационные затраты.

Капитальные вложения необходимы для подготовки и запуска проекта до начала эксплуатационной фазы. Они включают в себя стоимость основного и вспомогательного оборудования и его монтажа, стоимость сырья, основных и вспомогательных материалов, энергетических средств, заработной платы и т.д.

Входящие в капитальную составляющую приведенных затрат монтажные и пусконаладочные работы составляют 10–15% от стоимости оборудования.

Эксплуатационные затраты – издержки производства, которые состоят из следующих элементов:

а) стоимости расходуемых в процессе эксплуатации материалов и энергии;

б) амортизационных отчислений от капитальных затрат, служащих для погашения начальной стоимости оборудования за определенное число лет работы в связи с их естественным и техническим износом, на производство капитальных ремонтов;

в) прочих расходов (в частности, затрат на материалы для текущего ремонта).

Рассмотрим более подробно требования, которые должны предъявляться к критерию оптимальности. Критерий оптимальности должен выражаться количественно, быть единст-

венным, отражать наиболее существенные стороны процесса и желательно, чтобы критерий оптимальности имел ясный физический смысл и легко рассчитывался.

Рассчитываем капитальные затраты в долларах США по формуле

$$S_{\text{кап}} = 1,2 \cdot S_{kg} \cdot m,$$

где 1,2 – коэффициент, учитывающий монтажные и пусконаладочные работы; S_{kg} – стоимость одного килограмма металла.

Рассчитываем эксплуатационные затраты в долларах США по формуле

$$S_э = N_{\text{пр}} \cdot K_э \cdot \tau_{TA},$$

где $N_{\text{пр}}$ – суммарная мощность теплообменника на прокачку, Вт; $K_э$ – стоимость энергии на привод вспомогательного оборудования; τ_{TA} – число часов работы оборудования в году.

Результаты исследования. В данной работе рассматриваются три схемы включения пластинчатых теплообменников тепловых пунктов (одноходовая, двухходовая, трехходовая) с площадью поверхности теплообмена пластины 0,06 и 0,25 м² и для трех мощностей 116, 430, 1450 кВт (рис. 3).

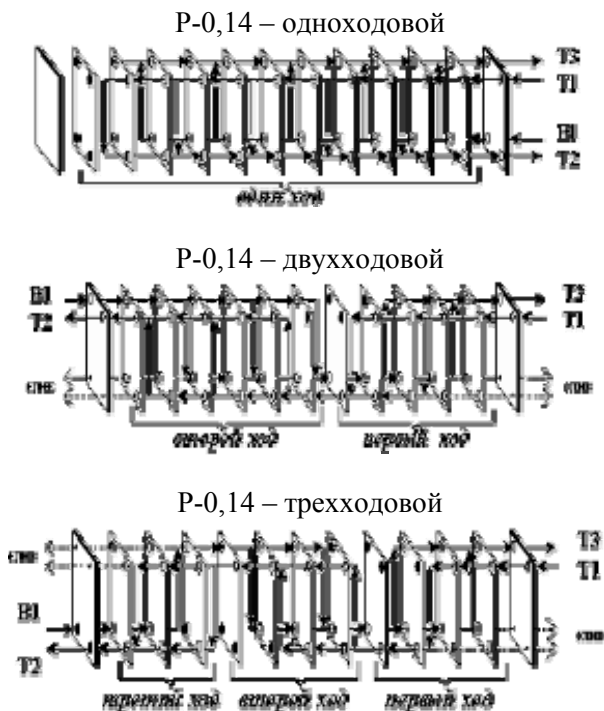


Рис. 3. Схемы включения пластинчатого теплообменника

Исходные показатели для оценки критерия экономической эффективности:

- нормативный срок окупаемости принят 15 лет;
- коэффициент монтажа принят 1,2;
- стоимость металла 20 дол. США/кг;

– цена отпущенной электроэнергии на сегодняшний день установлена в размере 0,07 дол. США/кВт·ч;

– число часов работы оборудования в году составит 8000 ч.

Исходные значения для оценки критерия экономической эффективности от эксплуатации оборудования рассчитываются программой «Термоблок», разработанной в Объединенном институте энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси.

По результатам данного исследования построены графические зависимости капитальных, эксплуатационных и приведенных затрат применительно к пластинчатым теплообменникам различного типа.

Анализ данных графических зависимостей позволяет сделать выводы относительно оптимальной конструкции и схемы включения пластинчатого теплообменника.

Так, с ростом количества ходов теплообменника увеличивается скорость теплоносителя в аппарате, возрастают коэффициенты теплоотдачи по холодной и горячей сторонам и, соответственно, суммарный коэффициент теплопередачи, следовательно, теплообменная поверхность, масса аппарата и капитальные затраты уменьшаются (рис. 4).

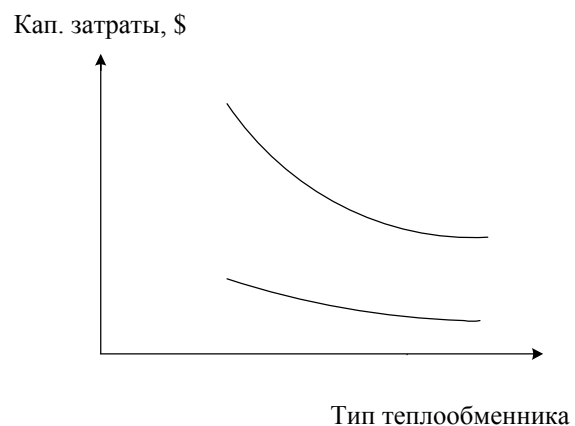


Рис. 4. Изменение капитальных затрат в зависимости от типа теплообменника

Одновременно возрастает перепад давления в аппарате, и следовательно, увеличиваются мощность на прокачку теплоносителя и эксплуатационные затраты (рис. 5).

Для выбора оптимальной конструкции теплообменников необходимо исходить из приведенных в виде суммы капитальных и эксплуатационных затрат. Сумма этих величин имеет минимальное значение на границе расчетной области.

Вместе с тем, асимптотический характер данной графической зависимости позволяет ограничить число ходов теплообменника и принять данную конструкцию в качестве оптимальной.

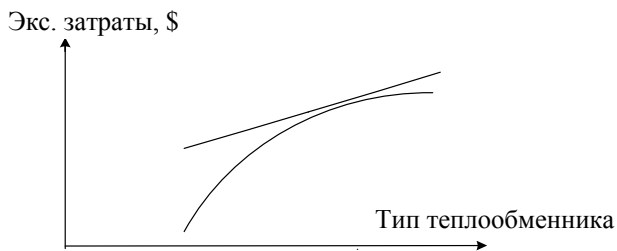


Рис. 5. Изменение эксплуатационных затрат в зависимости от типа теплообменника

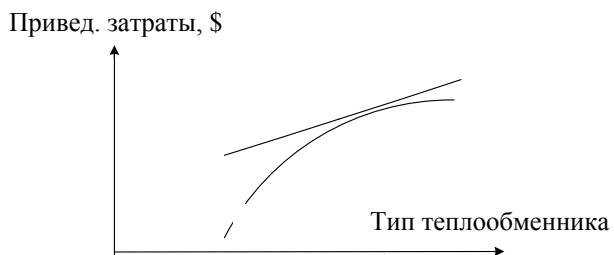


Рис. 6. Изменение приведенных затрат в зависимости от типа теплообменника

Для теплообменников большой мощности наиболее оптимальным является многоходовая конструкция с большей единичной поверхно-

стью, а для теплообменников меньшей мощности – с меньшей единичной поверхностью (рис. 6).

Заключение. Как показывает анализ, для теплообменников большой мощности наиболее оптимальной является многоходовая конструкция.

В этом случае, теплообменник имеет меньшую стоимость и занимает значительно меньшее пространство, что бывает очень важно в условиях теплового пункта жилого здания.

Литература

1. Барановский, Н. В. Пластинчатые и спиральные теплообменники / Н. В. Барановский, Л. М. Коваленко, А. Р. Ястребенецкий. – М.: Машиностроение, 1973. – 288 с.
2. Керн, Д. А. Развитые поверхности теплообмена / Д. А. Керн, А. Л. Краус. – М.: Энергия, 1977. – 464 с.
3. Дрейцер, Г. А. Компактные теплообменные аппараты / Г. А. Дрейцер. – М.: МАИ, 1986. – 74 с.
4. Коваленко, Л. М. Теплообменники с интенсификацией теплоотдачи / Л. М. Коваленко, А. Ф. Глушков. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 240 с.

А. А. Андрижиевский, д-р техн. наук;

А. Г. Трифонов, д-р техн. наук, А. Г. Лукашевич, канд. техн. наук

(Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси)

ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОМЕРНОГО КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ТРАНСПОРТНЫХ ВЫБРОСОВ В УЛИЧНЫХ КАНЬОНАХ

The results of application of multidimensional computer modeling for the analysis of distribution of spatial transport emissions in street canyons are resulted. It is considered the bottom layer of air mass responsible for emission and localization of atmospheric pollution. From the analysis of computing experiments follows, that the maximal concentration is achieved on a road, and then in process of removal from it the concentration is gradually reduced, coming nearer to background meaning. Thus in stagnant zones 3–4 multiple increases of concentration impurity of substances are marked.

Анализ проблемы. Рост урбанизации и расширение сети автотранспорта ставят проблему контроля воздушной среды городов, включая определение мест повышенной концентрации вредных примесей и структурно-архитектурных решений по снижению уровня концентраций. Существенной особенностью загрязнения воздушной среды городов, особенно крупных, являются выхлопные газы автотранспорта, которые в ряде столиц мира и стран СНГ, городах-курортах составляют 60–80% от общих выбросов. Известно, что автотранспорт выбрасывает в воздушную среду более 200 компонентов, среди которых угарный газ, углекислый газ, окислы азота и серы, альдегиды, свинец, кадмий и канцерогенная группа углеводородов – бензопирен и бензоантро-

цен (таблица). Автотранспортные выбросы концентрируются преимущественно в районе крупных магистральных путепроводов. Магистральные улицы в городах составляют примерно 20–30% общей протяженности всех улиц и проездов. На них сосредоточивается до 60–80% всего автомобильного движения, то есть магистрали в среднем загружены примерно в 10–15 раз больше, чем остальные улицы и проезды [1–3].

В настоящее время вклад автомобильного транспорта в загрязнение атмосферного воздуха мегаполисов очень велик: в Санкт-Петербурге в 1997 г. он равнялся 78%, а в Москве в последние годы – от 85 до 90%. Как следует из данных Московского центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, в последние годы средний уровень оставался довольно высоким.

Таблица

Основные для городских территорий виды примесных веществ

Загрязняющее вещество	Год				
	1995	1996	1997	1998	1999
Пыль	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Диоксид серы	0,001	0,003	0,002	0,003	0,002
Окись углерода	4	4	3	3	3
Диоксид азота	0,10	0,11	0,09	0,12	0,10
Окись азота	0,08	0,09	0,09	0,10	0,10
Фенол	0,002	0,002	0,004	0,002	0,002
Хлористый водород	0,05	0,05	0,09	0,08	0,07
Аммиак	0,04	0,05	0,04	0,12	0,06
Формальдегид	0,006	0,010	0,008	0,006	0,007
Бензол	0,19	0,22	0,07	0,05	0,04
Ксилол	0,10	0,12	0,06	0,05	0,04
Толуол	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Сероводород	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Бензопирен ($\times 10^{-6}$)	1,3	0,6	0,8	0,6	0,7
ИЗА	13,6	16,8	10,84	11,55	10,41

Примечание. Содержание токсичных веществ выражено в $\text{мг}/\text{м}^3$; ИЗА – индекс загрязнений атмосферы (суммарный).

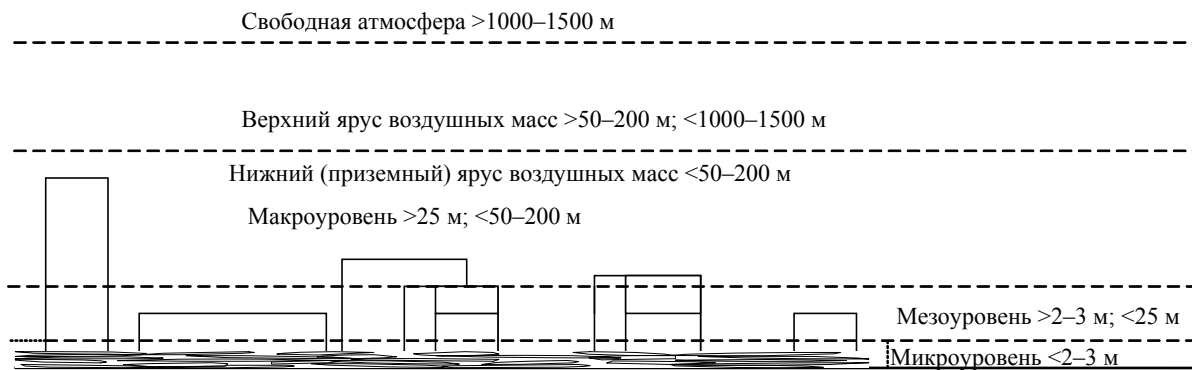


Рис. 1. Структура приземного слоя атмосферы для городских территорий

Результаты исследования. В статье приводятся результаты применения многомерного компьютерного моделирования для анализа распространения пространственных транспортных выбросов в уличных каньонах. Рассматривается нижний приземный ярус воздушных масс, ответственный за выброс и локализацию атмосферных загрязнений (рис. 1).

Как известно, одним из климатических факторов, требующих учета при формировании городской среды, является ветровой режим, формирующий аэродинамические воздействия на застройку и, как следствие, ее аэрационный режим.

Учет аэродинамических воздействий на здания позволяет регулировать как термофизические характеристики приземного слоя, так и параметры зон загазованности и запыленности воздуха. Трансформация воздушного потока в поселении влияет на его аэрационный режим, зависит от макро-, мезо-, микроуровней воздушной среды.

В настоящее время для анализа состояния приземного слоя преимущественно используются методики расчета на основе гауссовых моделей рассеяния 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:

- в данных 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 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.

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 достижению устойчивых расчетов. В данной работе использовался программный комплекс COMSOL, а расчеты проводились с помощью двухпроцессорной рабочей станции с тактовой частотой 3,6 ГГц.

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 гидродинамики параметров.

При проведении компьютерных расчетов было выявлено, что использование общеизвестных моделей турбулентности не приводит к достижению адекватных результатов моделирования.

Модели на основе длины пути смешения не могут быть использованы для сложной топологии приземного слоя. В свою очередь, к-ε модель турбулентности не дает устойчивых результатов вблизи многочисленных поверхностей со сложной конфигурацией, характерных для микро- и мезоуровней при-

земного слоя. Поэтому в данной работе использовалась модель «искусственной» турбулентности на основе следующего соотношения:

$$v_{eff} = v_{LM} + \Delta x \sum_i abs(W_i),$$

где v_{eff} – коэффициент кинематической вязкости; Δx – размер расчетной ячейки.

Пример схемы расчетной области и расчетной решетки приведен на рис. 2.

Размеры расчетных ячеек могут быть использованы для оценки точности моделирования.

Результаты модельных расчетов по данной схеме приведены на рис. 3 и 4.

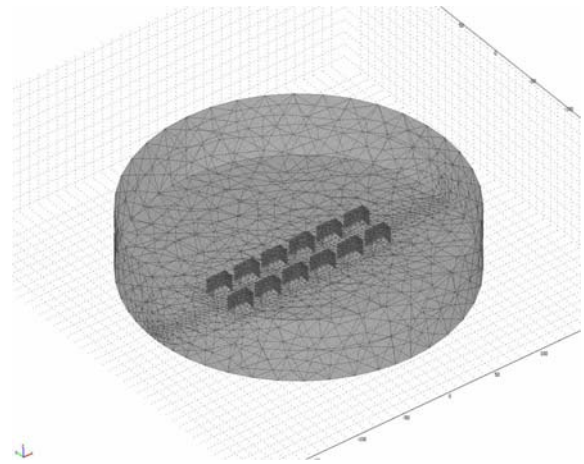


Рис. 2. Пример схемы расчетной области и расчетной решетки

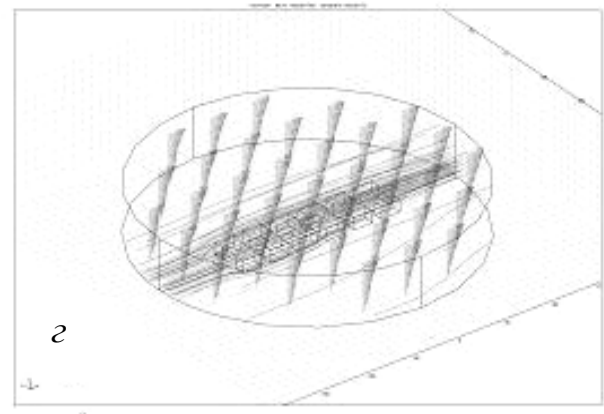
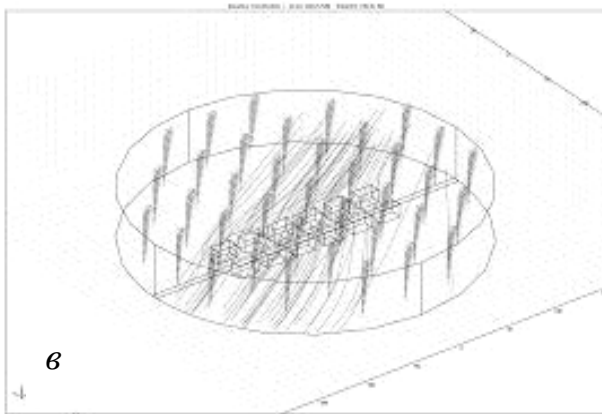
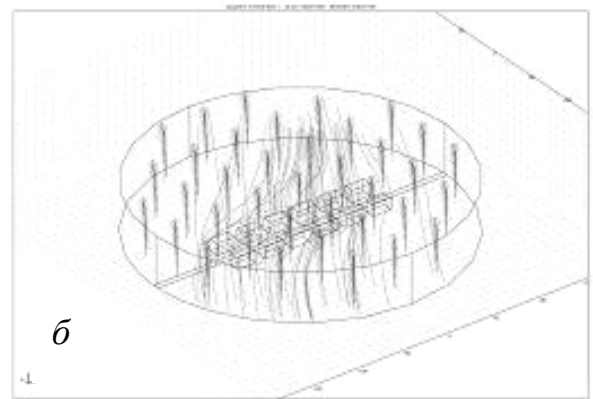
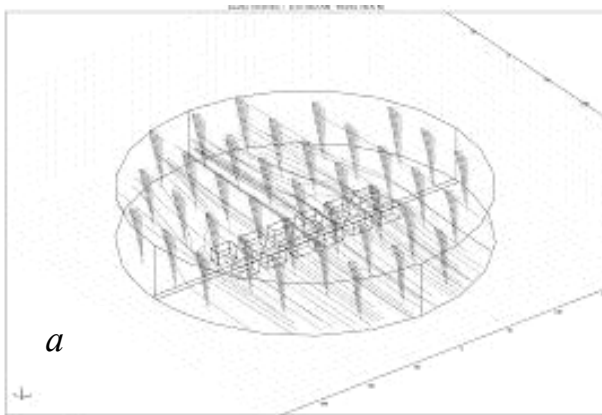


Рис. 3. Результаты расчета динамических параметров при максимальной скорости ветра 10 м/с на высоте 50 м и углами между направлениями ветра и магистрали:
 $a - 90^\circ$; $б - 60^\circ$; $в - 30^\circ$; $г - 0^\circ$

Заключение. Из анализа вычислительных экспериментов следует, что максимальная концентрация достигается на дороге, а затем по мере удаления от нее постепенно снижается, приближаясь к фоновому значению.

При этом в застойных зонах отмечается 3–4-кратное увеличение концентрации примесных веществ.

Поэтому в систему архитектурных мероприятий, улучшающих микроклимат застойных зон жилой группы вблизи транспортных магистралей должны входить мероприятия по исключению застойных зон. Учет фактора аэрационного режима в различных условиях аэродинамического воздействия позволит обосновать эффективное использование ценной городской территории.

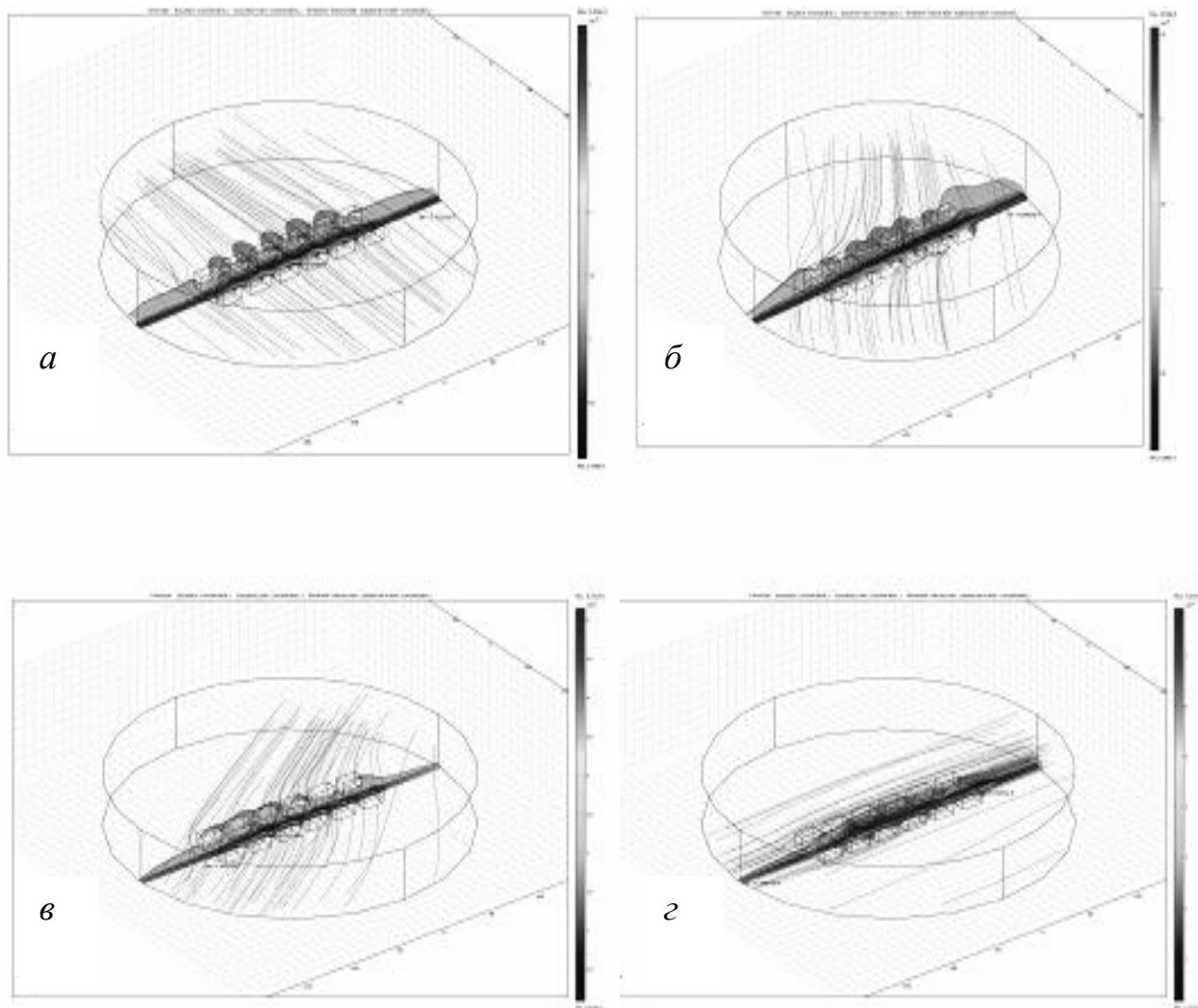


Рис. 4. Результаты расчета распределения концентрации при среднем источнике примесей на проезжей части $0,00002 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ и углами между направлениями ветра и магистрали:
а – 90° ; *б* – 60° ; *в* – 30° ; *г* – 0°

Литература

1. Коваленко, П. П. Городская климатология / П. П. Коваленко, Л. Н. Орлова. – М.: Стройиздат, 1993. – 160 с.
2. Ненарокова, К. Н. Город и климат /

К. Н. Ненарокова. – СПб.: Гидрометеоиздат, 1995. – 230 с.

3. Мониторинг воздуха: Ежегодник состояния загрязнения атмосферного воздуха. – Ростов н/Д: Севкавгидромет, 1996. – 121 с.

Л. Н. Москальчук, зав. лабораторией; А. А. Баклай, вед. инженер-радиохимик;
Н. М. Позылова, науч. сотрудник (ОИЭЯИ-Сосны НАН Беларуси)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ РУП ПО «БЕЛАРУСЬКАЛИЙ» В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ РАДИОНУКЛИДОВ

The results of research of physical-chemical and sorption properties of industrial waste clay-salt slimes (Production Factory «Belaruskali») in relation to radionuclides ^{137}Cs and ^{90}Sr are presented in this work. It is established, that sorption ability of clay-salt slimes in relation to ^{90}Sr much more low than in relation to ^{137}Cs . The big industrial resources of clay-salt slimes, their good kinetic and capacitive characteristics, and also the content of exchange forms of microelements useful to plants allows considering clay-salt slimes as perspective meliorant-sorbents in the decision of the problem of rehabilitation of soils of Belarus polluted by radionuclides.

Введение. При минимизации последствий аварии на ЧАЭС одной из важнейших задач в республике до настоящего времени является решение проблемы дезактивации и реабилитации почв Беларуси, загрязненных радионуклидами [1]. Такие почвы характеризуются наиболее высокими коэффициентами накопления радионуклидов в растениеводческой продукции. Особенно остро стоит проблема получения чистой продукции в частном секторе, где до сих пор ведется сельскохозяйственное производство на личных подсобных участках, где уровни загрязнения получаемой продукции превышают предельно допустимые нормы.

Основными источниками радиоактивного загрязнения почв после аварии на ЧАЭС являются изотопы цезия (^{137}Cs) и стронция (^{90}Sr). Использование принципа снижения подвижности данных радионуклидов в почве путем их закрепления в почвенно-поглощающем комплексе – собственно реабилитация – является достаточно эффективной, экологически безопасной и наиболее перспективной мерой предотвращения миграции радионуклидов по пищевым цепям. Учитывая масштабность аварии на ЧАЭС, решить вопросы реабилитации загрязненных территорий можно только на основе широкого использования дешевых и эффективных сорбентов.

В качестве таковых предлагается использовать минеральные сорбенты на основе природного сырья [2] и накопившихся на территории Солигорского района отходов промышленного производства РУП ПО «Беларуськалий» – глинисто-солевых шламов.

В последние годы для повышения плодородия почвы наряду с расширением применения местных органических и минеральных удобрений используются как источник микроэлементов и промышленные отходы различных производств, которые усиливают эффективность минеральных удобрений. В этой связи глинисто-солевые шламовые отходы, образующиеся при переработке сильвинитовой руды на обогатительных фабриках РУП ПО «Беларуськалий», представляют практический ин-

терес для использования их в сельском хозяйстве в качестве мелиорантов малопродуктивных песчаных и супесчаных почв. С точки зрения содержания природных глинистых минералов глинисто-солевые шламы могут быть весьма перспективными в качестве минеральной добавки к сорбентам для реабилитации загрязненных радионуклидами почв. Более того, по остаточному содержанию калия, наличию биологически активных микроэлементов и нерастворимого глинистого остатка, шламовые отходы рассматриваются как вторичная агрономическая руда [3].

Однако следует отметить, что систематических исследований, посвященных изучению сорбционной способности глинисто-солевых шламов в отношении радионуклидов цезия и стронция, их влияния на сорбцию радионуклидов из почвы и поступление в растения, не проводилось, практически не изучена возможность применения глинисто-солевых шламов в качестве компонентов мелиорант-сорбентов для снижения загрязнения радионуклидами сельскохозяйственной продукции.

Цель данного исследования – изучить возможность применения глинисто-солевых шламов в качестве сорбентов радионуклидов.

Характеристика материала. В геолого-геохимическом отношении разрабатываемые подземным способом калийные горизонты представлены в основном минералами сильвинитом (KCl) и галитом (NaCl) с прослойками хемогенно-терригенных пород – нерастворимых в воде глинистых отложений.

По вещественному составу шламовые отходы представлены сложными образованиями, основными компонентами которых являются карбонаты кальция и магния, сульфаты кальция, алюмосиликаты, хлориды натрия и калия [4]. Нерастворимая часть шламов преобладает над содержанием хлоридов натрия и калия. Содержание последних в шламовых отходах обусловлено технологическими возможностями по их отделению от руды. В среднем в шламах содержится 20–25% хлоридов натрия и 13–15% хлоридов калия.

По физическим свойствам глинисто-солевые шламы относятся к глинистым материалам тестообразного вида с влажностью 32–35% [5]. Глинисто-солевые шламы обладают рядом важных свойств, таких как гидрофильность, набухание, высокая дисперсность (в шламах содержится 60–70% частиц менее 0,05 мм). Глинисто-солевые шламы отличаются высокой удельной поверхностью (40–45 м²/г) и значительной степенью дефектности кристаллической структуры, что обуславливает их высокую сорбционную способность. Емкость катионного обмена глинисто-солевых шламов составляет 7–12 мэкв/100 г [6] и определяется, по-видимому, только содержанием алюмосиликатов в них.

В перерабатываемой породе содержится ряд макро- и микроэлементов, из которых важное значение для сельского хозяйства имеют биологически активные микроэлементы, такие как В, Mn, Cu, Mg и др. Содержание этих микроэлементов варьирует в широких пределах и зависит от содержания в руде нерастворимых глинистых отложений, при этом в обессоленных образцах шламов содержание микроэлементов увеличивается [3]. Глинисто-солевые шламы отличаются большим содержанием бора. Так, например, среднее содержание общего бора составляет около 200 мг/кг, что более чем в 10 раз превышает содержание подвижного бора в почвах Беларуси.

Содержание в шламовых отходах до 15% KCl, биологически активных микроэлементов и наличие в них алюмосиликатов предопределяют целесообразность их использования в качестве сорбентов радионуклидов.

Агрохимическая и сорбционная характеристика глинисто-солевых шламов. Перспективность использования глинисто-солевых шламов в качестве одного из компонентов мелиорант-сорбента радионуклидов определялась путем изучения их физико-химических и сорбционных свойств в отношении ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr.

Для изучения сорбционной способности глинисто-солевых шламов в отношении ¹³⁷Cs были взяты образцы различных стадий обработки на 1-м и 3-м рудоуправлениях (РУ) РУП ПО «Беларуськалий» (табл. 1).

Исследуемые образцы, как видно из табл. 1, различаются в зависимости от стадии обработки как по солевому составу, так и по содержанию нерастворимого в воде остатка (н. о.). Наиболее высокое количество KCl (до 64%) и, соответственно, самый низкий процент н. о. (15%) содержится в образцах № 4 – шламах, входящих в состав удобрения КГ-40. После проведения обессоливания (отмывки) содержание хлоридов калия и натрия в шламах (образец № 3) резко снижается и увеличивается в несколько раз количество нерастворимого в воде остатка.

Таблица 1

Характеристика глинисто-солевых шламов и продуктов на их основе

№	Наименование образца	Массовая доля компонентов, %		
		KCl	NaCl	н. о.
1	ГСШ (РУ-1)	18,81	25,23	48,42
2	Шлам из сушилки (РУ-3)	18,35	34,23	46,42
3	Шлам отмывтый (РУ-3)	3,75	4,67	86,77
4	Шлам КГ-40 (РУ-3)	63,53	15,3	15,25
5	Глинисто-солевой продукт	19,2	47,15	32,75

Для глинисто-солевых шламов (образец № 1) было определено содержание водорастворимых и обменных форм основных катионов K⁺, Na⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺, оказывающих наибольшее влияние на сорбцию и десорбцию радионуклидов почвами и сорбентами (табл. 2).

Таблица 2

Содержание водорастворимых и обменных форм в образцах глинисто-солевых шламов

Формы	Содержание катионов			
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Водорастворимая (ммоль/л)	41,69	248,37	57,98	0,88
Обменная (мг-экв/100г)	2,49	–	77,90	0,10

Как следует из данных табл. 2, глинисто-солевые шламы характеризуются высокими показателями водорастворимых и обменных форм, особенно много в них содержится водорастворимого Na⁺, тогда как в обменной форме натрия практически отсутствует.

Изучение сорбционных свойств образцов шламов в отношении ¹³⁷Cs проводилось в динамических и статических условиях. Десорбция поглощенного радиоцезия глинисто-солевыми шламами в динамических условиях осуществлялась путем последовательных промывок 0,1 н. раствором KCl, а в статических условиях – 0,5 н. KCl и 0,1 н. HNO₃.

Для глинисто-солевых шламов (образец № 1) был исследован процесс сорбции-десорбции ¹³⁷Cs после 2, 7 и 30 сут взаимодействия с радиоактивным раствором при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 4. Результаты исследований сорбционной способности глинисто-солевых шламов, приведенные на рис. 1, показали, что процесс сорбции протекает довольно

быстро: за первые двое суток сорбируется порядка 73% от внесенного радиоцезия, за 7 сут – 75%, дальнейшее увеличение времени сорбции до 30 сут не приводит к заметному повышению величины сорбции. При этом наибольшее количество поглощенного образцами радиоцезия (22%) десорбируется за время сорбции – 2 сут, а при длительном взаимодействии (30 сут) практически весь сорбированный ^{137}Cs находился в фиксированной форме.

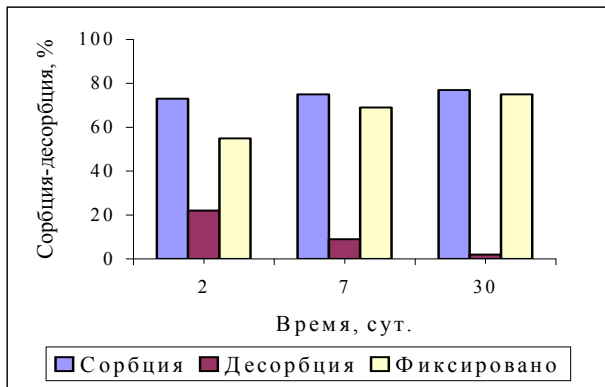


Рис. 1. Сорбция-десорбция ^{137}Cs образцами глинисто-солевого шлама

На основании полученных данных было условно принято, что сорбционное равновесие достигается через 7 сут, поэтому дальнейшие исследования процесса сорбции-десорбции радиоцезия образцами шламов проводились при взаимодействии с радиоактивным раствором в течении 7 сут. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3
Сорбция-десорбция ^{137}Cs образцами глинисто-солевых шламов

№	Сорбция, %	Десорбция, %			Фиксировано, %
		В дин. усл.	В стат. усл.	Всего	
1	75	6	3	9	68
2	58	7	4	11	65
3	75	4	4	8	69
4	42	10	2	12	66
5	65	5	3	8	69

Наиболее высокими величинами сорбции (75%) характеризуются образцы глинисто-солевых шламов № 1 и № 3, имеющие более высокие значения нерастворимого остатка и, следовательно, содержащие больше глинистых веществ. Для этих образцов наблюдалась более слабая десорбция поглощенного радиоцезия как в динамических, так и в статических условиях и, соответственно, более высокая степень фиксации (68–69%).

Наблюдаемые различия, по-видимому, связаны в значительной степени с силикатным составом нерастворимого остатка шламовых отходов. В общем, для шламов характерно высокое содержание окислов кремния, алюминия, калия и железа. Однако в зависимости от технологии переработки сальвинитовой руды на различных обогатительных фабриках и обработки образующихся отходов последние могут существенно различаться. В табл. 4 приведены среднестатистические данные силикатного анализа нерастворимого остатка глинисто-солевых шламов РУ-1 и РУ-3, выполненного центральной лабораторией РУП ПО «Беларуськалий».

Из табл. 4 видно, что содержание окислов кремния в глинисто-солевых шламах РУ-1 значительно преобладает над количеством остальных окислов и в 2 раза выше, чем их содержится в шламах РУ-3. Для шламов РУ-1 также характерно высокое содержание окислов алюминия и калия, что обусловлено наличием сложно-смешанных алюмосиликатов гидрослюдистого типа. Тогда как шламы РУ-3 отличаются более высоким содержанием окислов железа, магния и особенно кальция, что говорит о наличии доломитов в качестве основного породообразующего минерала.

Таблица 4
Химический состав глинисто-солевых шламов РУП ПО «Беларуськалий»

№	Содержание, %						
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O
РУ-1	60,2	3,6	13,9	1,1	7,9	1,9	0,7
РУ-3	27,9	7,0	6,5	16,5	5,5	8,8	1,1

В результате проведенных исследований минералогического состава глинисто-солевых шламов РУ-1 и РУ-3 установлено, что основными компонентами нерастворимого остатка являются доломит, кварц, полевые шпаты и иллит (табл. 5).

Таблица 5
Минералогический состав нерастворимого остатка глинисто-солевых шламов РУП ПО «Беларуськалий»

№	Содержание, %				
	Доломит	Кальцит	Кварц	Полевые шпаты	Иллит
РУ-1	12	20	18	23	27
РУ-3	16	2	28	27	27

Высокая селективная сорбция глинисто-солевых шламов подтверждается результатами определения потенциала связывания ^{137}Cs (RIP), значение которого для глинисто-солевых шламов РУ-1 равнялось 7000 мг-экв/кг, а фиксация ^{137}Cs составила около 80%.

В работе [7] показано, что глинистой фракцией почв может быть сорбировано свыше 90% радиостронция. При этом ^{90}Sr предпочтительно сорбируется такими минералами, как асканит, бентонит, вермикулит, флогопит, и в меньшей степени – гидромусковитом и гидротетитом. Поэтому, как и следовало ожидать, сорбция ^{90}Sr на глинисто-солевых шламах, содержащих до 27% гидрослюд, в основном гидромусковита, происходит довольно слабо.

Исследования по сорбции-десорбции ^{90}Sr , выполненные на образцах глинисто-солевых шламов (фракция менее 0,63 мм), показали, что время установления сорбционного равновесия при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 10 составляет порядка 15 сут. При этом степень равновесной сорбции составляет 27–31%, а суммарный коэффициент распределения ^{90}Sr равен 4,5 л/кг. Степень фиксации ^{90}Sr глинисто-солевыми шламами также значительно ниже, чем для ^{137}Cs (рис. 2).

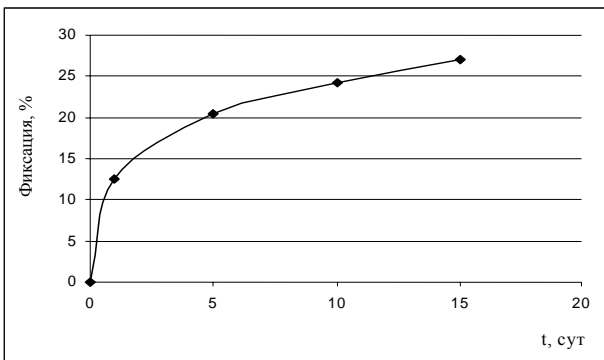


Рис. 2. Фиксация ^{90}Sr глинисто-солевыми шламами

Как видно на рис. 2, степень фиксации радиостронция хотя и растет с увеличением времени контакта с радиоактивным раствором, однако не превышает 30% за время равновесной сорбции – 15 сут, а это свидетельствует о том, что глинисто-солевые шламы предпочтительно сорбируют радиоцезий.

Заключение. В ходе механического анализа установлено, что основную долю глинисто-солевых шламов составляют частицы менее 0,05 мм. Показано, что глинисто-солевые шламы обладают значительной удельной поверхностью и высокой степенью дефектности кристаллической структуры, что и определяет их высокую сорбционную способность по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr . Однако из-за большого содержания солей в глинисто-солевом шламе (в основном KCl и NaCl) его сорбционная способность по отношению к ^{90}Sr значительно ниже, чем по отношению к ^{137}Cs .

Закрепление ^{137}Cs на глинисто-солевом шламе связано с двумя процессами: обменной селективной сорбцией и фиксацией. Селективная сорбция ^{137}Cs происходит на сорбционных центрах, расположенных в краевых областях межпакетных пространств глинистого минерала гидромускови-

та (иллита). Содержащийся в глинисто-солевом шламе водорастворимый калий оказывает влияние на процесс селективной обменной сорбции ^{137}Cs , так как является его конкурентом за сорбционные места, а также инициирует процесс спонтанного схлопывания краевых областей межпакетных пространств иллита, что и обуславливает быструю фиксацию иллита.

Большие промышленные ресурсы глинисто-солевых шламов как побочного продукта РУП ПО «Беларуськалий», хорошие кинетические и емкостные характеристики, а также содержание в них полезных для растений обменных форм микроэлементов позволяют рассматривать глинисто-солевые шламы в качестве перспективных мелиорант-сорбентов в решении проблемы реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси.

Литература

1. Шевчук, В. Е. 15 лет после чернобыльской катастрофы: последствия в Республике Беларусь и их преодоление: нац. докл. / под ред. В. Е. Шевчука, В. Л. Гурачевского. – Минск: Комитет по проблемам последствий аварии на Чернобыльской АЭС, 2001. – 118 с.
2. Москальчук, Л. Н. Использование сапропелей в качестве мелиорант-сорбентов для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами / Л. Н. Москальчук // Вес. НАН Беларуси. Сер. хім. навук. – 2005. – № 4. – С. 86–91.
3. 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: БГТУ, 2000. – С. 24–27.
4. Можейко, Ф. Ф. Исследование химико-минералогического состава нерастворимого в воде остатка калийной руды 4-го шахтного поля Старобинского месторождения / Ф. Ф. Можейко, В. В. Шевчук, А. И. Войтенко // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы науч.-техн. конф. – Минск: БГТУ, 2004. – С. 164–167.
5. Коврик, С. И. Использование глинисто-солевых шламов в качестве структурообразователя на торфяных почвах // Физико-химия торфа и сапропеля, проблемы их переработки и комплексного использования: материалы VII Междунар. науч.-техн. конф. – Тверь, 1994. – Ч. 2. – С. 28.
6. Можейко, Ф. Ф. Регулирование коллоидных свойств глинисто-солевых шламов / Ф. Ф. Можейко и др. // Вес. АН БССР. Сер. хім. навук. – 1983. – № 5. – С. 97–103.
7. Павлоцкая, Ф. И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. – М.: Атомиздат, 1974. – 216 с.

Д. И. Мисюля, магистрант; А. А. Боровик, доцент; С. К. Протасов, доцент

НОВАЯ КОНСТРУКЦИЯ РОТОРНОГО МАССООБМЕННОГО АППАРАТА

The article gives a very good exposition of the classification of rotary mass-transfer apparatuses. A new construction of the rotary dispersive film mass-transfer apparatus of ventilation type with enhanced performance is worked out. It has low hydraulic resistance, wide usable range, small carry-over of liquid in the effluent gas stream between cylinders and apparatus vessel, high efficiency and high effectiveness of mass-transfer processes. This rotary dispersive film mass-transfer apparatus with low hydraulic resistance will allow to reduce capital and energy expenses and to enlarge the application of rotary dispersive film mass-transfer apparatus of ventilation type in the process of absorption and rectification in the polluted environments. It also may be used for wet gas cleaning from dust.

Введение. В химической, пищевой, нефтеперерабатывающей и других смежных с ними отраслях промышленности для проведения тепло-массообменных процессов в газожидкостных системах широкое применение находят роторные колонные аппараты [1–17].

Существующие роторные теплообменные аппараты отличаются между собой по конструкции, виду организуемой в них поверхности контакта фаз, направлению взаимного движения контактирующих фаз и т. д.

Роторные тепло-массообменные аппараты по виду организуемой поверхности контакта фаз разделяются на пленочные [1–11], дисперсионно-пленочные [12–17] и барботажные. В роторных пленочных массообменных аппаратах жидкость распределяется в виде пленки, текущей по твердой, подвижной или неподвижной поверхности. Распределение жидкости, участвующей в массообмене с газом или паром, в роторных дисперсионно-пленочных аппаратах происходит как в виде жидкостной пленки на контактных элементах, так и в виде капель и струй во всем объеме контактной ступени. В барботажных роторных аппаратах контактирование жидкости и газа (пара) происходит, как правило, на границе раздела фаз жидкой (сплошной) среды и газовых пузырей.

По способу организации взаимного движения фаз пленочные роторные аппараты подразделяются на противоточные и перекрестоточные, а дисперсионно-пленочные на противоточные, перекрестоточные и аппараты с объемным взаимодействием, в которых взаимное движение фаз однозначно не определено и может иметь разное направление в различных точках контактной ступени.

Пленочные роторные массообменные аппараты имеют сравнительно невысокое гидравлическое сопротивление, но не достаточно эффективны. Барботажные аппараты не нашли широкого применения по причине невысокой производительности. Перспективными являются роторные дисперсионно-пленочные массообменные аппараты, поскольку они обладают достаточно высокой эффективностью и харак-

теризуются сравнительно невысоким гидравлическим сопротивлением.

Основная часть. На кафедре процессов и аппаратов химических производств БГТУ с целью интенсификации процессов тепломассопереноса, снижения гидравлического сопротивления конструкции и расширения диапазона нагрузок по фазам разработана новая конструкция роторного дисперсионно-пленочного массообменного аппарата с невысоким гидравлическим сопротивлением.

Конструкция роторного дисперсионно-пленочного массообменного аппарата представлена на рисунке.

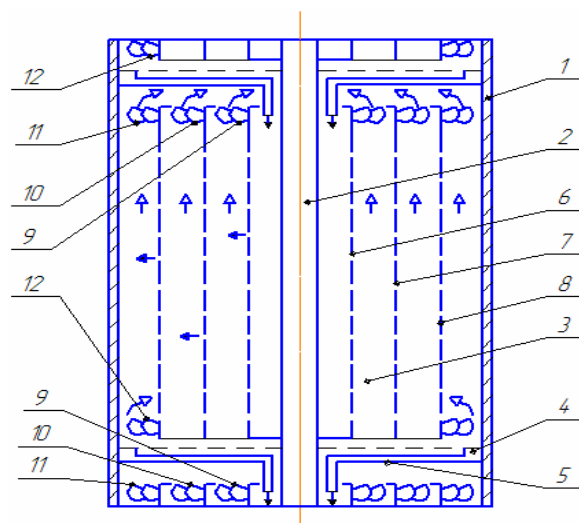


Рисунок. Роторный массообменный аппарат:
1 – вертикальный цилиндрический корпус; 2 – вал;
3 – ротор; 4 – кольцевой карман; 5 – трубки;
6, 7, 8 – распределительный, промежуточный
и внешний перфорированные цилиндры
соответственно; 9, 10, 11, 12 – наклонные лопатки

Роторный дисперсионно-пленочный массообменный аппарат состоит из вертикального цилиндрического корпуса 1 с размещенным по оси валом 2, контактных ступеней, каждая из которых содержит ротор 3 и переливное устройство, включающее кольцевой карман 4 и трубки 5. Ротор 3 состоит из распределительного 6, промежуточного 7 и внешнего 8 диспер-

гирующих коаксиальных перфорированных отбортованных цилиндров, в верхних частях которых жестко закреплены наклонные лопасти 9, 10, 11 соответственно, а в нижней части внешнего цилиндра 8 установлены наклонные лопасти 12, при этом лопасти 11 и 12 образуют с корпусом 1 зазор.

Роторный массообменный аппарат работает следующим образом.

Жидкость по трубкам 5 с вышележащей ступени контакта поступает во вращающийся распределительный цилиндр 6, через отверстия в стенке цилиндра под действием центробежных сил диспергируется на капли и попадает на внутреннюю стенку промежуточного цилиндра 7. Аналогичное перемещение жидкой фазы происходит от промежуточного цилиндра 7 к внешнему 8 и от внешнего цилиндра 8 к стенке корпуса 1, на поверхности которого образуется стекающая вниз пленка. Далее жидкость попадает в кольцевой карман 4, из которого по переливным трубкам 5 поступает на нижележащую контактную ступень.

Газовая фаза, закрученная наклонными лопатками 9, 10, 11 нижележащей контактной ступени, одновременно проходит в кольцевых пространствах между промежуточным 7 и внешним 8 цилиндрами, а также между внешним цилиндром 8 и корпусом 1, где газовый поток дополнительно закручивается наклонными лопатками 12. Взаимодействие фаз осуществляется на поверхности капель жидкости в пространстве между цилиндрами и корпусом 1 аппарата в режиме перекрестного тока, а также на поверхности пленки на внутренних стенках цилиндров и корпуса аппарата в режиме противотока. Уносимые газовым потоком капли жидкости соприкасаются с вращающимися наклонными лопатками 9, 10, 11 и под действием центробежной силы отбрасываются к стенке аппарата с образованием пленки, которая стекает вниз через зазор между лопатками 11 и корпусом 1 аппарата.

С целью интенсификации процессов тепло-массопереноса предлагается конструкция роторного дисперсионно-пленочного массообменного аппарата вентиляторного типа, содержащего вертикальный цилиндрический корпус, вал и расположенные по высоте контактные ступени. Каждая контактная ступень включает переливное устройство и ротор, который содержит распределительный цилиндр со сплошным нижним основанием, промежуточный и внешний цилиндры с открытыми нижними основаниями, а также наклонные лопасти, закрепленные в верхней части каждого цилиндра и в нижней части внешнего цилиндра. При этом угол наклона лопаток к горизонтальной плоскости на каждом перфорированном цилиндре постоянный, но уменьшается от распределительного к промежуточному и далее к внешнему цилиндру.

Такое конструктивное решение позволяет увеличить проходное сечение в зазорах между цилиндрами и корпусом аппарата, снизить скорость газовой фазы, а значит, уменьшить брызгоунос и гидравлическое сопротивление, расширить диапазон нагрузок по газу. Жестко закрепленные в верхней части цилиндров и вращающиеся вместе с ротором наклонные лопасти соприкасаются с уносимыми газовым потоком каплями и препятствуют уносу жидкости на вышележащую контактную ступень. Установка наклонных лопаток в нижней части внешнего перфорированного цилиндра обеспечивает дополнительное закручивание газового потока в кольцевом зазоре между внешним цилиндром и корпусом аппарата, что приводит к повышению коэффициентов массоотдачи и массопередачи и интенсифицирует массообмен в целом, а также препятствует срыву жидкости с поверхности корпуса аппарата. Увеличение угла наклона лопаток, закрепленных в верхней части диспергирующих цилиндров, позволяет равномерно распределить газ в зазорах между цилиндрами и корпусом аппарата и обеспечивает интенсивный контакт фаз в полном объеме контактной ступени. Кроме того, при значительных скоростях вращения ротора наклонные лопасти способствуют перемещению газа вдоль оси аппарата, снижая гидравлическое сопротивление.

Достоинством данной конструкции роторного дисперсионно-пленочного массообменного аппарата вентиляторного типа является то, что промежуточный и внешний перфорированные цилиндры выполнены с открытыми нижними основаниями, что увеличивает проходное сечение для газа и тем самым снижает брызгоунос и гидравлическое сопротивление конструкции. Установка наклонных лопаток под разным углом в верхней части распределительного, промежуточного и внешнего перфорированных цилиндров позволяет равномерно распределить газ в зазорах между цилиндрами и корпусом аппарата и обеспечивает интенсивный контакт фаз в полном объеме контактной ступени. Установка наклонных лопаток в нижней части внешнего перфорированного цилиндра обеспечивает дополнительное закручивание газового потока, увеличивает коэффициенты массоотдачи и массопередачи и интенсифицирует массообмен в целом, а также препятствует срыву капель и пленки жидкости со стенки корпуса аппарата, тем самым снижая вторичный унос.

Данный аппарат относится к устройствам для контактирования газа (пара) с жидкостью и может быть использован в качестве массообменного аппарата на предприятиях ПО «Азот»

г. Гродно, ОАО «Химволокно» г. Могилев, ОАО «МНПЗ» г. Мозырь, ОАО «Химволокно» г. Светлогорск, ОАО «Нафтан» г. Новополоцк, РУП «Белмедпрепараты» г. Минск и подобных предприятиях химической, нефтехимической, газовой, пищевой и других отраслей промышленности, где используются роторные массообменные аппараты.

Заключение. Выполнение промежуточного и внешнего перфорированных цилиндров с открытыми нижними основаниями позволяет увеличить проходное сечение для газа и расширить диапазон устойчивой работы по газовой фазе в 2–2,5 раза, тем самым снизить брызгоунос и гидравлическое сопротивление конструкции.

Установка наклонных лопаток в нижней части внешнего перфорированного цилиндра обеспечивает дополнительное закручивание газового потока, интенсифицируя массообмен и снижая вторичный унос.

В дальнейшем предполагается проведение исследования гидродинамических и массообменных характеристик данного роторного дисперсионно-пленочного массообменного аппарата.

Литература

1. Роторная колонна: а. с. 1183144 СССР, МКИ³ В 01 D 3/30 / А. В. Шафранский, В. М. Олевский. – № 1955979/26; заявл. 06.08.73; опубл. 07.10.85. – Бюл. № 37.
2. Пленочный центробежный массообменный аппарат: а. с. 454922 СССР, МКИ В 01 D 3/30 / В. И. Поляков, М. И. Ильин. – № 1457865/23-26; заявл. 02.07.70; опубл. 30.12.74. – Бюл. № 48.
3. Центробежный абсорбер: а. с. 1393459 СССР, МКИ⁴ В 01 D 3/30 / Ю. В. Мартынов, В. В. Сизов, Н. Н. Свистунов. – № 3997594/31-26; заявл. 02.01.86; опубл. 07.05.88. – Бюл. № 17.
4. Теплообменный аппарат: а. с. 709107 СССР, МКИ² В 01 D 3/30 / П. П. Ермаков. – № 2345009/23-26; заявл. 06.04.76; опубл. 15.01.80. – Бюл. № 2.
5. Теплообменный аппарат: а. с. 1274707 СССР, МКИ⁴ В 01 D 3/30 / В. А. Линева, А. Г. Липкин. – № 3640374/23-26; заявл. 08.09.83; опубл. 07.12.86. – Бюл. № 45.
6. Теплообменный аппарат: а. с. 2032442 РФ, МКИ⁶ В 01 D 3/30 / А. Г. Басс. – № 5006986/26; заявл. 29.10.91; опубл. 10.04.95. – Бюл. № 10.
7. Центробежный пленочный теплообменный аппарат: а. с. 1178459 СССР, МКИ³ В 01 D 3/30 / И. И. Пуховой, Д. Н. Белик, В. В. Невгод / Киевский ордена Ленина политехн. ин-т им. 50-летия Великой Октябрьской революции. – № 3703042/23-26; заявл. 20.02.84; опубл. 15.09.85. – Бюл. № 34.
8. Массотеплообменный аппарат: а. с. 1095919 СССР, МКИ³ В 01 D 3/30 / А. В. Шафрановский. – № 3576770/23-26; заявл. 10.01.83; опубл. 07.06.84. – Бюл. № 21.
9. Роторная пленочная массообменная колонна: а. с. 1457945 СССР, МКИ⁴ В 01 D 3/30 / А. В. Шафрановский, С. Л. Шмелев, В. М. Олевский, В. В. Курковская. – № 4283096/23-26; заявл. 13.07.87; опубл. 15.02.89. – Бюл. № 6.
10. Теплообменная колонна: а. с. 1212450 СССР, МКИ⁴ В 01 D 3/30 / В. Р. Ручинский, Ю. Г. Нечаев, Е. М. Микальчук, Ю. А. Бленов / Краснодар. ордена Трудового Красного Знамени политехн. ин-т. – № 3738288/23-26; заявл. 08.05.84; опубл. 23.02.86. – Бюл. № 7.
11. Роторная массообменная колонна: а. с. 1095920 СССР, МКИ³ В 01 D 3/30 / Ю. Г. Нечаев и др. / Краснодар. ордена Трудового Красного Знамени политехн. ин-т. – № 3598094/23-26; заявл. 27.05.83; опубл. 07.06.84. – Бюл. № 21.
12. Контактный аппарат АФ: а. с. 1648523 СССР, МКИ⁵ В 01 D 3/30 / А. Н. Филимонов [и др.]. – № 4402603/26; заявл. 04.04.88; опубл. 15.05.91. – Бюл. № 18.
13. Роторный массообменный аппарат: а. с. 1556705 СССР, МКИ⁵ В 01 D 3/30 / В. Н. Мамин, И. Н. Рывкин / Краснодар. политехн. ин-т. – № 4452429/31-26; заявл. 17.05.88; опубл. 15.04.90. – Бюл. № 14.
14. Теплообменный аппарат: а. с. 1421358 СССР, МКИ⁴ В 01 D 3/30 / К. В. Ретюхин, А. В. Реусов / Научно-производственное объединение «Полимерсинтез». – № 4151473/23-26; заявл. 08.10.86; опубл. 07.09.88. – Бюл. № 33.
15. Вакуумная ректификационная колонна: а. с. 1162445 СССР, МКИ⁴ В 01 D 3/30 / А. В. Шафрановский. – № 3699219/31-26; заявл. 31.01.84; опубл. 23.06.85. – Бюл. № 23.
16. Массообменная колонна: а. с. 1639704 СССР, МКИ⁵ В 01 D 3/30 / А. Ф. Сорокопуд, А. В. Ельцов / Кемеровский технол. ин-т. пищ. пром-сти. – № 4429251/26; заявл. 19.05.88; опубл. 07.04.91. – Бюл. № 13.
17. Лозовой, А. С. Роторный массообменный аппарат с рециркуляцией жидкой фазы / А. С. Лозовой, В. М. Бреднев, А. А. Александровский // Труды КХТИ. – 1973. – Вып. V. – С. 75–83.

А. И. Ершов, профессор; И. М. Плехов, профессор; Ю. П. Лунчук, инженер

ТЕХНИЧЕСКИЙ СПОСОБ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОТЕРЬ И ЭНЕРГОЗАТРАТ ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ РАСТВОРОВ В ВЫПАРНЫХ АППАРАТАХ

Results of experimental researches of the mechanism of interaction of gas and liquid in the biphase twirled stream, and also influences of account parameters on an overall performance of contact devices and their geometrical sizes are carried out.

Введение. При концентрировании растворов в химической, пищевой и других отраслях промышленности широко применяют выпарные установки – однокорпусные, многокорпусные и с тепловым насосом. Причем греющим агентом в подавляющем большинстве случаев используется насыщенный водяной пар, называемый первичным. Его удельный расход на единицу массы испаряемой влаги во многом зависит от способа проведения процесса и величины температурных потерь на термическую депрессию, гидростатический и гидравлические эффекты.

Из трех вышеуказанных способов самым энергоэкономичным в настоящее время признано многократное или многокорпусное выпаривание, при котором удельный расход греющего пара снижается пропорционально числу корпусов. Однако при этом адекватно увеличиваются и температурные потери, приводящие к снижению движущей силы теплового процесса и удорожанию оборудования.

Для локализации данного противоречия необходимо стремиться к уменьшению температурных потерь до минимума за счет оригинальных технических решений. Вместе с тем активно воздействовать на величину термической депрессии конструктивными методами нет возможности, т. к. она определяется физико-химическими свойствами самих растворов и практически не зависит от режимов и условий протекания процесса. Величина же температурных потерь на гидростатический эффект, обуславливаемая высотой уровня концентрируемого раствора в нагревательных устрой-

вах, существенно зависит от рабочего давления в зоне кипения и конструкции аппаратов. При повышенном давлении эта величина не играет заметной роли, а при вакууме и атмосферном давлении она может составлять определяющее значение.

С целью устранения негативных явлений гидростатического эффекта были разработаны выпарные аппараты трубчато-пленочного типа [1] и роторно-лопастные [2]. Однако первые очень громоздки по высоте, а вторые сложны по устройству и требуют дополнительных затрат энергии на вращение ротора.

Основная часть. В связи с вышеизложенным на кафедре процессов и аппаратов БГТУ ведутся разработки и исследования, направленные на создание энергоэкономичных выпарных установок. В одном из новых технических решений [3] поставлена задача обеспечить интенсивный теплообмен в процессе концентрирования и устранить перегрев раствора и его термическое разложение за счет создания организованной циркуляции у теплопередающих поверхностей при малой высоте уровня в зоне кипения. Поставленная задача достигается тем, что в выпарном аппарате (рис. 1), содержащем корпус 1, торцевые крышки, плоскую горизонтальную перегородку 2, штуцера для подвода 7 и отвода 8 раствора и вторичного пара 9, горизонтальные элементы плоскоооальной формы 3 жестко заделаны по торцам в трубные решетки 4, 5 коллекторов для подвода греющего пара 6 и отвода конденсата 10 секциями по три штуки в каждой с соотношением зазоров

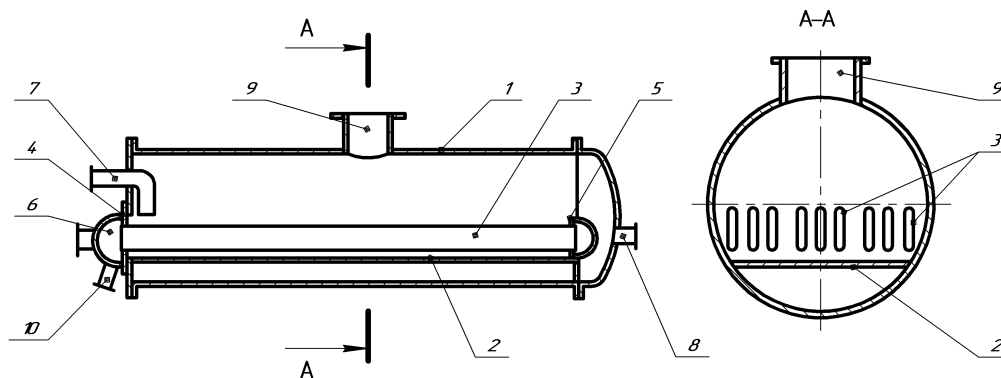


Рис. 1. Схема выпарного аппарата

между секциями к зазорам между элементами, равным $\sim 2,5$, а также расположением большой оси элементов вертикально и соблюдением расстояния между нижними овалами и горизонтальной перегородкой, равного зазору между элементами в секциях.

Благодаря секционированному расположению у наружной поверхности нагревательных устройств возникает организованный контур циркуляции кипящего раствора вместе с пузырьками образующегося вторичного пара в зазорах между элементами вверх, а в зазорах между секциями – вниз из-за существенной разности плотностей восходящего и нисходящего потоков, обуславливаемой тем, что поверхность теплообмена, приходящаяся на единицу объема раствора в зазоре между элементами, в несколько раз больше, чем в зазоре между секциями. При этом, кроме интенсификации теплообмена, температурные потери на гидростатический эффект и перегрев раствора могут быть существенно сокращены благодаря его низкому уровню в зоне кипения.

Для разработки методики расчета и проектирования подобных конструкций потребовалось проведение комплекса исследований, которые осуществлялись на лабораторном стенде [4], включавшем в себя модель выпарного аппарата, сепаратор-брызгоуловитель, конденсатор вторичного пара, емкость для замера расхода конденсата, подогреватель исходной жидкости, вакуумнасос и потенциометр. Опыты проводились на сменных моделях с различным количеством нагревательных устройств. На первоначальной стадии изучалась зависимость теплотехнических характеристик от расположения плоскоовальных элементов в секциях и их геометрических размеров, а также от величины движущей силы процесса. При этом давление в зоне кипения поддерживалось атмосферным, а давление греющего пара изменялось от 0,12 до 0,25 МПа, в результате чего менялся и перепад полезной разности температур от 6 до 30°.

Согласно наблюдениям и полученным результатам, с изменением температурного напора $\Delta t_{\text{пол}}$ в указанных пределах имеют место разные режимы кипения. Минимально допустимая полезная разность температур, обеспечивающая стабильную работу аппарата, $\Delta t_{\text{пол}} = 9\text{--}10^\circ$. При $\Delta t_{\text{пол}} = 12\text{--}22^\circ$ наблюдался режим пузырькового (ядерного) кипения, при котором с повышением $\Delta t_{\text{пол}}$ возрастают значения коэффициента теплопередачи K и удельной тепловой нагрузки q . Увеличение температурного напора выше 25° приводит к снижению тепловой нагрузки q , что свидетельствует о «кризисе» кипения, соответствующем переходу пузырькового кипения в пленочное [5].

Установлено также, что максимальный удельный паросъем достигается при соотноше-

нии ширины зазоров между секциями к ширине зазоров между нагревательными элементами, равном 2,5, и соотношении высоты элементов к их ширине ~ 7 .

В дальнейшем на модели выпарного аппарата с оптимальным вариантом секционированного нагревательного устройства, установленным по результатам первоначальной стадии, были выполнены экспериментальные исследования по изучению влияния физико-химических свойств растворов на основные рабочие характеристики процесса выпаривания, при этом выбор растворов определялся возможностью практической реализации новых выпарных аппаратов непосредственно в производстве данных продуктов. В качестве упариваемых жидкостей в опытах использовались вода и водные растворы карбамида, капролактама и сахара с изменением их свойств в следующих пределах:

вязкость кинематическая $\nu = (0,295\text{--}1,167) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$;
 плотность $\rho_{\text{ж}} = 958\text{--}1200 \text{ кг}/\text{м}^3$;
 теплопроводность $\lambda = 0,31\text{--}0,68 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$;
 теплоемкость $c = 3,00\text{--}4,23 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$;
 поверхностное натяжение $\sigma = (37,5\text{--}64,0) \cdot 10^{-3} \text{ Н}/\text{м}$.

Кроме того, проведена серия опытов по упариванию растворов карбамида и капролактама при атмосферном давлении и под разрежением. Это было сделано с целью изучения условий масштабного перехода при многократном концентрировании растворов, когда давление внутри аппаратов по разным ступеням может изменяться от избыточного до глубокого вакуума. Поскольку модель выпарного аппарата в лабораторных условиях представляла собой одну ступень, то начальную концентрацию растворов доводили до 50% весовых, а разрежение в зоне кипения до 0,05 МПа. При этом физико-химические и теплотехнические параметры тоже изменялись в широком интервале.

При обработке опытных данных получены графические зависимости коэффициента теплопередачи и плотности теплового потока от движущей силы процесса (рис. 2, 3) с учетом свойств растворов, которые свидетельствуют о сохранении общеустановленных физических закономерностей для тепловых процессов при кипении жидкостей и тем самым подтверждают корректность постановки эксперимента. Анализ результатов показал, что теплотехнические параметры (прежде всего – интенсивность теплообмена) у воды выше, чем у растворов неорганических и органических веществ (таблица). В свою очередь наличие вакуума негативно сказывается на интенсивности теплообмена и удельном паросъеме при кипении жидкостей. Подобное явление имеет место и в выпарных аппаратах с вертикальными трубчатыми испарителями.

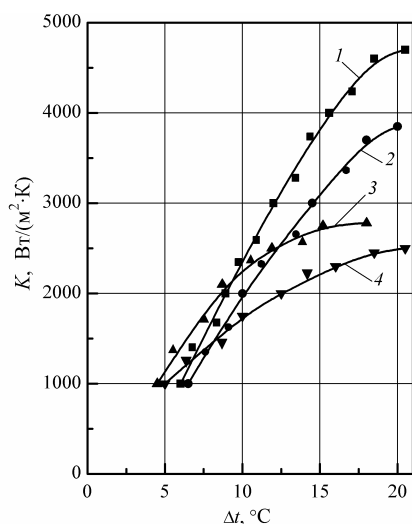


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопередачи K от движущей силы процесса теплопередачи Δt для водных растворов и воды: 1 – вода; 2 – сахар 50%; 3 – карбамид 50%; 4 – капролактан 50%

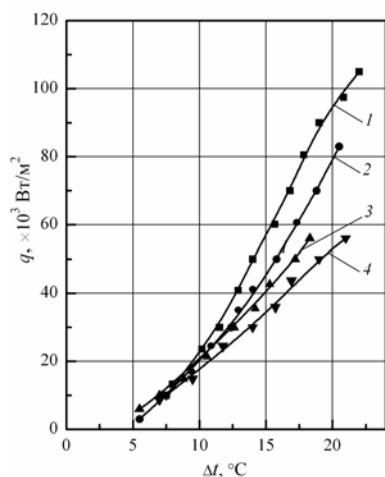


Рис. 3. Зависимость удельной тепловой нагрузки q от движущей силы процесса теплопередачи Δt для водных растворов и воды: 1 – вода; 2 – сахар 50%; 3 – карбамид 50%; 4 – капролактан 50%

Таблица
Результаты экспериментальных исследований модели выпарного аппарата

№ п/п	Растворы (% мас.)	Удельный паросъем W , кг/(м ² ·ч), при движущей силе Δt		
		10°C	15°C	20°C
1	Карбамид (50)	36	64	101
2	Капролактан (50)	28	52	81
3	Сахар (50)	31	71	126
4	Вода	40	87	147

Заключение. Сравнительная технико-экономическая оценка характеристик исследованного нами аппарата и выпарных аппаратов с

вертикальными кожухотрубными нагревательными камерами (см. журнал «Химическое и нефтяное машиностроение», № 5, 1967) показывает преимущества нового варианта по удельному паросъему и геометрическим параметрам.

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о перспективности использования выпарных аппаратов с горизонтальными нагревательными элементами плоскооальной формы для концентрирования растворов в химической, пищевой и других отраслях промышленности.

В частности с участием авторов статьи по хоздоговору с концерном «Белнефтехим» разработан технический проект опытно-промышленной выпарной установки (ОПВА) для регенерации осадительной ванны (раствор роданистого натрия) в цехе «Нитрон» РУП «Полимир» взамен двух действующих двухкорпусных установок, изготовленных фирмой «Джон Томпсон», производительностью 40 т/ч по испаряемой влаге. В качестве кипятильников у них используются вертикальные кожухотрубные теплообменники с высотой труб 3–4 м, в которых из-за наличия гидростатического эффекта снижается полезная разность температур; происходит перегрев раствора и его частичное разложение. При этом средний удельный расход греющего пара составляет ~0,6 кг/кг, что приводит к существенным энергозатратам и завышенной стоимости готового продукта.

ОПВА включает в себя четыре ступени концентрирования в одном корпусе и рассчитан на производительность 40 т/ч по испаряемой влаге с удельным расходом греющего пара 0,29 кг/кг.

Литература

1. Выпарные трубчатые аппараты для химических производств. Каталог. – М.: ЦИНТИ, 1985.
2. Олевский, В. М. Роторно-пленочные тепло- и массообменные аппараты / В. М. Олевский, В. Р. Ручинский. – М.: Химия, 1977.
3. Выпарной аппарат для концентрирования растворов: пат. 4331 РБ, МПК⁷ В 01 D 1/04, С1 / А. И. Ершов [и др.]; заявитель и патентообладатель БГТУ. – а 19980492; заявл. 20.05.1998; опубл. 30.03.2002.
4. Ершов, А. И. Исследование теплообмена в секционированных теплообменных устройствах с плоскооальными трубами / А. И. Ершов, Ю. П. Лунчук // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и хим. технология. – 1999. – Вып. VII. – С. 47–52.
5. Ирвайн, Т. Успехи теплопередачи / Т. Ирвайн, Дж. Хартнетт. – М.: Мир, 1971. – С. 98–117.

И. А. Люtareвич, ассистент; В. А. Марков, профессор; Е. В. Перминов, доцент

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОТОКОВ И СЕПАРАЦИИ ФАЗ В РОТОРНОМ ДИСПЕРСИОННО-ПЛЕНОЧНОМ АППАРАТЕ

Research of distribution of tangential and axial speeds of gas in working zones of the device is executed, and also the mathematical description of trajectories of movement of particles of a liquid in the twirled gas stream is received. Presence of a liquid phase in the twirled gas stream has insignificantly affected change of structures of speeds that also is confirmed experimentally. On the basis of the numerical decision of system of the differential equations and with the account of experimentally received distribution of speeds of gas movement of particles of a liquid in a working zone of the rotor dispersion-film apparatus is designed. The received theoretical trajectories of movement of drops of a liquid were compared to experimental researches in which trajectories of movement of firm particles in the twirled stream were studied. Satisfactory convergence of compared results is received. The analysis of influence of regime parameters on hydrodynamics is executed.

Введение. В работе [1] приведены результаты исследований гидродинамики разработанного одноступенчатого роторного аппарата. Опыты проводились по изучению профилей скоростей газового потока в нижнем сечении аппарата, где закрутка газового потока осуществлялась благодаря тангенциально установленному входному патрубку 2 (рис. 1). Было установлено, что характер изменения осевых скоростей, также тангенциальных, на этом участке незначительно отличается для разных сечений по высоте диспергирующего устройства (рис. 1).

Основная часть. Для многоступенчатого аппарата (на рис. 1 представлен двухступенчатый) дальнейшее поддержание закрутки осуществляется благодаря вращающимся лопастным отбойникам 6 и крыльчатке 7, что приводит к изменению профилей скоростей между диспергирующими устройствами.

Поскольку распределение скоростей газового потока влияет на гидродинамику взаимодействующих фаз, эффективность их сепарации и массообмена, а также гидравлическое сопротивление аппарата, то были проведены исследования по определению влияния величины средней скорости газового потока w_{cp} на профили тангенциальной и осевой скоростей в трехступенчатом роторном дисперсионно-пленочном аппарате.

Исследования проводились на экспериментальной установке, представленной на рис. 1. Диаметр аппарата составлял 0,195 м, диспергирующих устройств – 0,054 м, угол α входного патрубка к горизонтали – 30° . Диспергирующие устройства выполнены в виде полых перфорированных цилиндров (или конусов) высотой 0,13 м с отбортовкой, чтобы избежать перелива жидкости. Частотным преобразователем устанавливалась необходимая частота вращения вала. Газ подавался в аппарат по трубопроводу вентилятором. Расход газа регулировался заслонкой и измерялся при помощи трубки Пито. Принцип работы аппарата описан в [1].

Замеры локальных скоростей в аппарате проводились с помощью зонда в трех сечениях каждой рабочей зоны аппарата (на рис. 1 зона РЗ₁ и РЗ₂) при различных режимах его работы: при переменных средних скоростях газа на сечение $w_{cp} = 1,6-4,2$ м/с и частоте вращения ротора $n = 600-1400$ мин⁻¹.

Обработка опытных данных и расчеты тангенциальной и осевой скоростей газового потока определялись по методике, указанной в [1].

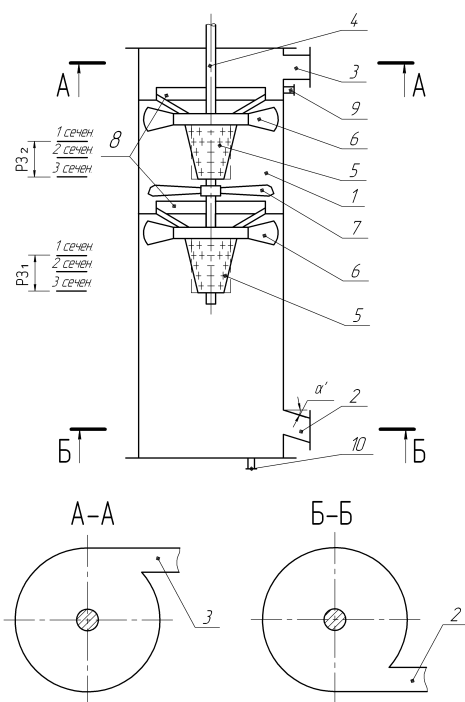


Рис. 1. Конструкция роторного дисперсионно-пленочного аппарата:

- 1 – корпус; 2, 3 – тангенциальные входной и выходной патрубки; 4 – вал; 5 – диспергирующие устройства; 6 – лопастные отбойники; 7 – крыльчатка; 8 – переливные устройства; 9, 10 – штуцера для подвода и отвода жидкости

Для второй и третьей ступеней контакта в отличие от первой частота вращения ротора оказывает влияние на профили локальных скоростей газа, причем в большей степени на тангенциальную составляющую (рис. 2), характер изменения которой такой же, как и для первой ступени [1]. Что касается осевой составляющей полной скорости, то она не меняет своего направления в рассматриваемых сечениях рабочей зоны РЗ₂ в зависимости от режимных параметров работы аппарата (рис. 2). Для этих зон распределение скоростей газа неодинаково, что является отличительной особенностью аэродинамики первой контактной ступени аппарата и последующих. Это объясняется тем, что структура газового потока на первой ступени контакта сформирована тангенциальным вводом газа, а на последующих ступенях – за счет крыльчаток, установленных на валу.

Наличие жидкой фазы в закрученном газовом потоке незначительно повлияло на изменение профилей скоростей, что также подтверждено экспериментально (рис. 3).

После изучения характера изменения локальных скоростей газового потока в рабочих зонах роторного дисперсионно-пленочного аппарата были проведены расчеты траекторий движения частиц диспергируемой жидкости, что позволило определить время контакта фаз в дисперсионно режиме и, следовательно, оценить влияние

режимных параметров работы аппарата на эффективность проводимых в нем процессов.

При расчетах траекторий движения капель жидкости в закрученном потоке сделаны следующие допущения: на частицу жидкости действуют основные обобщенные силы – сила гидродинамического воздействия со стороны газового потока и сила тяжести, капля имеет шарообразную форму и взаимное влияние частиц жидкости при их движении отсутствует.

На основании уравнения Лагранжа II рода с учетом принятых допущений получена система дифференциальных уравнений, описывающая движение капель жидкости в закрученном потоке:

$$\begin{cases} dv_r / d\tau - v_\varphi^2 / r = k \cdot \psi \cdot v_r \cdot |\bar{v}_{от}|, \\ dv_\varphi / d\tau + v_\varphi \cdot v_r / r = k \cdot \psi \cdot (U_\varphi - v_\varphi) \cdot |\bar{v}_{от}|, \\ dv_z / d\tau = k \cdot \psi \cdot (U_z - v_z) \cdot |\bar{v}_{от}| - g, \end{cases} \quad (1)$$

где v_r, v_φ, v_z – соответственно радиальная, тангенциальная и осевая скорости капли, м/с; r – текущий радиус, м; $k = 3 \cdot \rho_r / (4 \cdot \rho_\varphi \cdot d_\varphi)$, здесь ρ_r, ρ_φ – плотность газа и частицы жидкости, кг/м³; d_φ – диаметр частицы жидкости, м; ψ – коэффициент сопротивления среды; $|\bar{v}_{от}|$ – модуль полной относительной скорости капли, м/с; U_φ, U_z – радиальная и тангенциальная составляющие скорости газа, м/с; g – ускорение свободного падения, м/с².

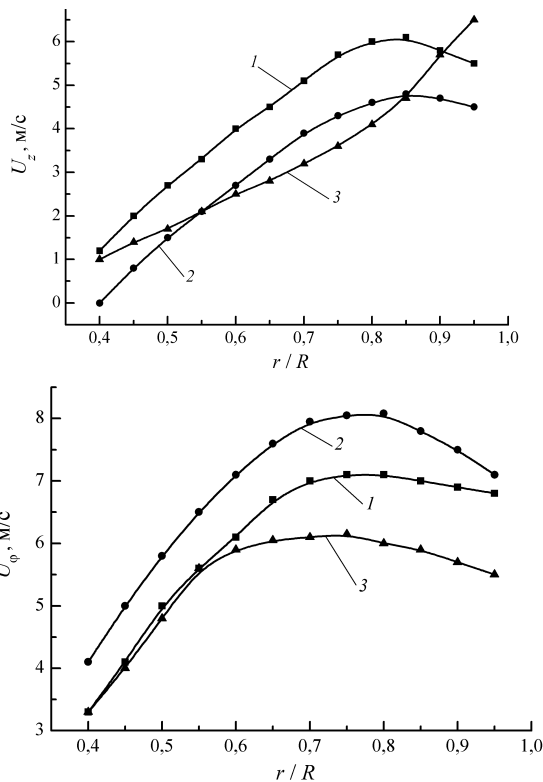


Рис. 2. Профили осевой и тангенциальной скоростей по сечению аппарата в зоне РЗ₂ при $w_{ср} = 3$ м/с и $n = 1000$ мин⁻¹: 1 – 1-е сечение; 2 – 2-е; 3 – 3-е

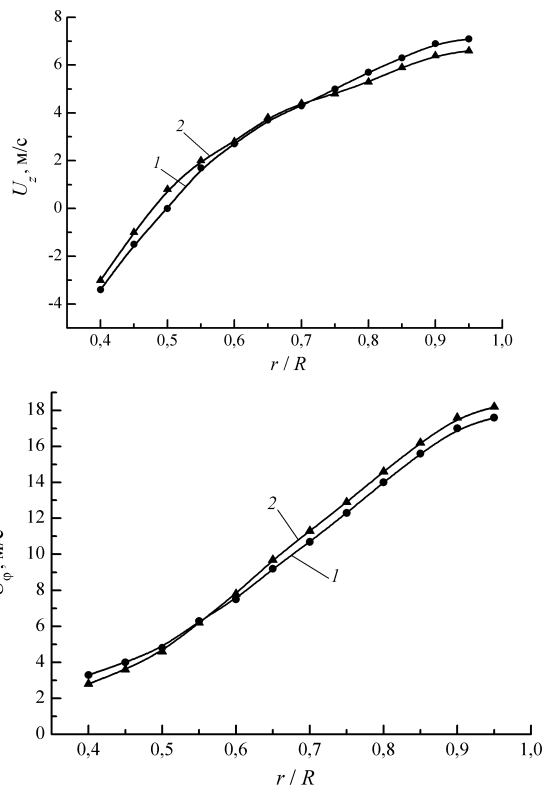


Рис. 3. Профили осевой и тангенциальной скоростей во втором сечении РЗ₁ аппарата при $n = 1000$ мин⁻¹ и $w_{ср} = 3$ м/с: 1 – $q = 0$; 2 – $q = 1,3$ м³/(м²·ч)

Для решения системы (1) был применен численный метод Рунге – Кутты – Фельберга. С помощью ЭВМ произведен расчет движения капель жидкости различного размера и получены траектории их движения (рис. 4).

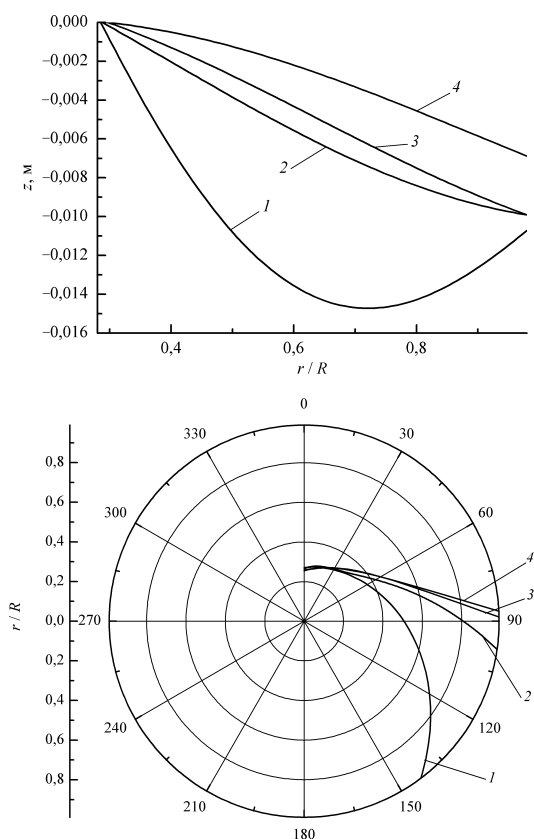


Рис. 4. Движение частиц жидкости в вертикальной и горизонтальной плоскостях при $w_{cp} = 3$ м/с и $n = 1000$ мин⁻¹:
1 – $d_{ч} = 0,1$ мм, 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 1,2

Анализ представленных зависимостей показывает, что мелкие частицы (кривая 1) сразу увлекаются газовым потоком и практически соответствуют его траектории. Более крупные частицы в силу своей инерционности движутся вниз под действием массовых сил, и газовый поток не оказывает существенного влияния на их движение. Исходя из этого, можно отметить, что процесс массообмена, мокрой очистки газа от твердых взвешенных частиц желательнее проводить при более мелком диспергировании жидкости, поскольку увеличивается не только поверхность межфазного контакта, но и время пребывания частиц в аппарате.

Частота вращения ротора на движение частиц (в вертикальной плоскости) как малого, так и большого диаметров не оказывала существенного

воздействия. При движении частиц в горизонтальной плоскости увеличение частоты вращения ротора уменьшает влияние газового потока на движение более крупных частиц, так как увеличивается центробежная сила. Для мелких частиц воздействие центробежной силы уменьшается, и на их движение частота вращения ротора оказывает меньшее воздействие по сравнению с влиянием газового потока.

Полученные теоретические траектории движения капель жидкости сравнивались с экспериментальными исследованиями, в которых изучались траектории движения твердых частиц в закрученном потоке. Получена удовлетворительная сходимость сравниваемых результатов. Среднее относительное отклонение расчетных и экспериментальных величин составило около 9%. Поэтому для инженерных расчетов движения капель диспергируемой жидкости можно использовать уравнения (1).

Результаты анализа движения капель жидкости показывают, что с уменьшением диаметра капель жидкости возможен их унос из зоны контакта при увеличении диаметра аппарата. Поэтому аппарат целесообразно изготавливать диаметром не более 0,5–1 м, что соответствует рекомендациям других авторов для такого типа аппаратов [2, 3].

Выводы

1. Выполнено исследование распределения тангенциальной и осевой скоростей газа в рабочих зонах аппарата, а также получено математическое описание траекторий движения частиц жидкости в закрученном газовом потоке.

2. На основе численного решения системы дифференциальных уравнений и с учетом экспериментально полученного распределения скоростей газа рассчитано движение частиц жидкости в рабочей зоне роторного дисперсионно-пленочного аппарата. Выполнен анализ влияния режимных параметров на гидродинамику.

Литература

1. Люতারевич, И. А. Исследование гидродинамики в неорошаемом роторном массообменном аппарате / И. А. Люতারевич, В. А. Марков, А. И. Вилькоцкий // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2006. – Вып. XIV. – С. 103–105.

2. Пленочная тепло- и массообменная аппаратура / В. М. Олевский [и др.]; под общ. ред. В. М. Олевского. – М.: Химия, 1988. – 240 с.

3. Василюнец, И. М. Роторные пленочные аппараты в пищевой промышленности / И. М. Василюнец, А. Г. Сабуров. – М.: Агропромиздат, 1989. – 136 с.

С. К. Протасов, доцент; А. А. Боровик, доцент; Н. А. Костюченко, студент

ПЕРЕПАД ДАВЛЕНИЯ НА МАССООБМЕННОЙ СИТЧАТОЙ ТАРЕЛКЕ

In the article the results of experimental researches of hydraulic resistance plate separator are submitted. Carry-over of liquid in the effluent gas stream between two plates is studied. The influence of regime and geometrical parameters on losses of pressure is shown. Calculation dependences of carry-over of liquid in the effluent gas stream and hydraulic resistance are received. Diapasons of stable work are determined.

Введение. Для расчета перепада давления на ситчатой массообменной тарелке с переливными устройствами обычно принимают, что перепад давления на орошаемой тарелке $\Delta p_{ор}$ равен сумме перепадов давления на сухой тарелке $\Delta p_{сух}$, перепада, обусловленного силами поверхностного натяжения, Δp_{σ} и перепада, который затрачивается на преодоление давления столба жидкости на тарелке, $\Delta p_{ст}$:

$$\Delta p_{ор} = \Delta p_{сух} + \Delta p_{\sigma} + \Delta p_{ст}. \quad (1)$$

В некоторых литературных источниках используют величину перепада давления в газожидкостном слое:

$$\Delta p_{г-ж} = \Delta p_{\sigma} + \Delta p_{ст}. \quad (2)$$

При определении перепада давления $\Delta p_{сух}$, затрачиваемого на преодоление гидравлического сопротивления неорошаемой ситчатой тарелки, применяют метод Вейсбаха для определения потерь давления в местных сопротивлениях:

$$\Delta p_{сух} = \xi \frac{\rho_{г} w_{о}^2}{2}; \quad (3)$$

где ξ – коэффициент гидравлического сопротивления тарелки; $\rho_{г}$ – плотность газа (пара), кг/м^3 ; $w_{о}$ – скорость газа (пара) в отверстиях ситчатой тарелки, м/с .

Коэффициент гидравлического сопротивления ситчатой тарелки не является постоянной величиной.

Анализ литературных данных показывает, что коэффициент гидравлического сопротивления ситчатой тарелки зависит от режима течения газа в отверстиях тарелки (Re_o), толщины полотна тарелки δ , диаметра отверстий d_o , шага между отверстиями t и способа изготовления отверстий (сверление, штамповка и т. д.).

Для практического использования в работе [1] предложены зависимости:

$$\xi = K \left[0,4(1,25 - \varphi) + \lambda \frac{\delta}{d_o} + (1 - \varphi)^2 \right], \quad (4)$$

где K – коэффициент, который зависит от отношения δ/d_o и определяется с помощью опытной графической зависимости; φ – доля живого сечения тарелки; λ – коэффициент трения в гладких трубах.

$$\xi = \frac{1}{K_1^2} \left(\frac{t}{d_o} \right)^{0,2} (1 - \varphi^2), \quad (5)$$

где K_1 – коэффициент, зависящий от δ/d_o и Re_o и определяемый с помощью опытной графической зависимости;

$$\xi = (1 - \varphi)^2 + (0,5 - 0,4\varphi) + \frac{4000\varphi d_o}{Re_o^{0,2}} \frac{\delta}{d_s}; \quad (6)$$

$$\xi = A \frac{1 - \varphi^2}{\varphi^{0,2} \left(\frac{\delta}{d_o} \right)^{0,2}}, \quad (7)$$

где $A = 0,94$ или $A = 1$ для треугольного и квадратного расположения отверстий на тарелке.

Основная часть. Диапазон устойчивой работы стандартной ситчатой тарелки находится в пределах изменения скорости газа w_k , рассчитанной на полное сечение массообменного аппарата, в пределах от 0,5 до 1,2 м/с .

Согласно ОСТ 26-01-125-81, ситчатые тарелки используются с долей живого сечения φ от 0,03 до 0,16, толщиной полотна тарелки δ от 3 до 10 мм и диаметром отверстий d_o от 2 до 8 мм .

Расчеты коэффициента гидравлического сопротивления ξ по зависимостям (4), (5), (6) и (7) выполняли для ситчатой тарелки с диаметром отверстий $d_o = 5$ мм , толщиной полотна $\delta = 5$ мм , шагом между отверстиями $t = 12$ мм и живым сечением $\varphi = 0,11$. При этом меняли скорость газа w_k в диапазоне устойчивой работы тарелки.

Расчетные данные сведены в табл. 1.

Таблица 1
Расчет коэффициента ξ по зависимости (4), (5), (6), (7) и (10)

$w_k, \text{м/с}$	0,6	0,8	1,0	1,2	$\xi_{ср}$
ξ_4	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
ξ_5	1,40	1,37	1,34	1,29	1,35
ξ_6	1,74	1,71	1,69	1,67	1,70
ξ_7	1,46	1,46	1,46	1,46	1,46
ξ_{10}	1,51	1,43	1,36	1,31	1,40

Анализ зависимостей и расчетных значений коэффициента ξ показывает, что его величина существенно не отличается при расчете по формулам (4), (5) и (7), однако зависимости (4) и (7) не учитывают влияния скорости газа.

Значения коэффициента ξ , полученные по формуле (6), на 20% больше остальных.

Для расчета коэффициента гидравлического сопротивления ξ по формулам (4) и (5) необходимо использовать графические зависимости для определения коэффициента K , что усложняет расчеты.

Чтобы выявить влияние скорости газа и доли живого сечения тарелки на величину коэффициента гидравлического сопротивления ξ , нами были проведены опыты на установке, приведенной на рисунке.

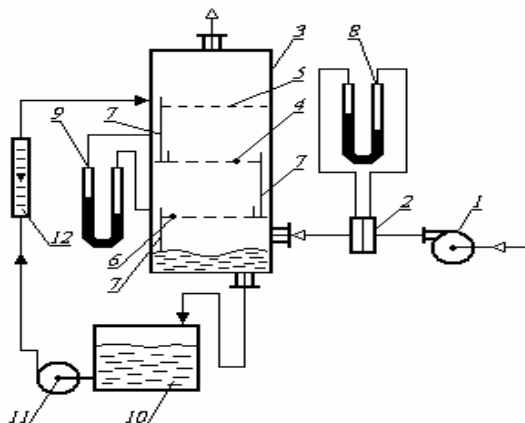


Рисунок. Схема лабораторной установки:
1 – воздуходувка; 2 – измерительная диафрагма;
3 – корпус аппарата; 4 – исследуемая ситчатая тарелка; 5, 6 – распределительные тарелки;
7 – переливные устройства;
8, 9 – дифференциальные манометры;
10 – емкость; 11 – насос; 12 – ротаметр

Исследования проводили на ситчатой тарелке с геометрическими параметрами, которые использовали для расчета ξ . Скорость газа w_k устанавливали в пределах от 0,6 до 3,2 м/с. Живое сечение тарелки изменяли в пределах от 0,05 до 0,11 за счет количества отверстий. Переливные устройства были заглушены.

В результате обработки опытных данных была получена зависимость гидравлического сопротивления сухой ситчатой тарелки $\Delta p_{\text{сух}}$ от скорости газа w_k и живого сечения тарелки ϕ :

$$\Delta p_{\text{сух}} = 0,6 w_k^{1,8} \phi^{-2,14}. \quad (8)$$

Из формулы (3) выразим коэффициент гидравлического сопротивления тарелки и подставим вместо $\Delta p_{\text{сух}}$ его выражение из (8):

$$\xi = \frac{\Delta p_{\text{сух}}}{\frac{\rho_r w_o^2}{2}} = \frac{0,6 w_k^{1,8} \phi^{-2,14}}{\rho_r \frac{w_o^2}{2}}. \quad (9)$$

Заменим в выражении (9) w_o на w_k из соотношения $w_o = w_k / \phi$.

Тогда получим опытную зависимость для расчета коэффициента гидравлического сопротивления ситчатой тарелки

$$\xi = \frac{0,6 w_k^{1,8} \cdot \phi^{-2,14} \cdot 2}{\rho_r \frac{w_k^2}{\phi^2}} = \frac{1,2}{\rho_r \phi^{0,14} w_k^{0,2}}. \quad (10)$$

Полученное выражение (10) показывает, что коэффициент гидравлического сопротивления ситчатой тарелки зависит от плотности газа (пара), живого сечения и скорости газа.

Для сопоставления полученной зависимости (10) с известными выполнены расчеты, которые представлены в табл. 1 в виде ξ_{10} .

Из таблицы видно, что данные, полученные по формуле (10), лучше всего согласуются с данными формулы (5) по характеру изменения в зависимости от скорости газа. По абсолютной величине среднего значения $\xi_{\text{ср}}$ в пределах скоростей от 0,6 до 1,2 м/с наши данные практически совпадают с данными, полученными по формулам (4) и (7).

Перепад давления, обусловленный силами поверхностного натяжения рассчитывают по формуле

$$\Delta p_{\sigma} = \frac{4\sigma}{d_o}, \quad (11)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости, Н/м.

Перепад давления $\Delta p_{\text{ст}}$, обусловленный статическим давлением находящейся на полотне тарелки жидкости, зависит от высоты столба жидкости h , м, и плотности газожидкостного слоя $\rho_{\text{см}}$:

$$\Delta p_{\text{ст}} = g \rho_{\text{см}} h, \quad (12)$$

где g – ускорение свободного падения, м/с².

Плотность смеси жидкости и газа $\rho_{\text{см}}$ в свою очередь является величиной переменной и зависит от многих факторов.

Представленная в работе [2] опытная зависимость плотности воздуховодяной смеси от скорости газа для различных живых сечений и диаметров отверстий в тарелке свидетельствует, что $\rho_{\text{см}}$ уменьшается от 400 до 200 кг/м³ при увеличении скорости газа по колонне от 0,6 до 1,2 м/с.

В работе [3] получена зависимость для расчета плотности газожидкостной смеси в зависимости от скорости газа и плотности орошения:

$$\rho_{\text{см}} = \rho_{\text{ж}} (1 - K_2 q^{n_2} w_k^{K_3 \cdot q}), \quad (13)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, кг/м³; $K_2 = 0,465 h^{-0,121}$; q – плотность орошения, м³/(м·ч); $n_2 = 0,000983 h^{-1,515}$; $K_3 = 0,000042 h^{-2,73}$.

Касаткин П. Г. и сотрудники [4] получили опытную зависимость для расчета перепада давления, зависящую от высоты столба жидкости на тарелке:

$$\Delta p_{ст} = \frac{0,33\rho_{ж}h^{1,2}g}{w_{к}^{0,4}\varphi^{0,1}}. \quad (14)$$

С целью сопоставления предложенных зависимостей проведены расчеты для системы воздух – вода. В расчетах принимали значения $\varphi = 0,11 \text{ м}^2/\text{м}^2$, $h = 0,06 \text{ м}$, $q = 3 \text{ м}^3/(\text{м}\cdot\text{ч})$.

Результаты расчетов сведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчет $\Delta p_{ст}$ по данным работ [2–4] и зависимостей (14), (15)

$w_{к}, \text{ м/с}$	0,6	0,8	1,0	1,2
$\Delta p_{ст2}$	217	176	165	123
$\Delta p_{ст3}$	215	189	168	149
$\Delta p_{ст4}$	170	158	138	128
$\Delta p_{ст5}$	206	193	184	176

Перепады давления $\Delta p_{ст2}$ и $\Delta p_{ст3}$ рассчитывали по формуле (12). При определении $\Delta p_{ст2}$ использовали опытные значения плотности газожидкостного слоя работы [2], а для определения $\Delta p_{ст3}$ – значения $\rho_{см}$, рассчитанные по формуле (13). Значения $\Delta p_{ст4}$ определяли по зависимости (14).

Из табл. 2 видно, что зависимость (14) дает более низкие значения по сравнению с данными работ [2, 3], которые между собой согласуются с точностью 7%. При этом только зависимость (13) учитывает влияние количества подаваемой жидкости на тарелку.

Нами были проведены опыты на системе вода – воздух по определению перепада давления, возникающего при прохождении газа через слой жидкости на тарелке диаметром 0,24 м. Кроме изменения скорости газа от 0,5 до 1,2 м/с, меняли высоту переливной планки в пределах от 0,03 до 0,08 м и плотность орошения в пределах от 1 до 9 м³/(\text{м}\cdot\text{ч}).

Схема опытной установки представлена на рисунке.

В результате обработки опытных данных была получена зависимость для расчета перепада давления, который затрачивается на преодоление сопротивления столба газожидкостного слоя на ситчатой тарелке:

$$\Delta p_{ст} = 7,36 \frac{q^{0,075} h^{0,766}}{w_{к}^{0,23}}, \quad (15)$$

где h – высота переливной планки, мм.

По формуле (15) выполнены расчеты $\Delta p_{ст5}$ при $q = 3 \text{ м}^3/(\text{м}\cdot\text{ч})$, $h = 60 \text{ мм}$. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Сопоставление полученных значений $\Delta p_{ст5}$ с данными других авторов показывает, что наши результаты лучше всего согласуются с результатами работ [2, 3].

Заключение. В результате проведенных исследований получена простая зависимость для расчета коэффициента гидравлического сопротивления ситчатой массообменной тарелки, которая учитывает влияние скорости газа и его плотности.

Получена расчетная формула для определения гидравлического сопротивления столба жидкости на тарелке. Полученные зависимости (10) и (15) позволяют, используя известные формулы (1), (3) и (11), рассчитать перепад давления на орошаемой ситчатой тарелке.

Литература

1. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: справочник / Г. Г. Рабинович [и др.]; под ред. Е. Н. Судакова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 568 с., ил.
2. Кутателадзе, С. С. Гидродинамика газожидкостных систем / С. С. Кутателадзе, М. А. Стырькович. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергия, 1976. – 296 с.
3. Протасов, С. К. Расчет гидравлического сопротивления ситчатой тарелки с учетом режимов ее работы / С. К. Протасов, А. А. Боровик, Е. Ю. Карабач // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2004. – Вып. XII. – С. 175–179.
4. Пенный режим и пенные аппараты / Э. Я. Тарат [и др.]; под ред. И. П. Мухленова, Э. Я. Тарата. – Л.: Химия, 1977. – 304 с., ил.

С. В. Ярмолик, ассистент; Д. И. Чиркун, ассистент;
А. Э. Левданский, доцент; Э. И. Левданский, профессор

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ В РОТОРНО-ГРАВИТАЦИОННОМ КЛАССИФИКАТОРЕ

In the article the outcomes of experimental researches of process of division of bulk materials in the rotor gravitational classifier are submitted. The advantages and lacks of used gravitational classifiers are marked and the necessity of mining of an improved design of the rotor gravitational classifier is justified. Are adduced the design concept of the rotor gravitational classifier and general view of the experimental installation, the description of a principle of operation of the classifier and technique of realization of experiment is given. Influencing rotational speed of disks and speed of an airflow on section of the classifier on efficiency of process of division of materials is investigated. The graphic relations of value of the boundary size and sharpnesses of a classification from speed of an airflow on section of the classifier are obtained. The efficiency of classification is determined at the different boundary sizes and the range of boundary fineness of aggregate with most high performance of division is established.

Введение. Современное производство предъявляет высокие требования к качеству порошкообразных материалов, в то же время несовершенство процессов измельчения не всегда позволяет получить продукт с заданным дисперсным составом. Поэтому в технологических процессах приготовления сыпучих материалов устанавливают специальные устройства – классификаторы. Процесс классификации может осуществляться двумя принципиально разными способами: грохочением на перфорированной поверхности либо в потоке воздушной или водной среды. Более прогрессивными являются сухие способы разделения в аппаратах с воздушными потоками [1, 2]. Гравитационные классификаторы по сравнению с другими типами воздушных классификаторов отличаются простотой конструкции и надежностью работы. Однако большинство из разработанных конструкций, как показывает проведенный анализ, имеют сравнительно невысокую эффективность разделения, что вызвано в основном неравномерностью распределения материала в рабочем объеме классификатора [1].

Основная часть. Для повышения эффективности классификации сыпучих материалов на кафедре механики материалов и конструкций БГТУ была разработана новая, более совершенная конструкция роторно-гравитационного классификатора, приведенная на рис. 1. Отличительной особенностью разработанной конструкции является наличие вращающихся дисков, благодаря которым обеспечивается равномерное распределение материала в рабочем объеме классификатора.

Процесс классификации в разработанной конструкции осуществляется следующим образом. Исходный материал через загрузочный патрубок подается на вращающийся диск клас-

сификатора. Под действием центробежной силы полидисперсный материал движется к периферии диска и равномерно распределяется в кольцевом зазоре между диском и корпусом классификатора. Далее под действием гравитационных сил частицы материала начинают двигаться вниз, попадают на пересыпной конус и опять направляются на нижележащий от конуса вращающийся диск. Таким образом, исходный материал, двигаясь вниз, многократно пересыпается с дисков на конусы и наоборот. Навстречу падающим частицам движется создаваемый вентилятором поток воздуха, который многократно пронизывает падающий слой материала, откуда подхватывает и уносит с собой мелкие частицы. Крупные частицы, преодолевая силу воздушного сопротивления, опускаются вниз.

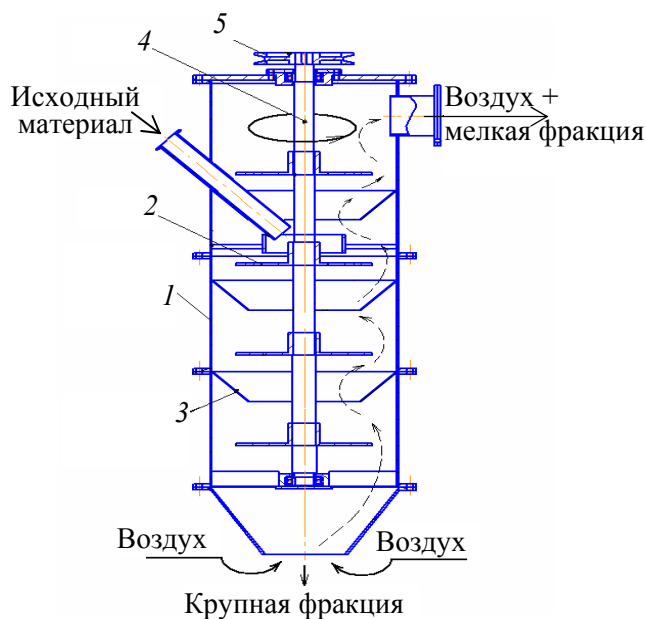


Рис. 1. Схема роторно-гравитационного классификатора:

1 – корпус; 2 – диск; 3 – пересыпной конус; 4 – вал; 5 – приводной шкив

Для оценки эффективности работы и области применения разработанного классификатора была собрана экспериментальная установка, представленная на рис. 2.

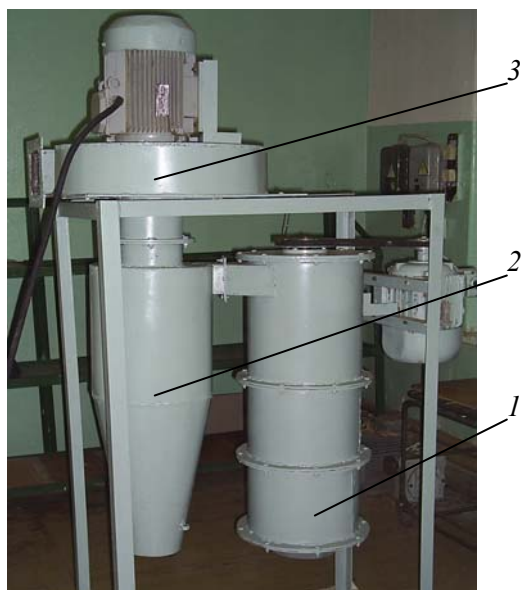


Рис. 2. Общий вид экспериментальной установки: 1 – классификатор; 2 – циклон; 3 – вентилятор

Для определения технологических характеристик классификатора были проведены серии экспериментов по исследованию влияния таких параметров, как частота вращения дисков и скорость воздушного потока по сечению классификатора, на процесс разделения.

В качестве исследуемого материала использовался кварцевый песок. На первоначальном этапе исследований был выполнен рассев песка на ситах и определен его гранулометрический состав.

В ходе исследования влияния частоты вращения дисков на качество разделения было установлено, что эффективность классификации растет до частоты 500 мин^{-1} , затем существенного повышения эффективности не наблюдается. Из этого следует, что диски выполняют в основном распределительную функцию, т. е. служат для равномерного распределения исходного материала по рабочему объему классификатора.

Для оценки влияния скорости воздушного потока по сечению классификатора на качество разделения была проведена серия экспериментов при постоянной частоте вращения дисков 500 мин^{-1} и различных скоростях воздушного потока (от 2 до 7 м/с).

После каждого опыта определяли гранулометрический состав мелкого и крупного продуктов и строили интегральные кривые распределения частиц по размерам для исходного, мелкого и крупного продуктов

(рис. 3). Затем были определены вероятности попадания частицы с размером δ в крупный продукт по формуле

$$T(\delta) = \frac{G_2}{G_0} \frac{dR_2(\delta)}{dR_0(\delta)} = 1 - \frac{G_1}{G_0} \frac{dR_1(\delta)}{dR_0(\delta)}, \quad (1)$$

где $R_0(\delta)$, $R_1(\delta)$, $R_2(\delta)$ – остатки на сите с диаметром отверстия δ соответственно исходного, мелкого и крупного продуктов; G_0 , G_1 и G_2 – соответствующие массовые потоки.

По результатам расчетов были построены кривые изменения вероятностей $T(\delta)$, называемые кривыми разделения (рис. 4).

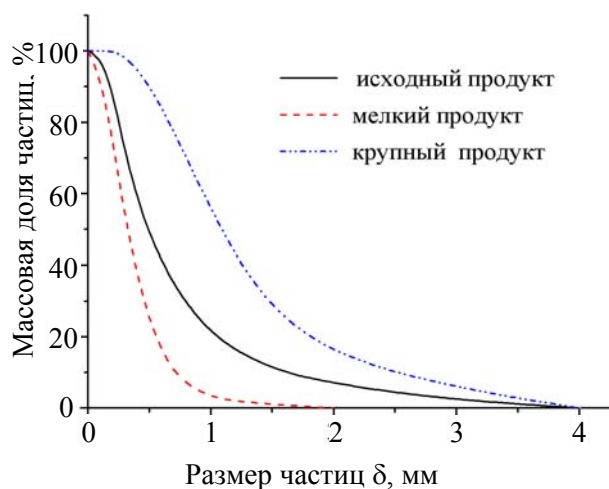


Рис. 3. Интегральные кривые распределения исходного, мелкого и крупного продуктов

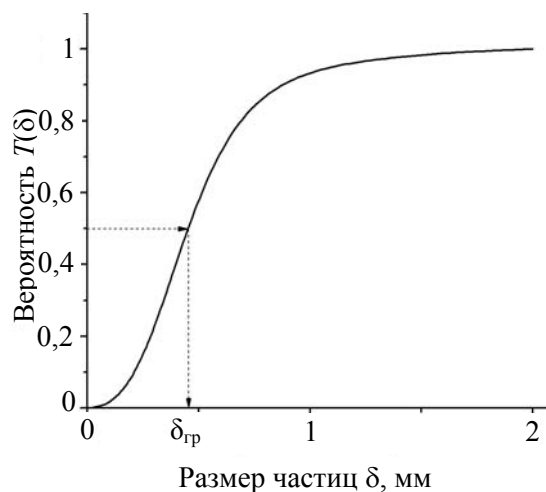


Рис. 4. Кривая разделения

Кривые разделения позволяют определить остроту сепарации и величину граничного размера разделения, т. е. размер частиц, вероятность выноса которых в крупный и мелкий продукты равна 0,5.

Граничный размер является главным режимным показателем и определяет возможность использования классификатора для разделения

конкретных сыпучих материалов, а острота сепарации характеризует качество классификации относительно граничного размера.

При идеальной классификации все частицы размером меньше граничного $\delta_{гр}$ попадают в мелкий продукт, а размером больше граничного – в крупный. В реальном процессе кривая разделения плавно изменяется от нуля до единицы, как это видно из графика (рис. 4). Очевидно, что более крутой наклон кривой разделения указывает на более близкую к идеальной классификацию, т. е. на более качественное разделение. Крутизна наклона кривой оценивается остротой сепарации $\chi_{25/75}$, которая рассчитывается по формуле

$$\chi_{25/75} = \delta_{25} / \delta_{75}, \quad (2)$$

где δ_{25} и δ_{75} – размеры частиц, вероятности попадания которых в крупный продукт равны 0,25 и 0,75 соответственно.

После определения значения граничного размера и остроты сепарации для различных скоростей воздуха были построены графики зависимостей граничного размера и остроты сепарации от скорости воздуха по сечению классификатора (рис. 5). Как видно из представленных графиков, граничный размер увеличивается с увеличением скорости воздуха по сечению классификатора от 0,07 до 0,6 мм. Острота сепарации достигает максимума при скорости воздушного потока 4,5 м/с, а затем плавно уменьшается. Данный показатель позволяет производить сравнительную оценку работы классификаторов.

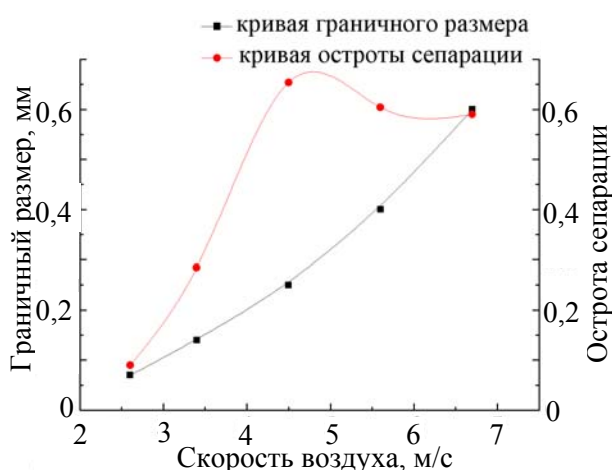


Рис. 5. Зависимость граничного размера и остроты сепарации от скорости воздуха

Важной характеристикой процесса разделения материалов является также эффективность классификации, которая определяется

как разность между извлечением для одного из продуктов и его загрязнением другим продуктом.

Для оценки качества разделения материалов относительно определенного граничного размера были рассчитаны значения эффективностей для различных граничных размеров и на основании полученных данных построен график зависимости эффективности от граничного размера (рис. 6).

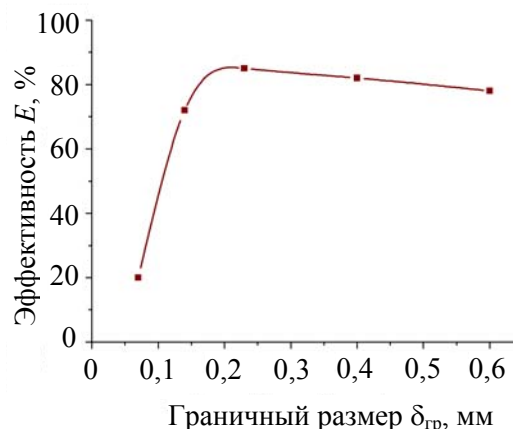


Рис. 6. Эффективность разделения классификатора

Как видно из графика (рис. 6), разработанный роторно-гравитационный классификатор обеспечивает наиболее высокую эффективность разделения ($E = 80-85\%$) при граничных размерах 0,2–0,4 мм.

Вывод. На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- наибольшее влияние на качество разделения оказывает скорость воздуха по сечению классификатора. Наличие вращающихся дисков позволяет равномерно распределить материал по всему рабочему объему аппарата, что значительно повышает качество разделения;
- эффективность разделения в разработанном классификаторе достигает 80–85% на границах разделения 0,2–0,4 мм, что на 10–15% выше, чем во многих типовых конструкциях;
- полученные графические зависимости позволяют определить технологические параметры для различных границ разделения и ожидаемую эффективность классификации.

Литература

1. Барский, М. Д. Гравитационная классификация зернистых материалов / М. Д. Барский, В. И. Ревнивцев, Ю. В. Соколкин. – М.: Недра, 1974. – 232 с.
2. Мизонов, В. Е. Аэродинамическая классификация порошков / В. Е. Мизонов, С. Г. Ушаков. – М.: Химия, 1989. – 158 с.

Рефераты

УДК 631

Дормешкин, О. Б. **Научная работа как важнейший компонент деятельности кафедры в реализации обучающе-исследовательского принципа** // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 3–9.

В статье представлен анализ состояния исследований, проводимых на кафедре технологии неорганических веществ и общей химической технологии Белорусского государственного технологического университета по наиболее актуальным и важным научным направлениям. Основным научным направлением кафедры, сформулированным основателем научной школы профессором Печковским В. В., является проведение исследований в области химии и технологии фосфорсодержащих солей, удобрений и высокодисперсных пористых материалов. Приведены количественные данные, характеризующие результаты научной работы, по таким важнейшим показателям как объем финансирования, публикации, участие в конференциях и выставках. Особое внимание на кафедре уделяется работе по привлечению к научным исследованиям студентов. Сделан вывод, что кафедре удалось сохранить высокий научный потенциал, а значительное количество научных разработок внедрено либо принято к внедрению на промышленных предприятиях страны.

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

УДК 628.349:66.081.3

Жукова, И. Л. **Сорбция катионов металлов модифицированной древесиной из водных растворов электролитов** / И. Л. Жукова, С. Е. Орехова, Л. И. Хмылко // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 10–13.

Изучены особенности сорбции катионов металлов модифицированными древесными материалами. Исследован элементный состав отработанных сорбционных материалов. Установлено, что сорбция катионов металлов сопровождается снижением pH растворов вследствие накопления ионов водорода. Сопоставление величин сорбционной емкости сорбентов по катионам металлов с изменением pH растворов вследствие накопления ионов H^+ показывает, что имеет место неэквивалентный обмен. Полученные результаты рассмотрены с позиции теории заряженной матрицы, предложенной для полиэлектролитов, содержащих кислотные функциональные группы.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 7 назв.

УДК 541.49:546.492:546.723:546.817

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

Методами pH-метрического титрования и диализа проведено изучение процесса гидролиза в системах $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$. Установлено, что в обеих системах не наблюдается образования гетерополиядерных гидрокомплексов, а образуются только полиядерные формы алюминия (III) и железа (III).

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 10 назв.

УДК 621.762:621.318

Башкиров, Л. А. **Физико-химические свойства ферритов со структурой магнетоплюмбита $Sr_{0,75(1-x)}Ca_{0,25(1-x)}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$** / Л. А. Башкиров [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 17–20.

В работе приведены результаты исследования кристаллической структуры, удельной намагниченности, температуры Кюри и удельной электропроводности ферритов $Sr_{0,75(1-x)}Ca_{0,25(1-x)}Fe_{12-x}Co_xO_{19}$.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 11 назв.

УДК 536.42+537.31+546.73+54-165

Электропроводность и сенсорные свойства нестехиометричных по катионам кобальтитов $LaCo_{1+x}O_{3\pm\delta}$, $NdCo_{1+x}O_{3\pm\delta}$, $Nd_{1-x}Co_{1+x}O_{3\pm\delta}$ / С. В. Шевченко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 21–24.

В работе керамическим методом впервые синтезированы образцы кобальтитов $LaCo_{1+x}O_{3\pm\delta}$, $NdCo_{1+x}O_{3\pm\delta}$, $Nd_{1-x}Co_{1+x}O_{3\pm\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$), содержащие сверхстехиометрический кобальт. Исследована электропроводность и сенсорные свойства указанных кобальтитов. Показано, что для всех исследованных образцов в интервале температур 450–950 К наблюдается фазовый переход типа полупроводник – металл, сопровождающийся значительным увеличением электропроводности, энергия активации которой закономерно изменяется с изменением содержания кобальта в образцах. Показано, что кобальтит лантана $LaCo_{1,1}O_{3\pm\delta}$ обладает заметной чувствительностью на содержание паров этанола и аммиака в воздухе.

Табл. 2. Ил. 6. Библиогр. – 6 назв.

УДК 538.9:546.26:519.6

Красовская, Л. И. **Моделирование формирования углеродных наноструктур на частицах никелевого катализатора** / Л. И. Красовская, М. А. Брич // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 25–27.

Представлена молекулярно-динамическая модель, описывающая взаимодействия в системах, состоящих из атомов углерода и никеля. Кратко изложены результаты пробных расчетов взаимодействия атомов углерода на каталитической частице никеля. Показано, что при поступлении атомов углерода из газовой фазы к поверхности никеля имеет место тенденция к формированию на ней регулярной наноструктуры. Установлено, что доминирующий вклад в изменение состояния системы вносит миграция атомов углерода по поверхности кристалла никеля.

Ил. 1. Библиогр. – 10 назв.

УДК 541.145:621.382

Получение и исследование коллоидных систем на основе полупроводниковых фотокаталитических гетероструктур / Н. В. Богомазова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 28–31.

Показана возможность осуществления фотохимического синтеза нанодисперсного композита CdS/Ni в виде коллоидного раствора и изучено влияние состава растворов на стабильность коллоидных систем. Исследование оптических свойств полученных гидрозолей, включающих частицы CdS/Ni, позволило оценить характер квантоворазмерного увеличения ширины запрещенной зоны полупроводника CdS при увеличении размера коллоидных частиц гидрозоля. Показано, что фотосинтез нанодисперсных гетероструктур CdS/Ni приводит к интенсификации процесса фоторазложения воды по сравнению с CdS.

Табл. 3. Ил. 3. Библиогр. – 3 назв.

УДК 666.321:666.3(476)

Каолины Беларуси и перспективы их применения в производстве материалов строительного и технического назначения / И. А. Левицкий [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III; Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 32–36.

Проведено комплексное изучение природных и обогащенных каолинов трех месторождений Республики Беларусь. Исследованы химический, минералогический и гранулометрический состав, а также основные технологические показатели природного и обогащенного каолинового сырья. Определены физико-химические свойства синтезированных материалов различного назначения с использованием белорусских каолинов (плитки для полов, для внутренней облицовки стен, шамотные огнеупоры, санитарная керамика, хозяйственный фарфор), выявлены особенности их фазового состава и микроструктуры. Показана возможность применения данного вида белорусского сырья в керамическом производстве.

Табл. 3. Ил. 5. Библиогр. – 6 назв.

УДК 552.513.4:666.1+666.29+666.3+667.622.11

Глауконитовое сырье Республики Беларусь и пути его использования в силикатной промышленности / Левицкий И. А. [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 37–41.

Приведены результаты исследования возможности использования глауконитового сырья в производстве керамического кирпича, майоликовых изделий, фильтроэлементов, стекол архитектурно-строительного назначения, стеклокристаллических материалов и глазурей. Рассмотрены физико-химические свойства глауконитового сырья и синтезированных материалов. Показана роль глауконитового сырья в составах керамических масс, стекол и глазурей.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 3 назв.

УДК 661.85:541.18

Влияние реагентов-стабилизаторов и понизителей вязкости на устойчивость и структурно-реологические свойства суспендированных жидких комплексных удобрений (СЖКУ) на основе активированной фосфоритной муки / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 42–46.

Разработаны составы СЖКУ (НРК-удобрений) различных марок с широким содержанием полезных веществ на основе фосфоритной муки и солевых растворов. Изучены физико-химические свойства полученных суспензий. Показано, что их свойства зависят от состава исходных компонентов, размера твердых частиц, вязкости, плотности, степени осаждения твердой фазы, значения pH, текучести. Для стабилизации фосфорно-солевых суспензий вместо дорогостоящих и дефицитных природных глин предложено применять наряду с глинисто-карбонатными шламами доступные для сельского хозяйства соединения кальция. Показано, что полученные суспензии в присутствии соединений кальция обладают хорошими физико-химическими свойствами.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 5 назв.

УДК 663.833

Можейко, Ф. Ф. **Влияние связующих веществ на гранулирование комплексных удобрений с фосфоритной мукой** / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 47–51.

Изучено влияние влажности исходной шихты на процесс гранулирования комплексных удобрений. Показано, что оптимальное содержание жидкой фазы зависит от состава удобрений. С увеличением растворимости минеральных компонентов, особенно в присутствии мочевины, уменьшается влажность, необходимая для агломерирования НРК-удобрений. Показано, что введение в процесс агломерирования связующих добавок (лигносульфонатов, жидкого стекла, мочевино-формальдегидной смолы) способствует улучшению физико-механических свойств гранулированных комплексных удобрений – увеличивается статическая прочность агломератов, уменьшается гигроскопичность полученного продукта.

Табл. 2. Библиогр. – 6 назв.

УДК 541.182:532.135

Исследование процесса и продуктов дегидратации гелеобразного гидратированного оксида алюминия псевдобемитной структуры / Л. С. Ещенко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 52–55.

Изучен процесс удаления свободной, физико-механической, химически связанной воды из гидратированного оксида алюминия. Показано, что межслоевая вода, локализованная в межслоевом пространстве решетки бемита, начинает отщепляться при 140–150°C, а прекращает при 310–350°C. Дегидратация $AlOОН$ с образованием $\gamma-Al_2O_3$ происходит в интервале температур 200–380°C.

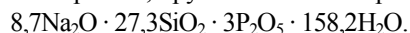
Установлено, что ЭРЖ, содержащие в качестве наполнителя гидратированный оксид алюминия в форме псевдобемита, активированные молекулами H_2O , проявляют ЭР-эффект.

Ил. 6. Библиогр. – 9 назв.

УДК 661.183.6+549.691

Ещенко, Л. С. **Исследование процесса и продуктов гелеобразования в системе жидкое стекло – фосфорная кислота** / Л. С. Ещенко, Г. М. Жук, А. И. Сумич // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 56–59.

Установлено влияние концентрации фосфорной кислоты, мольного соотношения P_2O_5 / Na_2O на золь-гель превращения, протекающие в бинарной системе раствор жидкого стекла – раствор H_3PO_4 . Определены условия, при которых происходит отверждение системы и образование продуктов в виде объемного рассыпчатого порошка, брутто-состав которого можно представить следующей формулой:



Показано, что растворимая часть продуктов гелеобразования включает гидрофосфат $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и средний фосфат натрия, $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$, а нерастворимая – $SiO_2 \cdot nH_2O$. В изотермических условиях исследован процесс сушки продуктов гелеобразования и установлен температурный интервал, в котором удаляется основное количество воды. Произведена оценка способности полученных продуктов отверждения – силикофосфатов – удалять ионы металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Sr^{2+}) из водных растворов по отношению к известным умягчителям воды, таким как фосфаты натрия.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 6 назв.

УДК 546.723.226

Салонилов, В. А. **Исследование процесса образования основных сульфатов железа (III) в системе $FeSO_4 - NH_4OH - O_2 - H_2O$** / В. А. Салонилов, А. В. Савко, А. Ф. Минаковский // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 60–64.

В работе приведены результаты исследований с использованием методов химического, рентгенофазового, термического и электронно-микроскопического анализов процесса образования основных сульфатов железа (III) в системе $FeSO_4 - NH_4OH - O_2 - H_2O$. Установлено влияние концентрации $FeSO_4$ и рН среды на скорость окисления Fe (II), химический, фазовый и дисперсный состав твердых продуктов. В результате определены условия образования кристаллических основных сульфатов железа (III) со структурой H_3O -ярозита, не содержащих других кристаллических продуктов окисления $FeSO_4$. Полученные данные могут использоваться для разработки физико-химических основ низкотемпературной технологии красных железоокисных пигментов, включающей стадию получения полупродуктов – основных сульфатов железа (III).

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 4 назв.

УДК 661.833

Исследование влияния карбамида на процесс разложения фосфорита фосфорной кислотой / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 65–71.

Изучен процесс разложения кингисеппского фосфорита экстракционной фосфорной кислотой в присутствии карбамида. Продукты исследованы методами химического анализа, рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии. Установлено, что с ростом содержания карбамида степень разложения фосфорита уменьшается. При сушке образующихся суспензий происходит дальнейшее разложение фосфорита, однако при этом степень разложения также уменьшается с ростом содержания карбамида, причем торможение процесса происходит более резко, чем до сушки. В продуктах сушки карбамидсодержащих суспензий установлено присутствие полифосфатов и аммонийных солей, количество которых увеличивается при увеличении содержания карбамида. Кроме того, при этом уменьшается доля водорастворимых фосфатов, но увеличивается количество фосфатов, не растворимых в воде, но растворимых в лимонной кислоте. Установлен фазовый состав продуктов разложения и предложен химизм процесса.

Табл. 3. Ил. 2. Библиогр. – 16 назв.

УДК 630.432

Кобец, О. И. **Синтез, исследование физико-химических и огнезащитных свойств дисперсий на основе аммонийных металлофосфатов** / О. И. Кобец, В. В. Богданова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 72–78.

Новые эффективные экономичные дисперсии аммонийных металлофосфатов получены золь-гель методом на основе известной рецептуры и исследованы их физико-химические и огнезащитные свойства. Установлено, что изменение фазового, химического состава металлофосфатных замедлителей горения и продуктов их термообработки (200–500 °С) приводит к увеличению теплоизолирующей способности. Композиции проявляют оптимальные огнезащитные свойства при условии образования на поверхности защищаемого материала вспучивающихся структур и/или низковязких расплавов, способствующих выходу летучих азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу. Показана возможность увеличения эффективности огнезащитных составов для целлюлозосодержащих материалов путем создания условий для реализации нескольких механизмов прекращения горения.

Табл. 3. Ил. 1. Библиогр. – 18 назв.

УДК 666.597:539.4

Дорожко, А. В. **Методика определения характеристик прочности и жесткости стоматологической стеклокерамики** / А. В. Дорожко, Н. М. Кузьменкова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 79–81.

Проведен критический анализ известных методов испытания прочностных характеристик стеклокерамических материалов, предназначенных для изготовления зубных протезов путем послойного нанесения на металлическую основу опалового, дентинового и эмалевого слоев. Указывается на некорректность методики, заложенной в СТБ 51735–2002. Предлагается скорректированная методика определения модуля Юнга и предела прочности при изгибе на усовершенствованном испытательном комплексе АИСК-2 на базе разрывной машины ИР 5046-5. Испытания стеклокерамического материала, полученного в системе $K_2O - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - SnO_2 - ZrO_2$ показали высокую точность измерений механических свойств.

Ил. 2. Библиогр. – 5 назв.

УДК 661.631.85

Антипов, С. В. **Механохимическая активация фосфоритов в процессах получения кормовых обесфторенных фосфатов и НРК-удобрений** / С. В. Антипов, М. Т. Соколов // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 82–85.

В работе показана роль фосфора для животных и растений, а также потребность в кормовых фосфатах и комплексных фосфорсодержащих удобрениях. Предложен альтернативный способ переработки природных фосфатов, основанный на механохимической активации фосфорсодержащих смесей с целью получения кормовых фосфатов и комплексных НРК-удобрений. Показано влияние механохимической активации на снижение температуры гидротермического обжига и увеличение относительного содержания усваиваемой формы фосфора в активированных образцах. Так, после предварительной механохимической активации фосфорсодержащих смесей температура гидротермического обжига была снижена на 300°С, при этом содержание фтора в полученных образцах составило менее 0,2%. При получении комплексных НРК-удобрений методом механохимической активации относительное содержание усваиваемой формы фосфора увеличивается до 98%. Проведенные агрохимические испытания наработанных опытных партий комплексных НРК-удобрений показали их высокую эффективность.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 8 назв.

УДК 66.048.375

Павлечко, В. Н. **Сравнение эффективности массообмена некоторых моделей при противоточном движении фаз** / В. Н. Павлечко // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 86–89.

Проведено сравнение эффективности вариантов массообмена, использующих условия связи идеальной и реальной тарелок, характерных для известных моделей Мерфри и Хаузена, и комплексной модели при про-

тивоточном движении взаимодействующих фаз. Установлены соотношения расходов жидкости и пара и коэффициента фазового равновесия, при которых эффективность массообмена указанных вариантов равна соответствующей величине комплексной модели. Определены диапазоны изменения параметров, при которых эффективности вариантов массообмена и комплексной модели близки. В результате анализа величин эффективностей при различных отношениях мольных расходов пара и жидкости и значениях коэффициента фазового равновесия m рекомендовано применение при противотоке варианта массообмена, имеющего условия связи идеальной и реальной тарелок, свойственные модели Мерффри при анализе эффективности в паровой фазе, при величине коэффициента фазового равновесия, приближающегося к единице, – варианта массообмена с условиями связи вышеуказанных тарелок, характерных для модели Хаузена, при $m \gg 1$, а обобщающей их комплексной модели – при любых его значениях.

Ил. 3. Библиогр. – 7 назв.

УДК 66.048.375

Павлечко, В. Н. **О связи интенсивности перемешивания жидкости в секционной и других моделях** / В. Н. Павлечко, И. М. Плехов, В. Н. Гуляев // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 90–94.

Рассмотрены некоторые способы выражения интенсивности перемешивания жидкости на ступени контакта паровой и жидкой фаз с использованием секционной, диффузионной и комплексной моделей. Установлены зависимости интенсивности перемешивания жидкости на ступени от числа секций идеального перемешивания жидкости в секционной модели для противоточного и перекрестного движения паровой и жидкой фаз. С целью упрощения аналитических выражений предложено оценивать интенсивность перемешивания жидкости величиной, обратно пропорциональной числу секций идеального перемешивания для перекрестного движения фаз. Для противоточного движения фаз к указанной величине предложено добавлять коэффициент, равный 0,25. Удовлетворительная сходимость предложенных формул проиллюстрирована графически в зависимости от эффективности, числа секций идеального перемешивания жидкости, коэффициента фазового равновесия и отношения мольных расходов жидкой и паровой фаз. Выведены также формулы, связывающие интенсивность перемешивания жидкости с числом Пекле для обоих рассмотренных форм движения потоков.

Ил. 2. Библиогр. – 11 назв.

УДК 658.54+662.676

Клепацкий П. М. **Нормирование топливно-энергетических ресурсов при транспортировке газа по газотранспортной системе** / П. М. Клепацкий, В. Н. Фарафонов, Т. Ф. Шкарупа // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 95–98.

В работе рассмотрена структура потребления топливно-энергетических ресурсов (ТЭР) объектами газотранспортной системы. Разработана методика нормирования потребления электроэнергии и природного газа всеми типами компрессорных станций, линейной частью системы газопроводов, газораспределительными и газоизмерительными станциями; расчета технологических потерь газа при транспорте его по газотранспортной системе. По данным, предоставленным ОАО «Белтрансгаз», проведены поверочные расчеты, подтвердившие достоверность разработанной методики.

Ил. 2. Библиогр. – 2 назв.

УДК 536.24:621.57-9

Здитовецкая, С. В. **Влияние конструктивных параметров на энергетическую эффективность холодильно-нагревательной установки** / С. В. Здитовецкая, В. И. Володин // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 99–102.

Проведено исследование влияния конструктивных параметров конденсатора на эффективность работы установки для охлаждения молока. Для численного анализа использовался комплексный метод расчета, который позволяет проводить сопряженный анализ параметров цикла и теплообменников. Эксперимент показал, что эффективность работы установки определяется тем, насколько правильно подобраны элементы оборудования. Показана зависимость энергетических параметров установки от конструктивных параметров конденсатора.

Ил. 8. Библиогр. – 3 назв.

УДК 620.922

Ильяхин, Ю. Д. **Оптимизация электро- и теплоснабжения РПУП «Витебский меховой комбинат» на базе двух газопоршневых установок с котлами-утилизаторами** / Ю. Д. Ильяхин, М. Л. Гинзбург // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 103–105.

Приведены данные о потреблении энергоресурсов на комбинате. Рекомендовано произвести оптимизацию электро- и теплоснабжения предприятия путем установки двух газопоршневых агрегатов фирмы «Енбахер» с котлами-утилизаторами тепловых вторичных энергетических ресурсов. Результаты расчета оптимизации показывают экономическую эффективность внедрения инновационной технологии.

Библиогр. – 3 назв.

УДК 66.084

Вайтехович, П. Е. **Тенденции и перспективы развития техники и технологии дезинтеграции** / П. Е. Вайтехович // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 106–112.

Приведен анализ современного состояния теории дезинтеграции и показано, что в результате теоретических исследований определены только качественные показатели процесса. На основе этих исследований дана оценка факторов, влияющих на общие энергозатраты процесса дезинтеграции, и намечены пути их снижения. Сформулированы основные направления развития техники и технологии дезинтеграции, среди которых как наиболее перспективные отмечены моделирование и оптимизация.

Ил. 2. Библиогр. – 18 назв.

УДК 66.084

Помольно-классифицирующие мельницы дезинтеграторного типа / В. Ю. Мурог, П. Е. Вайтехович, Д. Н. Боровский // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 113–117.

В статье рассмотрены состояние и проблемы получения тонкодисперсных материалов. Дан анализ существующего измельчающего оборудования и обоснованы наиболее перспективные пути его развития, базирующиеся на следующих принципах: непрерывность действия, ударное нагружение, постоянное удаление частиц обработанного материала из зоны измельчения с возвратом крупных частиц на дообработку. Предложены новые конструкции аппаратов дезинтеграторного типа, совмещающие помимо измельчения классификацию обрабатываемого материала, что позволяет снизить энергозатраты на 20–30% по сравнению с помольными установками с выносными классификаторами. Установки этого типа характеризуются высокой энергонапряженностью воздействия рабочих органов на обрабатываемый материал при относительно небольшой энергоемкости по сравнению с традиционно используемыми измельчителями. К их технологическим преимуществам относятся возможность получения порошков заданного дисперсного состава, получение аэродисперсий, измельчение в вакууме и различных газовых средах, компактность.

Ил. 2. Библиогр. – 18 назв.

УДК 621.565.942/944

Технико-экономическое обоснование выбора профиля сетчато-поточной пластины теплообменного аппарата / В. В. Дударев, А. Б. Сухоцкий // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 118–121.

Получено выражение для определения оптимального значения эквивалентного диаметра канала, при котором общие затраты при эксплуатации пластинчатого ТА будут минимальны. Достоверность формулы подтверждена аналитическим исследованием пластинчатого ТА с сетчато-поточной пластиной ПР-0,3.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 3 назв.

УДК 536.25

О нетрадиционном представлении опытных данных по свободно-конвективному теплообмену / В. Б. Кунтыш, В. В. Дударев // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 122–125.

Впервые выполнено представление результатов опытного исследования однорядных пучков из ребристых труб при свободной конвекции воздуха в размерном виде через плотность теплового потока и температурный напор между поверхностью трубы и воздухом. Предлагаемый нетрадиционный способ представления позволяет отказаться от обработки опытных данных по теплоотдаче при свободном течении потока в безразмерных числах подобия Нуссельта и Грасгофа. Он отличается меньшей погрешностью, физической ясностью при интерпретации результатов, не требует при тепловых расчетах использования метода итераций для уточнения температуры стенки поверхности теплообмена. Нетрадиционное представление применено к пучкам с шагом труб 58–100 мм, а угол наклона труб изменялся от 0° (горизонтальное положение) до 60°. Опыты поставлены на биметаллических трубах со спиральными алюминиевыми ребрами наружного диаметра 55,6 мм с коэффициентом оребрения 16,8.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 11 назв.

УДК 621.565.942/944

Асимметричность профиля сетчато-поточной пластины как способ интенсификации теплообмена в теплообменном аппарате / В. В. Дударев, А. Б. Сухоцкий // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 126–129.

Рассмотрена возможность повышения интенсификации теплообмена в пластинчатом теплообменнике за счет использования асимметричных сетчато-поточных пластин. Аналитическое сравнение промышленной пластины ПР-0,3 с ее асимметричной модификацией показало возможность экономии материала до 15%.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 4 назв.

УДК 536.24

Утилизация тепла конденсата отработанного пара на ООО «МКСИ» / О. В. Петрович [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 130–133.

Приводится описание конструкции и результаты внедрения на предприятии по производству силикатных изделий системы утилизации вторичных энергоресурсов, которая использует тепло высокотемпературных стоков с очистительных сооружений для подогрева химически очищенной воды перед подачей в деаэрактор котельной. Экономические расчеты и полученные эксплуатационные характеристики системы подтверждают целесообразность внедрения предложенных технических решений по более эффективному использованию ВЭР на предприятиях строительной индустрии.

Ил. 6. Библиогр. – 2 назв.

УДК 666.941

Сакович, А. А. **Переработка фосфогипса на ангидритовое вяжущее и сульфоалюминатную добавку к цементу** / А. А. Сакович, А. А. Мечай, М. В. Новик // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 134–138.

Предлагаемый цемент по своим свойствам однозначно превосходит известные гипсоангидритовые вяжущие, имеет ряд преимуществ и перед портландцементом в некоторых областях его применения. Вяжущее характеризуется высоким темпом набора прочности в ранние сроки. Ангидритовый цемент образует высокоподвижное тесто уже при содержании 38% воды, это обусловлено кристалличностью его структуры, тогда как растворы портландцемента представляют собой аморфную силикатную систему, образующую структурированные водные гели. Добавки пластификаторов не требуется. Проведенный комплекс физико-химических исследований позволил установить образование при термообработке исходной сырьевой шихты гидравлически активной фазы двухкальциевого феррита, который является не только носителем прочности, но и выполняет роль активатора в процессе твердения за счет гидролиза данного соединения, идущего с выделением оксида кальция.

Полученная сульфоалюминатная добавка интенсифицирует процесс гидратации клинкерных минералов, что способствует раннему развитию процессов кристаллизации продуктов гидратации и твердению вяжущей системы, обеспечивая в итоге высокий темп набора прочности цементным камнем. Физико-химические основы регулирования гидратационных и кристаллизационных процессов цемента с помощью САД могут служить основанием для разработки технологии быстротвердеющего цемента.

Табл. 5. Библиогр. – 5 назв.

УДК 666.844

Новик, М. В. **Получение высокопрочного водостойкого эстрих-гипса для сухих строительных смесей** / М. В. Новик, А. А. Мечай, А. А. Сакович // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 139–143.

Целью данной работы являлось повышение прочности и водостойкости продуктов твердения высокообжиговых гипсовых вяжущих на основе фосфогипса за счет использования добавок, которые ускоряют процесс гидратации ангидрита. В качестве сырьевых материалов использовались фосфогипс, мел и различные добавки-интенсификаторы твердения вяжущего, такие как содовый плава (отход производства капролактама), кремнегель (отход производства фторида алюминия), технические сульфат алюминия и фторид натрия. Прочность образцов с добавками-активаторами превышает прочность контрольных образцов в 2–4 раза, водостойкость – в 2–3 раза.

Проведенные рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы продуктов гидратации высокообжиговых гипсовых вяжущих позволили установить более полную степень гидратации ангидрита в присутствии активаторов. Образование нерастворимых соединений способствует уплотнению твердеющей системы, что приводит к росту прочности, и формированию плотной водостойкой структуры.

Табл. 2. Ил. 8. Библиогр. – 6 назв.

УДК 620.922

Андрижиевский, А. А. **Комплексный подход к модернизации систем теплоснабжения** / А. А. Андрижиевский, Л. В. Новаш, Э. А. Михалычева // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 144–147.

Рассмотрен комплексный подход к оценке мероприятий по модернизации систем теплоснабжения. Выполнен анализ эффективности предложенных мероприятий по двум тестовым объектам. Показано, что эффективность мероприятий, а соответственно, и сроки окупаемости различаются значительно. Отмечено, что максимальный эффект экономии тепловой энергии достигается при комплексном внедрении энергосберегающих мероприятий.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 3 назв.

УДК 681.3.06(075.8)

Андрижиевский, А. А. **Анализ критерия оптимальности работы пластинчатых теплообменников** / А. А. Андрижиевский, А. Г. Трифионов, А. Г. Лукашевич // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 148–151.

В работе исследован технико-экономический критерий эффективности пластинчатых теплообменников в виде суммы приведенных затрат, т. е. показателей удельных капитальных и эксплуатационных затрат.

Определены параметры варьирования технологических характеристик теплообменника применительно к его функциональному назначению. Даны рекомендации по оптимизации конструктивных и режимных параметров пластинчатых теплообменников.

Ил. 6. Библиогр. – 4 назв.

УДК 502.3:630.20

Андрижиевский, А. А. **Применение многомерного компьютерного моделирования для анализа пространства пространственных транспортных выбросов в уличных каньонах** / А. А. Андрижиевский, А. Г. Трифонов, А. Г. Лукашевич // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 152–155.

В статье приводятся результаты применения многомерного компьютерного моделирования для анализа распространения пространственных транспортных выбросов в уличных каньонах. Рассматривается нижний приземный ярус воздушных масс, ответственный за выброс и локализацию атмосферных загрязнений. Из анализа вычислительных экспериментов следует, что максимальная концентрация достигается на дороге, а затем по мере удаления от нее постепенно снижается, приближаясь к фоновому значению. При этом в застойных зонах отмечается 3–4-кратное увеличение концентрации примесных веществ.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 3 назв.

УДК 539.16.04:541.183.03:553.625

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

В работе представлены результаты исследований физико-химических и сорбционных свойств по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr промышленных отходов РУП ПО «Беларуськалий» – глинисто-солевых шламов. Установлено, что сорбционная способность глинисто-солевых шламов по отношению к ^{90}Sr значительно ниже, чем по отношению к ^{137}Cs . Большие промышленные ресурсы глинисто-солевых шламов, хорошие кинетические и емкостные характеристики, а также содержание в них полезных для растений обменных форм микроэлементов позволяют рассматривать глинисто-солевые шламы в качестве перспективных мелиорант-сорбентов в решении проблемы реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси.

Табл. 5. Ил. 2. Библиогр. – 7 назв.

УДК 66.02.3

Мисюля, Д. И. **Новая конструкция роторного массообменного аппарата** / Д. И. Мисюля, А. А. Боровик, С. К. Протасов // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 160–162.

Роторный массообменный аппарат содержит цилиндрический корпус с размещенным по оси валом, контактные ступени, каждая из которых включает ротор и переливное устройство. Ротор состоит из диспергирующих жидкость коаксиальных перфорированных отбортованных цилиндров (распределительного, промежуточного и внешнего) и наклонных лопаток, жестко закрепленных на каждом цилиндре.

Достоинством данной конструкции роторного массообменного аппарата является то, что промежуточный и внешний перфорированные цилиндры выполнены с открытыми нижними основаниями, что увеличивает проходное сечение для газа и тем самым снижает брызгоунос и гидравлическое сопротивление конструкции. Установка наклонных лопаток под разным углом в верхней части распределительного, промежуточного и внешнего перфорированных цилиндров позволяет равномерно распределить газ в зазорах между цилиндрами и корпусом аппарата и обеспечивает интенсивный контакт фаз в полном объеме контактной ступени. Установка наклонных лопаток в нижней части внешнего перфорированного цилиндра обеспечивает дополнительное закручивание газового потока, увеличивает коэффициенты массоотдачи и массопередачи и интенсифицирует массообмен в целом, а также препятствует срыву капель и пленки жидкости со стенки корпуса аппарата, тем самым снижая вторичный унос.

Ил. 1. Библиогр. – 17 назв.

УДК 532.526:532.574.2

Ершов, А. И. **Технический способ снижения температурных потерь и энергозатрат при концентрировании растворов в выпарных аппаратах** / А. И. Ершов, И. М. Плехов, Ю. П. Лунчук // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 163–165.

Приведена разработанная авторами конструкция выпарного аппарата, позволяющая обеспечить интенсивный теплообмен в процессе концентрирования раствора и устранить его перегрев и термическое разложение. С целью изучения условий масштабного перехода авторами проведена серия опытов. В качестве упариваемых растворов использовались вода и водные растворы карбамида, капролактама и сахара. Получены графические зависимости для расчета коэффициента теплопередачи, удельной тепловой нагрузки.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 5 назв.

УДК 66.021.3.081

Лютаревич, И. А. **Исследование структуры потоков и сепарации фаз в роторном дисперсионно-пленочном аппарате** / И. А. Лютаревич, В. А. Марков, Е. В. Перминов // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 166–168.

В статье приведены результаты экспериментальных исследований гидродинамики роторного дисперсионно-пленочного аппарата. Выявлен характер изменения профилей скоростей газового потока для второй и третьей ступени контакта и сделано их сравнение с профилями первой ступени контакта. Представлена система дифференциальных уравнений, описывающая движение частиц жидкости в закрученном потоке. Получены траектории движения частиц жидкости.

Ил. 4. Библиогр. – 3 назв.

УДК 532.51

Протасов, С. К. **Перепад давления на массообменной ситчатой тарелке** / С. К. Протасов, А. А. Боровик, Н. А. Костюченко // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 169–171.

В работе выполнен анализ имеющихся в литературе зависимостей для расчета коэффициента гидравлического сопротивления ситчатой тарелки и расчета перепада давления в слое жидкости на тарелке. Получены опытным путем свои зависимости для их расчета.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 4 назв.

УДК 621.928

Экспериментальные исследования процесса разделения сыпучих материалов в роторно-гравитационном классификаторе / С. В. Ярмолик [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 172–174.

В статье представлены результаты экспериментальных исследований процесса разделения сыпучих материалов в роторно-гравитационном классификаторе. Отмечены достоинства и недостатки применяемых гравитационных классификаторов и обоснована необходимость разработки усовершенствованной конструкции роторно-гравитационного классификатора. Приведены конструктивная схема роторно-гравитационного классификатора и общий вид экспериментальной установки, дано описание принципа работы классификатора и методики проведения эксперимента. Исследовано влияние частоты вращения дисков и скорости воздушного потока по сечению классификатора на эффективность процесса разделения материалов. Получены графические зависимости граничного размера и остроты сепарации от скорости воздушного потока по сечению классификатора. Определена эффективность классификации при различных граничных размерах и установлен диапазон граничной крупности с наиболее высокой эффективностью разделения.

Ил. 6. Библиогр. – 2 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

Дормешкин О. Б. Научная работа как важнейший компонент деятельности кафедры в реализации обучающе-исследовательского принципа.....	3
Жукова И. Л., Орехова С. Е., Хмылко Л. И. Сорбция катионов металлов модифицированной древесиной из водных растворов электролитов.....	10
Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексобразование в системах $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$	14
Башкиров Л. А., Дудчик Г. П., Крисько Л. Я., Лубинский Н. Н., Слонская С. В., Галяс А. И., Бушинский М. В. Физико-химические свойства ферритов со структурой магнетоплюмбита $Sr_{0,75(1-x)}Ca_{0,25(1-x)}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$	17
Шевченко С. В., Лубинский Н. Н., Башкиров Л. А., Петров Г. С., Сушкевич А. В. Электропроводность и сенсорные свойства нестехиометричных по катионам кобальтитов $LaCo_{1+x}O_{3\pm\delta}$, $NdCo_{1+x}O_{3\pm\delta}$, $Nd_{1-x}Co_{1+x}O_{3\pm\delta}$	21
Красовская Л. И., Брич М. А. Моделирование формирования углеродных наноструктур на частицах никелевого катализатора.....	25
Богомазова Н. В., Пилецкая Н. Г., Мирончик Е. В., Шишкин Н. Я. Получение и исследование коллоидных систем на основе полупроводниковых фотокаталитических гетероструктур.....	28
Левицкий И. А., Дятлова Е. М., Павлюкевич Ю. Г., Бирюк В. А., Миненкова Г. Я. Каолины Беларуси и перспективы их применения в производстве материалов строительного и технического назначения.....	32
Левицкий И. А., Дятлова Е. М., Павлюкевич Ю. Г., Папко Л. Ф., Баранцева С. Е., Климош Ю. А. Глауконитовое сырье Республики Беларусь и пути его использования в силикатной промышленности.....	37
Можейко Ф. Ф., Гончарик И. И., Поткина Т. Н., Войтенко А. И. Влияние реагент-стабилизаторов и понизителей вязкости на устойчивость и структурно-реологические свойства суспендированных жидких комплексных удобрений (СЖКУ) на основе активированной фосфоритной муки.....	42
Можейко Ф. Ф., Поткина Т. Н., Гончарик И. И. Влияние связующих веществ на гранулирование комплексных удобрений с фосфоритной мукой.....	47
Ещенко Л. С., Малицкая Л. Ю., Коробко Е. В., Бедик Н. А. Исследование процесса и продуктов дегидратации гелеобразного гидратированного оксида алюминия псевдобемитной структуры.....	52
Ещенко Л. С., Жук Г. М., Сумич А. И. Исследование процесса и продуктов гелеобразования в системе жидкое стекло – фосфорная кислота.....	56
Салоников В. А., Савко А. В., Минаковский А. Ф. Исследование процесса образования основных сульфатов железа (III) в системе $FeSO_4 - NH_4OH - O_2 - H_2O$	60
Дормешкин О. Б., Воробьев Н. И., Черчес Г. Х., Гаврилюк А. Н. Исследование влияния карбамида на процесс разложения фосфорита фосфорной кислотой.....	65
Кобец О. И., Богданова В. В. Синтез, исследование физико-химических и огнезащитных свойств дисперсий на основе аммонийных металлофосфатов.....	72
Дорожко А. В., Кузьменкова Н. М. Методика определения характеристик прочности и жесткости стоматологической стеклокерамики.....	79
Антипов С. В., Соколов М. Т. Механохимическая активация фосфоритов в процессах получения кормовых обесфторенных фосфатов и NPK-удобрений.....	82

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА, ТЕПЛОТЕХНИКА И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ

Павлечко В. Н. Сравнение эффективности массообмена некоторых моделей при противоточном движении фаз.....	86
Павлечко В. Н., Плехов И. М., Гуляев В. Н. О связи интенсивности перемешивания жидкости в секционной и других моделях.....	90

Клепацкий П. М., Фарафонов В. Н., Шкарупа Т. Ф. Нормирование топливно-энергетических ресурсов при транспортировке газа по газотранспортной системе.....	95
Здитовецкая С. В., Володин В. И. Влияние конструктивных параметров на энергетическую эффективность холодильно-нагревательной установки.....	99
Ильюхин Ю. Д., Гинзбург М. Л. Оптимизация электро- и теплоснабжения РПУП «Витебский меховой комбинат» на базе двух газопоршневых установок с котлами-утилизаторами.....	103
Вайтехович П. Е. Тенденции и перспективы развития техники и технологии дезинтеграции.....	106
Мурог В. Ю., Вайтехович П. Е., Боровский Д. Н. Помольно-классифицирующие мельницы дезинтеграторного типа.....	113
Дударев В. В., Сухоцкий А. Б. Техничко-экономическое обоснование выбора профиля сетчато-поточной пластины теплообменного аппарата.....	118
Кунтыш В. Б., Дударев В. В. О нетрадиционном представлении опытных данных по свободно-конвективному теплообмену.....	122
Дударев В. В., Сухоцкий А. Б. Асимметричность профиля сетчато-поточной пластины как способ интенсификации теплообмена в теплообменном аппарате.....	126
Пятровіч А. В., Кунтыш В. Б., Сяргейчык С. Э., Дарошка Т. В. Утылізацыя цяпла кандэнсату адпрацаванай пары на ААТ «МКСВ».....	130
Сакович А. А., Мечай А. А., Новик М. В. Переработка фосфогипса на ангидритовое вяжущее и сульфаталюминатную добавку к цементу.....	134
Новик М. В., Мечай А. А., Сакович А. А. Получение высокопрочного водостойкого эстрих-гипса для сухих строительных смесей.....	139
Андрижиевский А. А., Новаш Л. В., Михалычева Э. А. Комплексный подход к модернизации систем теплоснабжения.....	144
Андрижиевский А. А., Трифонов А. Г., Лукашевич А. Г. Анализ критерия оптимальности работы пластинчатых теплообменников.....	148
Андрижиевский А. А., Трифонов А. Г., Лукашевич А. Г. Применение многомерного компьютерного моделирования для анализа распространения пространственных транспортных выбросов в уличных каньонах.....	152
Москальчук Л. Н., Баклай А. А., Позылова Н. М. Использование глинисто-солевых шламов РУП ПО «Беларуськалий» в качестве сорбентов радионуклидов.....	156
Мисюля Д. И., Боровик А. А., Протасов С. К. Новая конструкция роторного массообменного аппарата.....	160
Ершов А. И., Плехов И. М., Лунчук Ю. П. Технический способ снижения температурных потерь и энергозатрат при концентрировании растворов в выпарных аппаратах.....	163
Лютаревич И. А., Марков В. А., Перминов Е. В. Исследование структуры потоков и сепарации фаз в роторном дисперсионно-пленочном аппарате.....	166
Протасов С. К., Боровик А. А., Костюченко Н. А. Перепад давления на массообменной ситчатой тарелке.....	169
Ярмолик С. В., Чиркун Д. И., Левданский А. Э., Левданский Э. И. Экспериментальные исследования процесса разделения сыпучих материалов в роторно-гравитационном классификаторе.....	172

Научное издание

Труды Белорусского государственного
технологического университета

Серия III

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Выпуск XVI

Редактор *Т. Е. Самсанович.*
Компьютерная верстка *И. А. Ткаченко*

Подписано в печать 29.10.2008. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 21,6. Уч.-изд. л. 24,0.
Тираж 75 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
Свидетельство № 1995 от 27.02.2003.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.