

ТРУДЫ

**Белорусского
государственного
технологического
университета**

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

Серия III

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

ВЫПУСК XVII

Учредитель – учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

УДК [546+661.2/9](062.552)
Б43

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом университета.

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

Редакционная коллегия:

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

В выпуске представлены результаты выполненных в 2009 году исследований преподавателей и научных сотрудников БГТУ в области химии и технологии неорганических материалов, химии твердого тела, электрохимии, адсорбционных процессов, теплотехники и энергосбережения.

Статьи поступили в редакцию 30.04.2009.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 541.13:621.357

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Vanadic catalysts are used for the production of a sulfuric acid. In due course they deactivate and are to be subjected to treatment. Extraction of valuable components from the fulfilled vanadic catalysts is actual and necessary both from the point of view of economy, and ecology. Electrochemical properties of the systems on the base of vanadium connections in acid solutions, contain of the reducers are studied in this work. The influence of electrolyte composition, electrode potential quantity on processes of the form and stability valent condition of vanadium are investigated. The thermodynamic constants of balance of reactions dispropotioning for equilibrium systems on the basis of vanadium are calculated.

Введение. При производстве серной кислоты контактным методом окисление оксида серы (IV) проводят с использованием ванадиевых катализаторов (ВК), содержащих в среднем около 7 мас. % V_2O_5 . Срок службы ВК не превышает 5 лет. В процессе использования катализатор сорбирует значительное количество SO_3 , а также загрязняется различными примесями и отравляется контактными ядами, прежде всего соединениями железа, мышьяка, фтора.

В отработанных ВК ванадий может присутствовать как в степени окисления +4, так и +5. Высокая стоимость основных и токсичность некоторых компонентов ВК, отсутствие в Республике Беларусь производств, занимающихся переработкой дезактивированных ВК, обуславливают целесообразность разработки высокоэффективных комплексных технологий их утилизации и регенерации.

Для решения этих задач более перспективными являются гидрометаллургические методы, применение которых позволяет предотвратить образование токсичных газообразных веществ, использовать доступные по стоимости, экологически безопасные рабочие растворы, организовать практически безотходный цикл «регенерация – изготовление ВК».

Сущность гидрометаллургических методов состоит в обработке дезактивированной контактной массы водными растворами кислот, щелочей, солей с последующей обработкой растворов выщелачивания различными химическими и физико-химическими способами с целью выделения основных компонентов отработанных ванадиевых катализаторов или получения сырья для синтеза ВК.

Электрохимические методы извлечения соединений ванадия из растворов выщелачивания отработанных ВК в литературе представлены

незначительно, что, вероятно, объясняется многообразием форм ионов ванадия в электролитах, их склонностью к диспропорционированию, а также множеством возможных твердофазных отложений на электродах. Однако, по мнению ряда авторов [1], электролиз является наиболее рациональным, экономичным и экологически чистым способом окисления ванадия в кислом растворе.

Целью работы является исследование электрохимических свойств окислительно-восстановительных систем на основе соединений ванадия в кислых растворах в присутствии различных восстановителей и изучение возможности использования электрохимических методов для выделения ванадийсодержащих компонентов из водных растворов выщелачивания дезактивированных ВК серноокислотного производства, применяемых на предприятиях Республики Беларусь.

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

Модельный электролит состоял из 0,05 М раствора серной кислоты (рН = 2,8), в который

вводили V_2O_5 и восстановители Na_2SO_3 , $N_2H_4 \cdot 2HCl$, $H_2C_2O_4$. Исследовались также растворы первичного (водного) выщелачивания всех хорошо растворимых компонентов дезактивированных ВК и вторичного восстановительного выщелачивания. Электролит вторичного выщелачивания представляет собой продукт растворения в водном растворе, содержащем соли гидразония, твердого остатка после первичного выщелачивания.

Процесс регенерации ванадия из раствора вторичного выщелачивания дезактивированных ВК проводили при комнатной температуре и плотности тока $3-12 \text{ A/дм}^2$ в двухкамерном электролизере, анодное и катодное пространства которого разделены хлориновой диафрагмой. Поляризацию осуществляли с применением источника постоянного тока марки Б5-48. В качестве катода использовали графит, анода – платину. Отношение катодной и анодной площадей составляло 1 : 1. Время осаждения от 30 мин до 2 ч.

Определение элементного состава твердых осадков проводили методом EDX на сканирующем электронном микроскопе марки JIOL JSM-5610 LV, оснащенный системой химического микроанализа EDX JED-2201 с точностью до 0,5%. Рентгенофазовый анализ (РФА) твердых осадков проводили на дифрактометре ДРОН-2с с ионизационной регистрацией рассеяния лучей (излучение CuK_{α}). Для расшифровки рентгенограмм использовали рентгенометрическую картотеку ASTM (США).

Большое разнообразие валентных форм, высокое сродство к кислороду и другим неметаллам, а также тенденция к полимеризации соединений ванадия приводят к тому, что в водных растворах они могут находиться как в виде простых гидратированных катионов, так и в виде комплексных анионов. С перечисленными выше основными особенностями химических свойств ванадия связано множество возможных окислительно-восстановительных процессов, протекающих при электролизе ванадийсодержащих электролитов. Так как наиболее вероятны одноэлектронные акты, возможна стадийность разряда многозарядных ионов, а также обратного процесса. Из-за протекания предшествующих процессу электровосстановления (электроокисления) взаимодействий между промежуточными ванадийсодержащими формами возможны осложнения исследуемых процессов.

При растворении оксида ванадия (V) в растворе серной кислоты образуются электролиты сложного состава. Согласно литературным данным [2] при низких значениях pH более вероятно присутствие в растворе иона VO_2^+ и десятиядерного соединения $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$, содержание которого возрастает по мере увеличения pH.

Анодные поляризационные кривые для платинового и графитового электродов, полученные в сернокислых электролитах, содержащих оксид ванадия (V) и восстановители, представлены на рис. 1. Как следует из полученных данных, анодная поляризация в кислых электролитах, содержащих оксид ванадия (V), сопровождается уменьшением угла наклона поляризационной кривой. Однако потенциал активного протекания анодного процесса при этом практически не изменяется. При анодной поляризации в растворах, содержащих восстановители (Na_2SO_3 , $N_2H_4 \cdot 2HCl$, $H_2C_2O_4$), потенциал графитового электрода смещается в электроотрицательную область. При этом в интервале потенциалов 0,75–1,10 В наряду с процессом выделения кислорода наблюдается процесс окисления ионов восстановителей. Наибольшее смещение потенциала происходит при введении в раствор гидразина или солей гидразония, что в первую очередь обусловлено их высокой восстановительной способностью.

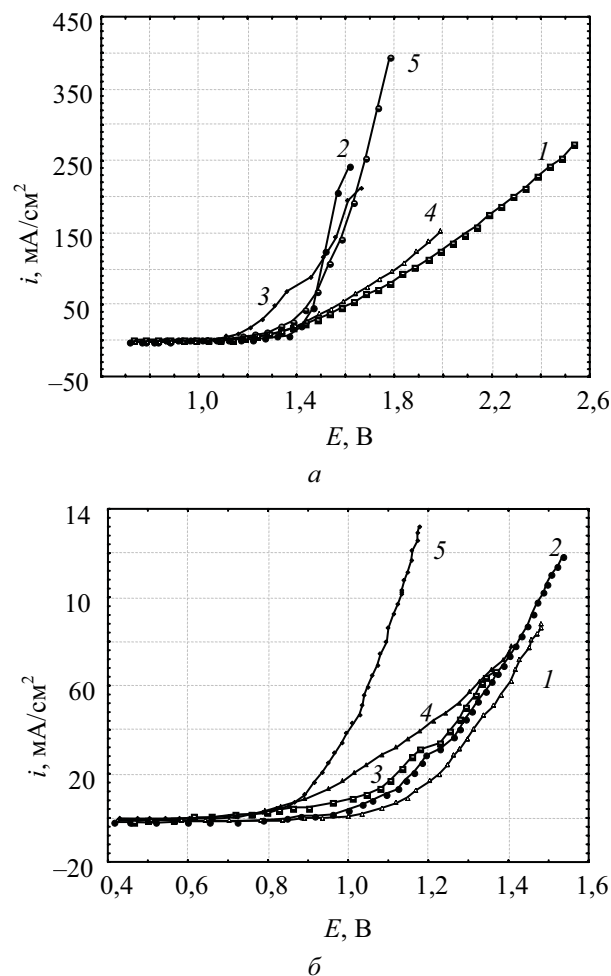


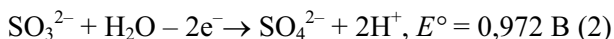
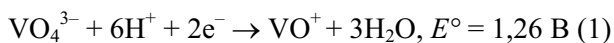
Рис. 1. Потенциостатические анодные поляризационные кривые, полученные для графитового (а) и платинового (б) электродов. Состав электролита, г/л: 1 – H_2SO_4 5,0; 2 – H_2SO_4 5,0; V_2O_5 0,2; 3 – H_2SO_4 5,0; Na_2SO_3 0,2; 4 – H_2SO_4 5,0; $H_2C_2O_4$ 0,2; 5 – H_2SO_4 5,0; $N_2H_4 \cdot 2HCl$ 0,2

Угол наклона анодной поляризационной кривой для платинового электрода (рис. 1), также как и для графитового, уменьшается при введении в раствор серной кислоты оксида ванадия (V), а значение потенциала активного протекания анодного процесса при этом остается неизменным.

При введении в растворы восстановителей потенциал платинового электрода смещается в катодную область и процессы выделения кислорода и окисления ионов восстановителей протекают в интервале потенциалов 0,5–0,9 В. Как видно из представленных зависимостей (рис. 1), наиболее существенное влияние на кинетику анодного процесса оказывает присутствие в электролите гидразина.

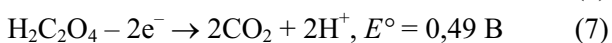
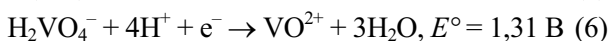
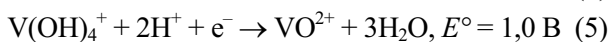
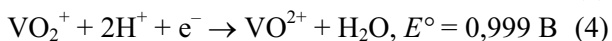
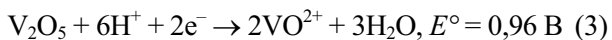
При введении в модельный сернокислый электролит выщелачивания, содержащий 0,2 г/л оксида ванадия (V), восстановителей (гидразина, сульфита натрия, щавелевой кислоты) наблюдается изменение окраски раствора, которая зависит от степени окисления ванадия в соединении. Изменение окраски объясняется протеканием процесса восстановления V_2O_5 и образованием новых соединений ванадия с более низкими степенями окисления. При этом степень восстановления ванадия (V) зависит от природы используемого восстановителя.

При введении в фоновый сернокислый электролит, содержащий V_2O_5 , ионов SO_3^{2-} окраска раствора изменяется от оранжевого до темно-зеленого цвета, что является свидетельством преимущественного образования соединений ванадия (III):



Поляризационные исследования растворов, содержащих сульфит натрия, на графитовом и платиновом электродах показали (рис. 2), что в области потенциалов 1,25–1,35 В наблюдается перегиб, соответствующий процессам окисления соединений ванадия и SO_3^{2-} , происходящим по реакциям (1), (2).

В присутствии щавелевой кислоты сернокислый раствор V_2O_5 окрашивается в ярко-голубой цвет, что свидетельствует об образовании соединений ванадия (IV) в соответствии с возможными реакциями:



При этом в растворе могут образовываться устойчивые оксалато-комплексы $VO(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ и $VO(C_2O_4) \cdot 4H_2O$ [2].

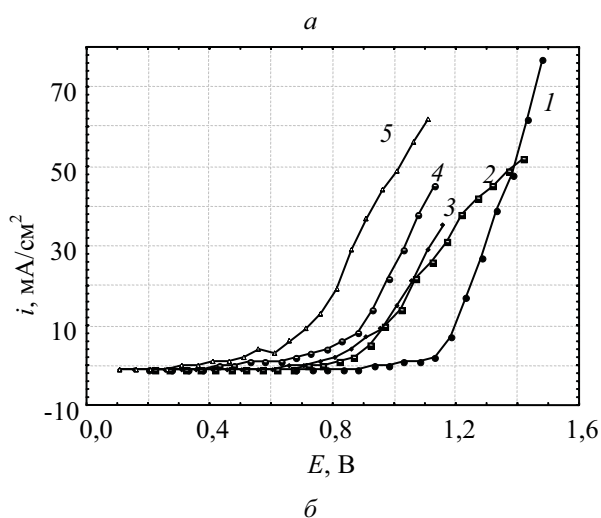
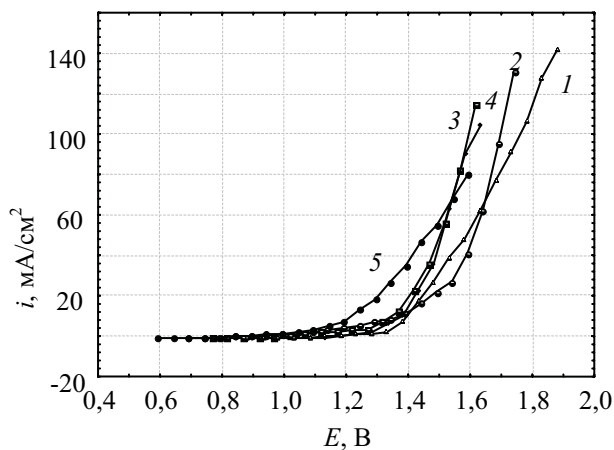
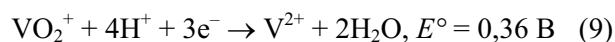


Рис. 2. Потенциостатические анодные поляризационные кривые, полученные для графитового (а) и платинового (б) электродов. Состав электролита, г/л: 1 – H_2SO_4 5,0; 2 – H_2SO_4 5,0; V_2O_5 0,2; 3 – H_2SO_4 5,0; V_2O_5 0,2; Na_2SO_3 0,2; 4 – H_2SO_4 5,0; V_2O_5 0,2; $H_2C_2O_4$ 0,2; 5 – H_2SO_4 5,0; V_2O_5 0,2; $N_2H_4 \cdot 2HCl$ 0,2

На поляризационных кривых этих растворов наблюдаются перегибы в области потенциалов 1,2–1,3 В, что соответствует окислению $H_2C_2O_4$ до CO_2 и окислению оксалатных комплексов ванадия (IV) до ванадия (V). Это подтверждается изменением окраски раствора от голубой до желтой при длительной анодной поляризации при указанных потенциалах.

При введении солей гидразония в фоновый электролит происходит активное окисление ионов $N_2H_5^+$, сопровождающееся выделением N_2 . Высокая восстановительная способность гидразина приводит к образованию в растворах соединений ванадия (II):



Перегибы на анодной поляризационной кривой, полученной на платиновом электроде в свежеприготовленных растворах, содержащих соли гидразония, наблюдаются при потенциалах 1,0–1,3 В и 1,5 В и соответствуют

процессам окисления соединений V^{2+} и V^{3+} , а также окислению гидразина до NO_3^- .

Для определения термодинамической устойчивости ванадийсодержащих компонентов в растворах выщелачивания на основе значений окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих полуреакций были рассчитаны термодинамические константы равновесия реакций диспропорционирования (ДПП) и репропорционирования (РПП) ванадийсодержащих соединений в кислых электролитах (табл. 1).

Таблица 1

Значения термодинамических констант равновесия реакций ДПП и РПП

Химический процесс	Значения термодинамических констант равновесия реакций	
	$K_{ДПП}$	$K_{РПП}$
$3V^{2+} \rightleftharpoons V^0 + 2V^{3+}$	$1,73 \cdot 10^{-16}$	$5,70 \cdot 10^{15}$
$5V^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons 3V^0 + 2VO_2^+ + 8H^+$	$2,45 \cdot 10^{-76}$	$4,08 \cdot 10^{78}$
$5V^{3+} + 6H_2O \rightleftharpoons 2V^0 + 3VO_2^+ + 12H^+$	$1,12 \cdot 10^{-51}$	$8,9 \cdot 10^{50}$
$3V^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2V^{2+} + VO_2^+ + 4H^+$	$4,76 \cdot 10^{-32}$	$2,1 \cdot 10^{31}$
$2VO^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + VO_2^+$	$9,59 \cdot 10^{-2}$	10,42
$2VO^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons VO^+ + HVO_3 + 3H^+$	$2,76 \cdot 10^{-13}$	$3,6 \cdot 10^{12}$
$2VO^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons VO^+ + VO_4^{3-} + 6H^+$	$9,62 \cdot 10^{-24}$	$1,04 \cdot 10^{23}$

Анализ полученных данных показал, что для равновесных систем, содержащих различные ионизированные валентные формы ванадия, наиболее устойчивыми являются ионы VO_2^+ , VO_2^+ , VO_3^- , VO_4^{3-} . Поэтому при анодной поляризации графитового и платинового электродов в растворах, длительно хранившихся на воздухе, анодные пики, соответствующие процессам окисления соединений V^{2+} и V^{3+} , постепенно сглаживаются.

Для всех исследуемых электролитов значения коэффициента b уравнения Тафеля, рассчитанные на основании полученных данных (рис. 2), близки к значению 0,059 В. Это позволяет сделать вывод, что в процессе анодного окисления лимитирующей является электрохимическая стадия, протекающая с участием одного электрона.

Для изучения возможности использования электрохимических методов для получения окисленных растворов выщелачивания и выделения ванадийсодержащих компонентов из них были изучены электрохимические свойства систем на основе соединений ванадия в растворах первичного и вторичного выщелачивания дезактивированных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства.

Проведенные исследования показали, что растворы первичного (водного) и вторичного (восстановительного) выщелачивания ВК (рН = 1,1–2,8) содержат сульфаты и ванадаты Al^{3+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , сульфаты ванадия в различных степенях окисления (табл. 2). Зеленая окраска электролита первичного выщелачивания обусловлена одновременным содержанием в растворе соединений ванадия (IV, V).

Электролит восстановительного выщелачивания окрашен в синий цвет, что объясняется преимущественным содержанием в нем соединений ванадия (IV) [3].

Таблица 2

Состав электролитов выщелачивания ОВК

Состав электролита	Этап выщелачивания		
	Первичное водное	Вторичное водное	Вторичное восстановительное
Al^{3+}	0,015	0,004	0,0026
Na^+	0,17	0,01	0,0158
K^+	0,4	0,037	0,03
SO_4^{2-}	0,28	0,047	0,045
VO_2^+	0,172	0,0019	0,024
Fe^{2+}	0,02	–	–

Результаты поляризационных исследований графитового и платинового анодов в растворах первичного выщелачивания отработанных ВК приведены на рис. 3.

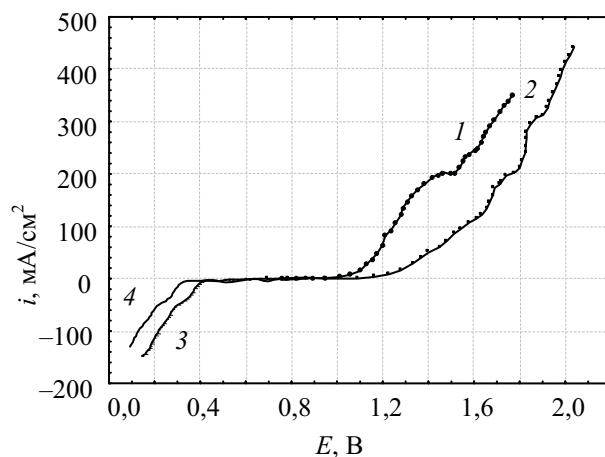


Рис. 3. Потенциостатические анодные (1, 2) и катодные (3, 4) поляризационные кривые, полученные на платиновом (1, 3) и графитовом (2, 4) электродах в растворе первичного выщелачивания

Как видно из представленных анодных $i-E$ кривых, процесс активного выделения кислорода наблюдается при потенциалах положительнее 1,25 В. Для платинового электрода в области потенциалов 1,40–1,50 В и 1,55–1,60 В, а для графитового электрода в области потен-

циалов 1,75–1,80 В и 1,90–2,00 В на анодной ветви поляризационной кривой наблюдаются небольшие площадки предельного тока и перегибы, соответствующие процессу окисления различных гидратированных форм ванадия (IV) до ванадия (V).

На катодной ветви поляризационной кривой для платинового электрода (кривая 3) в области потенциалов 0,1–0,2 В, –0,4–(–0,3) В и –0,5–(–0,6) В, а для графитового электрода (кривая 4) в области потенциалов 0,4–0,5 В, –0,1–0,2 и –0,4–(–0,3) В наблюдаются пики катодного тока, а также небольшие площадки предельного тока, соответствующие процессам восстановления катионов металлов и окисленных форм ванадия.

Результаты, полученные при снятии поляризационных кривых в растворах восстановительного выщелачивания на основе солей гидразония, приведены на рис. 4.

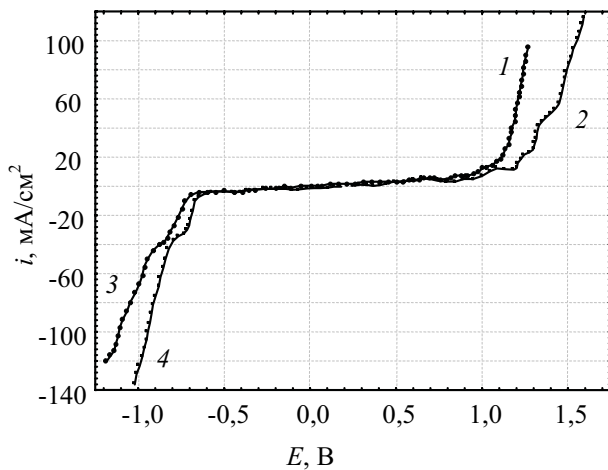


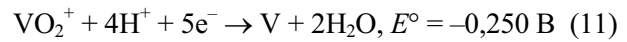
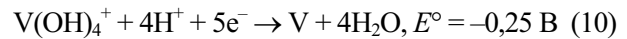
Рис. 4. Потенциостатические анодные (1, 2) и катодные (3, 4) поляризационные кривые, полученные на платиновом (1, 3) и графитовом (2, 4) электродах в растворе восстановительного выщелачивания

Как следует из полученных зависимостей, при анодной поляризации графитового и платинового электродов (кривые 1, 2) процесс активного выделения кислорода наблюдается при потенциалах положительнее 1,25 В.

При потенциалах 1,05–1,45 В в растворах первичного водного и вторичного восстановительного выщелачивания протекают процессы стадийного окисления соединений двухвалентного ванадия до четырех- и пентавалентного состояния в соответствии с реакциями (1), (3)–(6). Кроме того, в качестве восстановителя раствор вторичного выщелачивания содержит ионы гидразония, которые при анодной поляризации могут окисляться до молекулярного азота или нитрат-ионов.

Процессы адсорбции и активного выделения водорода наблюдаются при потенциалах отрицательнее –0,08 В в растворе первичного

выщелачивания и отрицательнее –0,6 В в растворе вторичного выщелачивания. Кроме того, возможно протекание процессов восстановления соединений ванадия (V) в соответствии с реакциями (3)–(5), (9), а также:



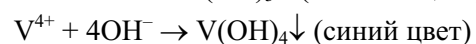
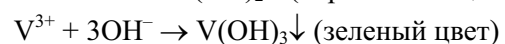
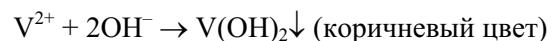
При катодной поляризации в диапазоне плотностей тока от 30 до 60 А/дм² вблизи вспомогательного платинового электрода ($S = 1 \text{ см}^2$) наблюдалось появление желто-оранжевого осадка. Это может быть связано с образованием при высокой плотности тока V_2O_5 , который плохо растворим в воде.

С целью установления возможности извлечения соединений ванадия из растворов выщелачивания электрохимическим методом и изучения влияния параметров процесса на скорость выделения ванадийсодержащих продуктов проводили электролиз растворов первичного и вторичного выщелачивания.

При электролизе растворов выщелачивания на катоде наблюдался процесс активного выделения водорода, на аноде – кислорода. В растворах восстановительного выщелачивания на аноде также протекал процесс выделения азота.

Анодное окисление соединений ванадия (II–IV) до соединений ванадия (V), а также подкисление в прианодной области в процессе электролиза приводит к интенсификации процесса гидролиза V_2O_5 . В результате в анодной камере электролизера наблюдается образование оранжевого осадка, содержащего более 95 мас. % V_2O_5 .

В катодной области появился коричневый осадок, что, вероятно, свидетельствует об образовании малорастворимых соединений ванадия. Это объясняется тем, что в процессе электролиза в прикатодном пространстве происходит подщелачивание раствора за счет восстановления ионов водорода и молекул воды, а также в результате протекания реакций восстановления соединений ванадия. Это, в свою очередь, приводит к образованию гидроксо-соединений ванадия:



Результаты изучения влияния плотности тока и времени электролиза на скорость катодного выделения ванадийсодержащих продуктов показали, что в процессе электролиза масса осадка, образующегося в прикатодной области, увеличивается с ростом плотности тока и времени протекания процесса, при этом скорость выделения соединений ванадия из электролитов выщелачивания практически линейно увеличивается при возрастании плотности тока на

аноде от 2 до 10 А/дм² и не зависит от времени электролиза (рис. 5).

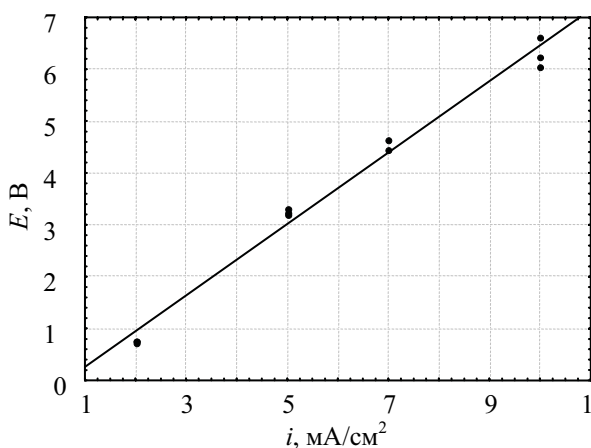


Рис. 5. Скорость образования ванадийсодержащих осадков в прикатодной области

Расчет выходов по току ванадия выявил, что их значения значительно превышают 100%. Это объясняется тем, что образование осадка происходит в основном в результате интенсификации процессов гидролиза при увеличении рН электролита.

Определение элементного состава осадков, полученных в катодном пространстве электролизера, выполненное на сканирующем электронном микроскопе, показало, что катодные осадки содержат 35–39 мас. % ванадия и их состав практически не зависит от плотности катодного тока. Исследование осадков методом РФА указывает на образование рентгеноаморфных структур. Учитывая наличие в осадке алюминия, серы, калия и натрия, можно предположить, что ванадий находится либо в виде ванадатов вышеперечисленных металлов, либо в виде средних и основных сульфатов ванадия в низких степенях окисления.

Заключение. В ходе исследования модельных сернокислых ванадийсодержащих электролитов, а также растворов первичного и восстановительного выщелачивания дезактивированных ВК потенциостатическим методом установлено, что процессы стадийного окисления различных ионизированных форм ванадия (II–IV) до соединений ванадия (V) наблюдаются в области потенциалов 1,40–1,50 В и 1,55–1,60 В для платинового электрода и 1,70–1,80 В и 1,90–2,00 В для графитового. Подкисление электролита за счет окисления воды приводит к интенсификации процесса гидролиза, в результате в анодном простран-

стве наблюдается образование осадка, содержащего около 95 мас. % оксида ванадия (V).

Анализ катодных поляризационных кривых позволяет сделать вывод о том, что при использовании платинового электрода в области потенциалов 0,1–0,2 В, –0,4–(–0,3) В и –0,5–(–0,6) В, а графитового электрода в области потенциалов 0,4–0,5 В, –0,1–0,2 и –0,4–(–0,3) В протекают процессы восстановления катионов металлов и окисленных форм ванадия.

Установлено, что при катодной поляризации наблюдается интенсификация процессов гидролиза соединений, содержащихся в растворах первичного и восстановительного выщелачивания, что приводит к образованию в катодном пространстве электролизера осадка малорастворимых соединений, содержащих около 40 мас. % ванадия. Увеличение катодной плотности тока от 2 до 10 А/дм² ведет к увеличению скорости образования осадка в 9 раз.

Таким образом, проведенные электрохимические исследования окислительно-восстановительных систем на основе соединений ванадия в различных степенях окисления показали принципиальную возможность использования электрохимического метода для осуществления процессов:

- выщелачивания ОВК с целью восстановления соединений ванадия (V) до соединений ванадия (III, IV), имеющих большую растворимость в воде;
- анодного окисления растворов, содержащих соединения ванадия (III, IV) до соединений ванадия (V) с целью интенсификации процессов выделения ванадийсодержащих компонентов в процессе термогидролиза;
- выделения ванадийсодержащих продуктов непосредственно в процессе прямого электролиза растворов первичного и восстановительного выщелачивания в прикатодном пространстве.

Литература

1. Центр водных технологий. Передовые технологии очистки. Ванадий [Электронный ресурс]. – Минск, 2008. – Режим доступа: <http://www.water.ru/bz/param/vanadium.shtml>. – Дата доступа: 10.10.2008.
2. Курбатова, Л. Д. Комплексы ванадия в растворах серной кислоты / Л. Д. Курбатова, Д. И. Курбатов // ЖНХ. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 908–910.
3. Регенерация V₂O₅ из растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / И. И. Жарский [и др.] // Свиридовские чтения – 2008: сб. статей. – Минск, 2008. – Вып. IV. – С. 55–59.

ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ ЦВЕТНЫЕ ГЛАЗУРИ

The waste vanadium catalysts of sulfuric production can be produced as glass-forming system $R_2O - RO - V_2O_5 - Al_2O_3 - SiO_2$ ($R_2O = Na_2O + K_2O$; $RO = FeO + ZnO + CuO + CaO$). Compositions of masses have been developed and synthesis of glaze frits in the borosilicate system. Decorative glaze coverings pale-yellow, brown and different tints of grey tones of bright and half-matt texture have been produced. Synthesized glazes have been developed by methods of electron microscopy and X-ray structure analysis. Fundamental opportunity of using waste vanadium catalysts at synthesis of fitted colored glazes, intend for decoration of stove tile, majolica and products of studio pottery.

Введение. Глазурное покрытие, наносимое на поверхность керамических изделий, способствует их долговечности, предохраняет керамическую основу от загрязнения и придает ей высокие декоративно-эстетические свойства [1].

В настоящее время цветные глазури широко применяются в керамической промышленности для декорирования изделий различного назначения. Для их синтеза чаще всего используются фриттованные прозрачные глазури. Окрашивание достигается либо за счет использования жаростойких керамических пигментов, либо за счет сплавления фритт с красящими оксидами. Они могут вводиться как в виде химически чистых компонентов, так и с отходами различных видов производств и переработки горных пород или с использованием самих горных пород.

Окраска большинства природных и синтезированных веществ связана с наличием в их составе *d*- и *f*-элементов Периодической системы [2, 3]. К числу особенностей строения атомов этих элементов относится незаполненность электронных подуровней, что обуславливает электронные переходы под воздействием световой энергии. Так в качестве хромофоров широко используются соединения никеля (степень окисления +2, координационные числа 4 и 6); кобальта (степень окисления +2 и +3, координационные числа 4 и 6); хрома (степень окисления от 0 до +6, координационные числа 4 и 6); железа (степень окисления +2 и +3, координационные числа 4 и 6); ванадия (степень окисления +2...+5, координационные числа от 4 до 6) и др.

Известно применение соединений ванадия для получения глазурей с высокой декоративностью [4, 5]. В соединениях с кислородом (оксидах) ванадий проявляет степени окисления от +2 до +5, причем все оксиды интенсивно окрашены [6]: V_2O_5 – оранжевый; VO_2 – темно-синий; V_2O_3 – черный; VO – серый. Соединения ванадия более сложного химического состава имеют окраску от зеленого до фиолетового цветов, а пигменты и глазури – от зеленого до синего.

В Республике Беларусь предприятиями ОАО «Гродно Азот», ОАО «Гомельский химический завод» и др. при получении серной кислоты на стадии окисления SO_2 в SO_3 применяются ванадиевые катализаторы (ВК) на носителе из

кремнезема. Только на ОАО «Гродно Азот» для загрузки используют порядка 100 т ВК. При этом ежегодно 20% используемых катализаторов теряет свою активность и подлежит замене. Основные компоненты отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) имеют высокую стоимость. В настоящее время в Беларуси переработку ОВК не осуществляют. Дезактивированные ВК складировать и по мере накопления вывозят на переработку в Россию за счет собственных средств предприятий. В соответствии с ГОСТ 12.1.005 соединения ванадия относят ко второму и третьему классам опасности.

Основная часть. Целью данной работы является изучение свойств, структуры и фазового состава цветных глазурей, полученных с использованием отработанных ванадиевых катализаторов.

В пересчете на оксиды химический состав ОВК выражается следующим образом, % (здесь и далее по тексту мас. %): SiO_2 – 40,43; SO_3 – 25,47; K_2O – 10,95; V_2O_5 – 7,49; Na_2O – 2,71; FeO – 0,74; ZnO – 0,68; Al_2O_3 – 0,64; CuO – 0,41; CaO – 0,17; С – остальное.

Основная доля в химическом составе ОВК приходится на оксид кремния (40,43%). Содержание красящих оксидов ванадия в пересчете на V_2O_5 составляет 7,49%. В ОВК присутствует значительное количество оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов (13,86%).

Таким образом, исследуемый материал можно представить в виде стеклообразующей системы $R_2O - RO - V_2O_5 - Al_2O_3 - SiO_2$ (где $R_2O = Na_2O + K_2O$; $RO = FeO + ZnO + CuO + CaO$), которая представляет определенный научный интерес вследствие значительного содержания в составе ОВК оксида ванадия (V) и тем самым обуславливает возможность синтеза окрашенных стекол и стекловидных покрытий с разнообразными физико-химическими характеристиками.

Синтез глазурных фритт осуществлен в боросиликатной системе (количество вводимого ОВК – 40–55%). Предусматривалась подготовка ОВК кварцевым песком и глиноземом (дополнительное введение 6% Al_2O_3). Максимальное содержание оксида бора составляло 20%. В качестве боросодержащего компонента вводили ортоборную кислоту. Для снижения температуры варки стекол, их вязкости и придания

глазурам необходимой плавкости осуществлялось дополнительное введение оксидов натрия, кальция и магния посредством кальцинированной соды, природного мела и магнезита. Количество вводимого Na_2O не превышало 4%. Суммарное количество вводимых CaO и MgO составляло от 5% и более.

Синтез опытных стекол осуществлялся путем сплавления шихт в фарфоровых тиглях в пламенной газовой печи при температуре $(1420 \pm 20)^\circ\text{C}$, с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 ч.

Синтезированные стекла характеризовались прозрачностью, были окрашены в черный цвет, имели блестящую поверхность. Кристаллизующих и опалесцирующих стекол при разработке не обнаружено, что свидетельствует о возможности получения на основе исследуемых стекол качественных глазурных покрытий.

Приготовление фриттованных глазурей осуществлялось методом мокрого помола составляющих компонентов с введением 5–7% глины «Гранитик-Веско» в фарфоровом барабане на мельнице «Speedy-1» (Италия) с фарфоровыми шарами до тонины помола, при которой остаток на сите № 0063 составлял 0,1–0,3%. Полученный глазурный шликер наносили на обожженную на утиль керамическую подложку методом полива.

Сушка заглазурированных керамических изделий осуществлялась в естественных условиях.

Обжиг опытных образцов с глазурным покрытием проводился в электрических лабораторных печах типа СНОЛ при заданном режиме термообработки: подъем температуры до максимальной в течение 2 ч; выдержка при максимальной температуре – 1 ч; охлаждение изделий со скоростью $80\text{--}100^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры 700°C ; последующее охлаждение – естественное. Температуры обжига: 950, 1000 и 1050°C .

Градиентная термообработка заглазурированных керамических плиток осуществлялась в градиентной печи в интервале температур $600\text{--}1050^\circ\text{C}$ с экспозицией 1 ч. Результаты эксперимента показали, что до температуры $700\text{--}800^\circ\text{C}$ (в зависимости от химического состава стекла) разлив и остекловывание покрытий отсутствует, происходит лишь припекание слоя глазури к керамической основе. Глазури начинают взаимодействовать с керамической подложкой при $720\text{--}820^\circ\text{C}$, а интервал наплавления составляет $880\text{--}1050^\circ\text{C}$. Таким образом, результаты наплавления глазурей в температурном градиенте показали, что на основе опытных стекол можно получить покрытия различной фактуры (блестящие, матовые, полуматовые) и широкой цветовой гаммы (от серых до коричневых тонов).

Цветовая гамма глазурных покрытий оценивалась визуально по шкале 1000-цветного атласа ВНИИ им. Д. И. Менделеева.

Блеск покрытий определялся на фотоэлектрическом блескомере. К блестящим были отнесены покрытия, для которых показатель блеска превышал 60%. Полуматовым покрытиям соответствует показатель блеска от 40 до 60%, а матовым глазурям – менее 35%.

В результате испытаний определено, что исследуемые глазури характеризуются хорошей кроющей способностью и имеют палевый, зеленовато-коричневый и различных оттенков серый цвета. Фактура покрытий – матовая, полуматовая и блестящая. Твердость по Моосу – 5–6. Было установлено, что на формирование цвета и фактуру покрытий оказывает влияние температура обжига, а также рецептура исходных стекол, на основе которых приготовлены глазури.

Для объяснения особенностей формирования цвета и фактуры ванадийсодержащих покрытий на данном этапе исследований изучен механизм фазообразования, т. е. фазовый состав и структура синтезированных глазурей.

Рентгенограммы синтезированных покрытий снимались на дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Излучение – CuK_α . Для идентификации кристаллических фаз использовалась международная картотека Joint Comite on Powder Diffraction Standarts (2003) и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы «Bruker».

Данные по идентификации кристаллических фаз дополнены результатами исследования микроструктуры покрытий с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL. Применение указанного метода позволило определить химический состав в трех вариантах: состав стеклофазы, состав кристаллической фазы и усредненный состав по образцу.

Результаты исследований показали, что все покрытия являются полукристаллическими образцами с различным характером распределения кристаллической фазы, а также ее количественным содержанием (см. рисунок). Для кристаллических образований характерно зональное строение, т. е. они характеризуются неоднородным химическим составом, что позволяет предположить, что в исследуемых образцах довольно сложный механизм кристаллизации, носящий ступенчатый характер.

Установлено, что фазовый состав глазурных покрытий представлен диопсидом $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и авгитом $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$. В ряде составов зафиксировано также присутствие энстатита $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и небольшое количество $\text{VO}_{0,03}$.

Все вышеперечисленные кристаллические фазы сложного состава имеют диопсидоподобную пироксеновую структуру, для которой характерны изоморфные замещения ионов и образование различных по составу твердых растворов пироксенов.

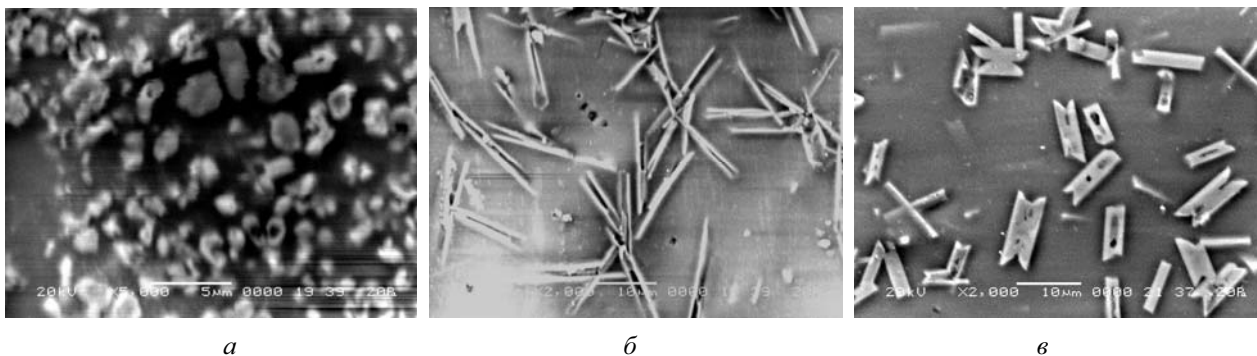


Рисунок. Микроструктура глазурных покрытий

Для пироксеноподобной структуры авгитов характерна замена в диопсидовой решетке значительной части Mg^{2+} на R^{3+} и Ca^{2+} на R^{+} , а также в цепочке $[SiO_3]_{\infty}^{2-}$ части Si^{4+} на Al^{3+} или на другой катион R^{3+} . Согласно источнику [7] ванадийсодержащие авгиты включают комплексы CaV_2SiO_6 , $CaVAlSiO_6$.

Установлено, что в температурном интервале термообработки $950-1050^{\circ}C$ при содержании в составе более 10% ($CaO + MgO$) происходит формирование полукристаллической мелкозернистой структуры, характерной для диопсидоподобной фазы (согласно данным рентгенофазового анализа твердый раствор диопсида и авгита). Форма кристаллов приближается к изометричной (рисунок, *a*). Образование указанных фаз обеспечивает получение покрытий, имеющих окраску от серого до палевого цвета.

При меньшем содержании $CaO + MgO$ образуются пироксены (энстатит и авгит) в виде отдельных призматических и игольчатых кристаллов либо их агрегатов (рисунок, *б*, *в*). В таком случае цвет покрытий изменяется от серо-зеленого до коричневого.

Заключение. Синтезированные ванадийсодержащие глазури характеризуются хорошей кроющей способностью. Цветовая гамма глазурей, полученных в температурном интервале от 950 до $1050^{\circ}C$, представлена палевым, зелено-вато-коричневым, различных оттенков серым цветами.

Формирование различных цветовых оттенков и фактуры глазурей обусловлено особенностями процессов кристаллизации, протекающих при термообработке покрытий. Выявлено образование кристаллических фаз сложного состава пироксеновой структуры, для которой характерны изоморфные замещения ионов и образование различных по составу твердых растворов пироксенов.

Полученные результаты работы расширяют представления о процессах кристаллизации в исследуемой системе $R_2O - RO - V_2O_5 - Al_2O_3 - SiO_2$ и имеют практическую значимость. Экономическая эффективность от внедрения цветных глазурей на основе ОВК заключается в снижении себестоимости выпускаемой продукции за счет возможности применения отходов производства вместо дорогостоящих импортируемых пигментов.

Разработанные составы могут использоваться в качестве коммерческого продукта для предприятий по производству печных изразцов, майолики и изделий художественной керамики.

Литература

1. Левицкий, И. А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики / И. А. Левицкий. – Минск: БГТУ, 1999. – 396 с.
2. Пищ, И. В. Керамические пигменты / И. В. Пищ, Г. Н. Масленникова. – Минск: Выш. шк., 1987. – 132 с.
3. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 1998. – 743 с.
4. Синтез цветных глазурей для строительной керамики с использованием отработанных катализаторов / Д. А. Романюк [и др.] // Современные разработки строительных материалов, технологических процессов, машин: труды / НИИСтройкерам. – М., 1986. – С. 36–44.
5. Романюк, Д. А. Цветные глазури с добавками отработанных катализаторов / Д. А. Романюк, И. И. Мороз // Стекло и керамика. – 1981. – № 12. – С. 18–20.
6. Общая химия в формулах, определениях, схемах / под ред. В. Ф. Тикавого. – Минск: Універсітэцкае, 1987. – 501 с.
7. Жунина, Л. А. Пироксеновые ситаллы / Л. А. Жунина, М. И. Кузьменков, В. Н. Яглов. – Минск: БГТУ, 1974. – 224 с.

О. И. Салычиц, ассистент; С. Е. Орехова, доцент

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОКСИДАМИ MnO , FeO , CuO , Cu_2O И ZnO , ПРИ НАГРЕВАНИИ

The experimental ceramic compositions have been obtained on the basis of the system $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ in the result of equimolecular replacement of MgO on modifying oxides (MnO , FeO , Cu_2O , CuO и ZnO) up to full removing of MgO from a system. Influence of addition of these oxides on thermal coefficient of linear expansion of cordierite ceramic materials has been investigated. It is established, that degree of bond covalence of modifying oxides and an electronic structure of ions of modifying elements influence the character of thermal expansion of the material. The most effective positive influence of MnO , FeO , ZnO and Cu_2O on thermal properties of the material has been established.

Введение. Высокая механическая прочность, тепло- и электрофизические характеристики керамических материалов позволяют широко использовать их для изготовления изделий электротехнического назначения. Получение таких материалов возможно на основе изучения физико-химических свойств образующих их систем, образующихся в них фаз и возможности управления процессами фазообразования путем изменения технологических параметров синтеза, а также введения модифицирующих оксидов различной природы.

На основе системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ разработаны и применяются керамические кордиеритсодержащие материалы с низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) и диэлектрическими характеристиками, удовлетворяющими требованиям, предъявляемым к керамическим электроизоляционным материалам. Однако большая скорость образования кордиерита вблизи температур его плавления (1400–1500°C) и небольшой интервал спекания материалов на его основе обуславливают повышенную пористость, недостаточные механическую прочность и плотность кордиеритовой керамики.

Указанные недостатки, а также недолговечность использования и высокая стоимость изделий из кордиерита (из-за энергоемкости их производства) ограничивают их применение в качестве термостойких и электроизоляционных материалов в современных технологических процессах. Из литературных источников известны попытки исследователей снизить температуру и расширить интервал температуры спекания кордиеритовой керамики путем введения легкоплавких, чаще всего щелочесодержащих компонентов. При этом установлено, что введение таких добавок отрицательно сказывается на тепло- и электрофизических свойствах керамического материала.

С целью комплексного изучения влияния модифицирования системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ оксидами переходных металлов (MnO , FeO , CuO , Cu_2O и ZnO) на свойства полученных ке-

рамических материалов проведен их синтез с различным содержанием модифицирующих оксидов, установлен фазовый состав синтезированных систем и рассмотрены их физико-химические свойства [1–3].

Составной частью исследования являлось определение ТКЛР опытных образцов синтезированных материалов. ТКЛР керамического материала характеризует изменение его линейных размеров под действием нагрева вследствие увеличения амплитуды колебаний его атомов или ионов относительно их среднего положения и является одной из важнейших характеристик, определяющих теплофизические свойства материала.

Основная часть. Исследованы составы, полученные в результате: 1) постепенной эквимолекулярной замены MgO в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ на оксиды FeO , MnO , CuO и ZnO вплоть до полного выведения MgO из магнийалюмосиликатной системы (материалы серий F, M, Z и C соответственно); 2) частичной эквимолекулярной замены MgO в составе системы на Cu_2O (материал серии C(I)); 3) полной эквимолекулярной замены MgO в составе исследуемой системы на композицию оксидов CuO и ZnO (серия CZ).

Химический состав исходного немодифицированного керамического материала (серия I) соответствует химическому стехиометрическому составу кордиерита, мас. %: $MgO - 13,78$; $Al_2O_3 - 34,86$; $SiO_2 - 51,36$. Химические составы исследуемых композиций приведены в табл. 1.

В качестве основных исходных сырьевых материалов использовались природные (минеральные) сырьевые компоненты: тальк онотский, технический глинозем марки ГК-2, глина Веселовская «Гранитик-Веско».

Для модифицирования исследуемой системы использовались химически чистые соединения: оксид цинка ZnO (марка «хч»), оксид железа (II) FeO (марка «ч»), оксид меди (II) CuO (марка «ч»), оксид меди (I) Cu_2O (марка «ч»), карбонат марганца (II) $MnCO_3$ (марка «ч»).

Химический состав опытных образцов

Индекс состава	Серия	Массовое содержание оксидов, мас. %							
		MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	FeO	MnO	CuO	Cu ₂ O
I	I	13,78	34,86	51,36	–	–	–	–	–
Z-1	Z	9,98	33,68	49,62	6,72	–	–	–	–
Z-2		6,44	32,57	47,99	13,00	–	–	–	–
Z-3		3,12	31,54	46,46	18,88	–	–	–	–
Z-4		–	30,57	45,03	24,40	–	–	–	–
F-1	F	10,06	33,95	50,01	–	5,98	–	–	–
F-2		6,54	33,08	48,73	–	11,65	–	–	–
F-3		3,19	32,25	47,52	–	17,04	–	–	–
F-4		–	31,47	46,36	–	22,17	–	–	–
M-1	M	10,07	33,97	50,05	–	–	5,91	–	–
M-2		6,55	33,12	48,81	–	–	11,52	–	–
M-3		3,19	32,32	47,62	–	–	16,87	–	–
M-4		–	31,55	46,49	–	–	21,96	–	–
C-1	C	10,00	33,73	49,69	–	–	–	6,58	–
C-2		6,46	32,67	48,13	–	–	–	12,74	–
C-3		3,14	31,67	46,66	–	–	–	18,53	–
C-4		–	30,74	45,28	–	–	–	23,98	–
CZ	CZ	–	30,65	45,16	12,23	–	–	11,96	–
C(I)	C(I)	11,30	33,22	48,95	–	–	–	–	6,53

Исходные сырьевые компоненты предварительно высушивали до влажности менее 5%, измельчали до определенного зернового состава и взвешивали.

Подготовку опытных образцов проводили методом полусухого прессования порошкообразной массы. Исходную реакционную смесь предварительно подвергали совместному мокрому помолу в микрошаровой мельнице в течение 15 мин до остатка на сите с сеткой № 0063 1–2%. Пресс-порошок готовили, обезвоживая полученную глинистую суспензию в гипсовых формах. Далее пластическую массу сушили при температуре (100±5)°С в сушильном шкафу. Затем ее измельчали до остатка 1–2% на сите № 1, увлажняли водой до требуемой влажности и гранулировали через сито с размерами отверстий 1,0 мм. Полученный порошок вылеживался в течение суток в закрытой таре для выравнивания влажности. Прессовочную влажность в каждом конкретном случае определяли экспериментально, для исследуемых образцов она находилась в пределах 7–10%.

Образцы в виде балочек размером (50±0,5)×(5±0,5) мм прессовали на гидравлическом прессе при давлении прессования 20 МПа.

Высокотемпературную термообработку образцов, высушенных в сушильном шкафу при температуре (100±5)°С, проводили в электрической печи SNOL 7,2/1300 с силитовыми нагревателями при температуре 900–1250°С с определенным температурным режимом для каждой серии образцов, выдержкой при максимальной температуре 1 ч и скоростью подъема температуры 200–250°С/ч.

ТКЛР опытных образцов с подшлифованными до параллельности гранями определяли на горизонтальном кварцевом дилатометре системы института стекла и керамики ДКВ-2 в интервале температур 20–400°С. Запись показаний индикатора часового типа производили через каждые 50°С согласно ГОСТ 24409-80. Подготовленный образец, помещенный в кварцевую трубку и прижатый кварцевым стержнем, вставляли в электрическую печь. Температуру в печи измеряли проградуированной хромель-алюмелевой термопарой. Скорость подъема температуры в печи составляла 4–5°С/мин. Средняя ошибка измерения – 1–2%. Расчет среднего ТКЛР образца в интервале температур α , К⁻¹, проводили по формуле

$$\alpha = \frac{nk}{(t_2 - t_1)l} + \alpha_{\text{кв}},$$

где n – показание индикатора, дел.; k – цена деления индикатора, мм; $(t_2 - t_1)$ – разность температур в выбранном интервале, °С; l – длина образца, мм; $\alpha_{\text{кв}}$ – поправка на расширение кварцевого стекла, К⁻¹.

В результате проведенных исследований установлено, что значения ТКЛР полученных материалов изменяются в широких пределах (0,72–9,21) · 10⁻⁶ К⁻¹ и зависят как от состава образцов, так и от температуры синтеза. Снижение ТКЛР исследуемого материала происходит при использовании в качестве модифицирующих добавок оксидов ZnO, FeO, MnO и Cu₂O. При увеличении содержания модифицирующей добавки в составе образцов исследуемого материала ТКЛР

керамики постепенно уменьшается и достигает своего минимального значения при полной замене MgO на модифицирующие оксиды ZnO, FeO, MnO (рис. 1).

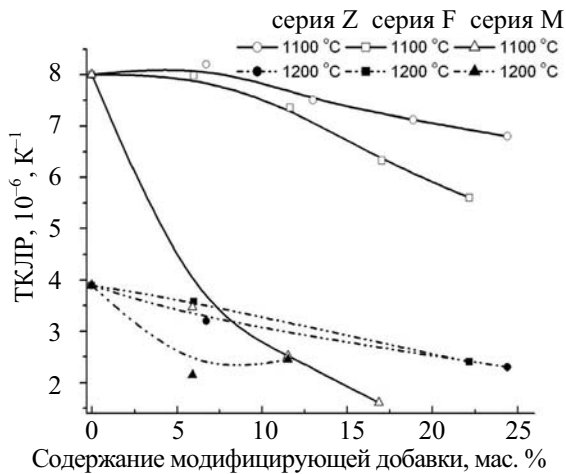


Рис. 1. Зависимость ТКЛР образцов серий Z, F и M от содержания модифицирующей добавки при различных температурах синтеза. Температура измерения – 400 °C

Высокие значения ТКЛР образцов исходного состава I, полученных при 1100–1200 °C, объясняются тем, что в указанном интервале температур еще не происходит образования кордиерита в них. Известно, что его образование начинается при температуре выше 1200 °C и идет через образование метасиликата магния MgSiO₃ и кварцеподобной кристаллической фазы. Поэтому значения ТКЛР образцов исходного состава значительно превышают значения ТКЛР кордиерита – (1,4–2,0) · 10⁻⁶ К⁻¹, представленные в литературе [4].

Снижение ТКЛР керамических композиций, содержащих оксиды ZnO, FeO и MnO, обусловлено большей степенью ковалентности связи в модифицирующих оксидах по сравнению с оксидом магния. Так как тепловое расширение керамики связано с увеличением амплитуды тепловых колебаний атомов относительно их среднего положения в кристаллической решетке, значение ТКЛР определяется прочностью химических связей, и у кристаллов с ковалентными связями оно значительно меньше [4].

Повышение степени ковалентности связи в оксидах MnO, FeO и ZnO по сравнению с MgO объясняется усилением поляризационных процессов, обусловленных электронной структурой вводимых ионов. Ионы Zn²⁺, Cu⁺, Mn²⁺ и Fe²⁺ с большими радиусами и незаконченным внешним 18-электронным слоем поляризуются в значительно большей степени по сравнению с ионом Mg²⁺, имеющим меньший ионный радиус и законченную внешнюю 8-электронную оболочку (табл. 2). Сочетание значительной поляризации вводимых ионов с высокими значениями

собственного поляризующего действия на ион O²⁻ приводит к образованию «дополнительного поляризационного эффекта» (табл. 2), что способствует сокращению межатомных расстояний и повышению степени ковалентности связи [5].

Таблица 2
Характеристика иона Mg²⁺ и ионов (X²⁺, X⁺) модифицирующих элементов

Ион	Структура внешней электронной оболочки	Радиус иона, нм	Относительный поляризующий потенциал I
Mg ²⁺	...2s ² 2p ⁶ 3s ⁰	0,074	0,83
Mn ²⁺	...3s ² 3p ⁶ 3d ⁵ 4s ⁰	0,091	0,85
Fe ²⁺	...3s ² 3p ⁶ 3d ⁶ 4s ⁰	0,080	0,89
Cu ⁺	...3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ⁰	0,098	1,03
Zn ²⁺	...3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ⁰	0,083	1,01

Степень ковалентности связи в оксиде Cu–O также больше ковалентности связи Mg–O, следовательно, можно предположить, что введение добавки CuO должно привести к снижению ТКЛР керамического материала.

Однако, как видно из рис. 2 и 3, значения ТКЛР образцов материала серий C и CZ значительно превышают значения ТКЛР образцов материала серии I.

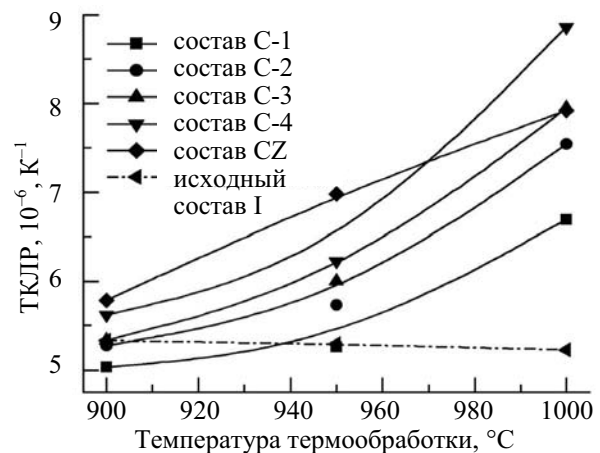


Рис. 2. Зависимость ТКЛР образцов различных составов от температуры термообработки. Температура измерения – 100 °C

Это превышение можно объяснить исходя из того, что основные теплофизические характеристики исследуемого материала самым тесным образом связаны с составом и структурой кристаллической и стекловидной фаз [4].

Вероятно, в данном случае более существенное влияние на температурное расширение керамики оказывает строение кристаллической решетки образующегося материала алюмината меди (II).

Так как упаковка структурных элементов в соединении типа «шпинель» CuAl₂O₄ [4] более плотная по сравнению с Mg₂Al₄Si₅O₁₈,

в структуре CuAl_2O_4 при увеличении температуры тепловая энергия не расходуется на изменение углов связи и увеличение амплитуды поперечных колебаний. И поэтому при нагревании большая часть тепловой энергии в кристаллической решетке CuAl_2O_4 расходуется на увеличение амплитуды колебаний атомов от их среднего положения, обуславливая высокие значения ТКЛР CuAl_2O_4 , и всего медьсодержащего материала в целом.

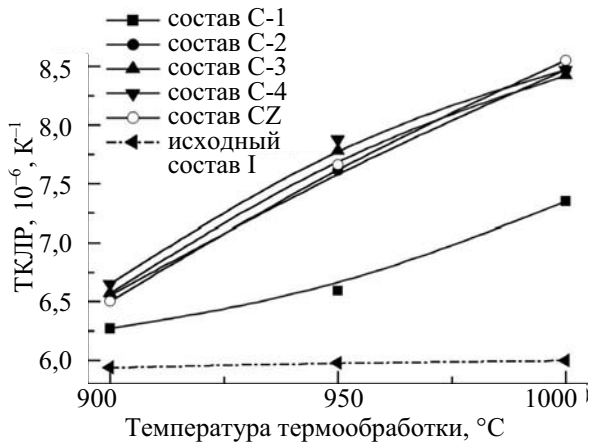


Рис. 3. Зависимость ТКЛР образцов различных составов от температуры термообработки. Температура измерения – 400°C

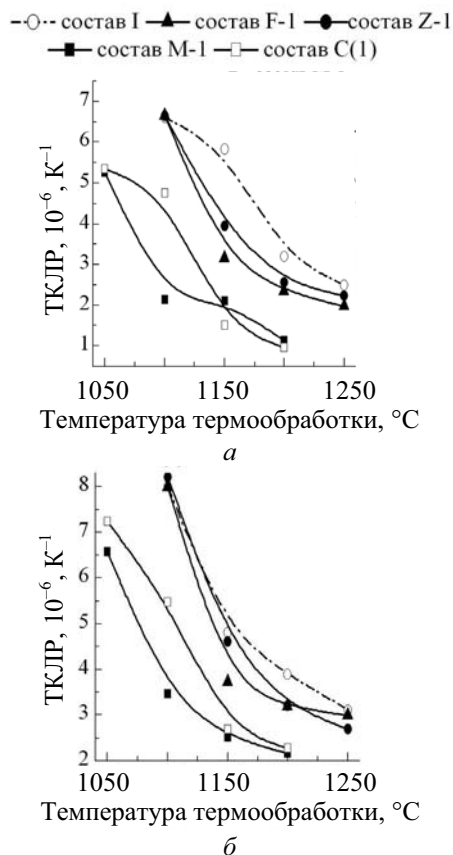


Рис. 4. Зависимость ТКЛР образцов составов с частичным замещением MgO на модифицирующие оксиды от температуры термообработки. Температура измерения – 100°C (а) и 400°C (б)

Введение в исходный состав I в качестве модифицирующих добавок оксидов MnO , FeO и Cu_2O приводит к образованию соединений алюмосиликатного ряда с кристаллической решеткой кордиерита, обладающих сильной анизотропией вдоль различных кристаллографических осей, что приводит к анизотропии термического расширения и небольшому значению ТКЛР для всего материала в целом [4]. Уплотнение структуры материала вследствие изоморфного замещения в кристаллической решетке $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ионов Mg^{2+} на ионы Mn^{2+} и Fe^{2+} , имеющие близкие, но несколько большие по размеру ионные радиусы, способствует меньшей подвижности ионов, находящихся в октаэдрической позиции. Это, в свою очередь, приводит к снижению ТКЛР вдоль кристаллографических осей a и b в структуре материала в наибольшей степени согласно [6]. В результате происходит значительное снижение ТКЛР модифицированных керамических материалов – $(0,72-1,65) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

Повышение температуры синтеза способствует снижению ТКЛР материалов, полученных из составов серий Z, F, M и C(I), что обусловлено более интенсивным образованием в них малорасширяющихся кристаллических фаз при повышении температуры синтеза (рис. 4 и 5).

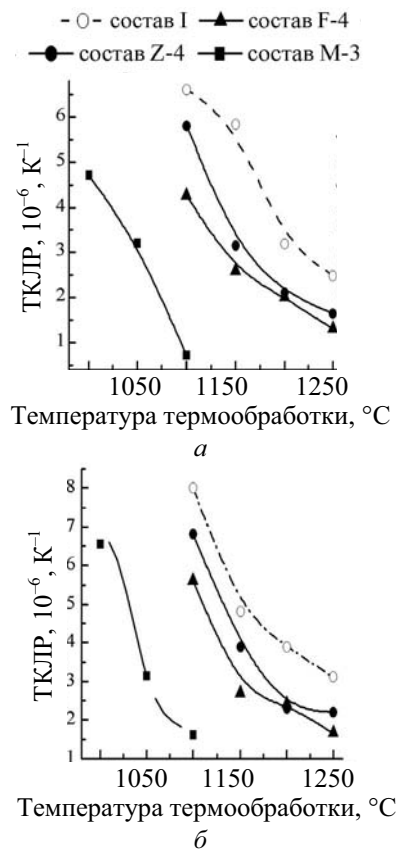


Рис. 5. Зависимость ТКЛР образцов составов с полным замещением MgO на модифицирующие оксиды от температуры термообработки. Температура измерения – 100°C (а) и 400°C (б)

В медьсодержащих системах (составы серий С и CZ) повышение температуры синтеза и количества модифицирующих добавок вызывают повышение ТКЛР (рис. 2 и 3). Такое влияние технологических параметров синтеза (количество добавки и температура синтеза) на ТКЛР образцов обусловлено легкоплавкостью систем $\text{CuO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{CuO}(\text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{ZnO} - \text{CuO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Образование значительного количества расплава в процессе синтеза приводит к ухудшению физико-химических свойств синтезированных материалов, что вызывает увеличение их пористости и ТКЛР [4].

Увеличение температуры в зоне измерения ТКЛР (рис. 6) приводит к последовательному увеличению его значения. Это обусловлено увеличением амплитуды колебаний ионов относительно их среднего положения в кристаллической решетке материала при его нагреве.

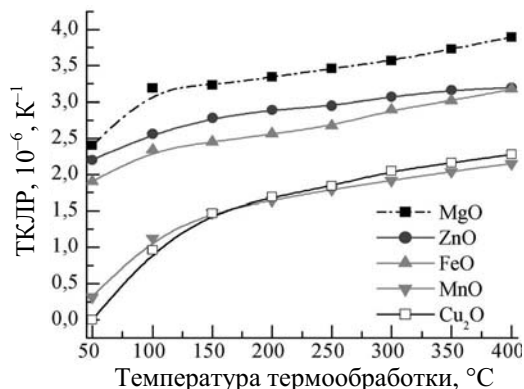


Рис. 6. Зависимость ТКЛР образцов от температуры измерения. Температура синтеза – 1200°C

При этом значения ТКЛР более интенсивно возрастают для образцов составов М и С, а при более высокой температуре и для составов F. Это обусловлено как электронной структурой модифицирующих элементов, так и технологическими параметрами синтеза. Подвижность ионов меньших размеров (Mn^{2+} и Fe^{2+}) в большей степени увеличивается при повышении температуры по сравнению с ионами больших размеров (Zn^{2+}).

В то же время, относительно большая легкоплавкость систем, содержащих указанные ионы, способствует увеличению в структуре керамического материала количества стекловидной фазы. Подвижные ионы этой фазы из-за меньшего закрепления в структуре материала в большей степени чувствительны к нагреванию.

Заключение. Исследовано влияние введения модифицирующих добавок оксидов некоторых переходных металлов (MnO , FeO , CuO , Cu_2O и ZnO) в магнийалюмосиликатную систему на ТКЛР керамических материалов, полученных на ее основе. Изучение зависимости значений ТКЛР опытных образцов от исходного состава и температуры синтеза показало, что она имеет сложный характер.

Установлено, что характер влияния модифицирующих добавок на величину ТКЛР материала определяется степенью ковалентности химической связи в модифицирующем оксиде и устойчивостью внешней электронной оболочки иона модифицирующего элемента, а также соотношением кристаллохимических характеристик ионов модифицирующих элементов и ионов кристаллической решетки немодифицированного материала.

Наиболее эффективное влияние на снижение термического расширения керамического материала оказывают оксиды, катионы которых характеризуются более устойчивой внешней электронной оболочкой и большей степенью ковалентности связи.

Установленные закономерности определяют возможность осуществления научно-обоснованного выбора модифицирующих добавок при решении практических задач получения керамических материалов с низким значением ТКЛР.

В ходе исследований получены керамические материалы, значения ТКЛР которых изменяются в достаточно широких пределах – $(0,72-8,92) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Сравнение ТКЛР исследуемых образцов с требованиями ГОСТ 20419-83 позволяет считать, что модифицирование магнийалюмосиликатной системы оксидами ZnO , MnO , Cu_2O и FeO целесообразно, так как позволяет получить термостойкие керамические материалы.

Литература

1. Салычиц, О. И. Фазовый состав структура и свойства материалов на основе системы $\text{MgO}(\text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / О. И. Салычиц, С. Е. Орехова, Е. М. Дятлова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – № 8. – С. 3–7.
2. Салычиц, О. И. Влияние модифицирующих добавок оксидов 3d-элементов на свойства магниевого алюмосиликата $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ / О. И. Салычиц // Научный потенциал студенчества – будущему России: материалы II Международ. науч. студ. конф., Ставрополь, 18–19 апр. 2008 г.: в 3 т. / Северо-Кавказ. гос. техн. ун-т. – Ставрополь, 2008. – Т. 3. – 180 с.
3. Салычиц, О. И. Свойства материала, синтезированного на основе кордиерита и модифицированного оксидом цинка / О. И. Салычиц, С. Е. Орехова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 3. – С. 3–8.
4. Балкевич, В. Л. Техническая керамика / В. Л. Балкевич. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
5. Некрасов, Б. В. Основы общей химии: в 2 т. / Б. В. Некрасов. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Химия, 1973. – 2 т.
6. Miyake, Akira. Effect of ionic size on the thermal expansions of low-temperature cordierite by molecular dynamic simulation / Akira Miyake // Journal of the American ceramic society. – 2005. – Vol. 88, № 1. – P. 121–126.

И. А. Левицкий, профессор; С. Е. Баранцева, ст. науч. сотрудник; Н. В. Мазура, ассистент;
В. Г. Лугин, зав. НИЛ ФХМИ; В. М. Кононович, мл. науч. сотрудник

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛУФРИТТОВАННЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ

These are the test results of the formation peculiarities of semifritted wear-resistant zirconium ceramic flooring tile with high degree of opacification. On the basis of the study of structure- and phase formation frit, which is a component of glaze batch and a raw composition with its use in the course of heat treatment, it was proved that the directed process of formation glass ceramic coverings with the set complex of physico-mechanical and decorative and aesthetic characteristics is directly connected with the qualitative and quantitative structure of crystal and vitreous phases under formation. Besides the contents of the glass phase depends on the kind and quantity of the frit in raw composition.

Введение. Современные технологии производства различных видов строительной керамики, в частности плиток для полов, к которым предъявляются особые требования по износостойкости, включают в себя применение покрытий, с помощью которых можно изменить не только декоративно-эстетические характеристики, но и комплекс физико-химических свойств. Такого рода покрытия, как правило, представляют собой стеклокристаллические композиции, где основная часть результирующих свойств изделия обеспечивается за счет формирующейся в процессе термообработки кристаллической фазы или комплекса фаз, равномерно распределенных в стекломатрице и имеющих микронные размеры [1].

Рассматривая формирование стеклокристаллических покрытий, следует отметить различную роль стеклофазы в получении композиционных и стеклокристаллических покрытий, синтезируемых методом направленной кристаллизации [1]. Поскольку в первом случае стеклофаза выполняет функцию химически инертного матрицеобразователя, выбор ее состава осуществляется исходя из физических характеристик стеклофазы (температуры плавления, поверхностного натяжения, вязкости, смачивающей способности) по отношению к кристаллическому наполнителю.

Во втором случае в основе выбора состава стеклофазы лежат ее термодинамические параметры, непосредственно определяемые химическим составом. В выбранной стеклокристаллической композиции стеклофаза формируется по остаточному принципу, что значительно затрудняет возможность определения степени ее участия в формировании эксплуатационных свойств покрытий. Таким образом, фактором, определяющим необходимые свойства покрытий, становится кристаллическая фаза задаваемого состава. Такие свойства глазурей, как белизна, заглушенность, прочность и др., определяются количеством кристаллической фазы, образующейся в период обжига.

Глазурные покрытия по керамике совмещают в себе целый комплекс разнообразных свойств,

что обуславливает их многокомпонентность. Необходимые технологические условия, точное соблюдение которых будет в значительной степени влиять на воспроизводимость фазового состава, позволяют осуществить направленное формирование глазурного стеклокристаллического износостойкого покрытия.

Основная часть. Целью настоящей работы являлось получение цирконийсодержащих износостойких полуфриттованных матовых покрытий плиток для полов, которые могут использоваться в местах с интенсивным движением людского потока и, соответственно, работать в условиях повышенного абразивного воздействия. В этом плане стеклокристаллические матовые глушеные покрытия представляются наиболее перспективными.

Как известно [2], циркониевые соединения в виде диоксида циркония (ZrO_2) и циркона ($ZrSiO_4$) позволяют получить термически и механически устойчивые глазури с высокой степенью глушения независимо от температуры обжига. Глушащее действие соединений циркония обусловлено их ограниченной растворимостью в расплавах различных по составу стекол, а также способностью вторично выкристаллизовываться из расплава при его охлаждении или образовывать с другими компонентами стекол новые соединения. Циркон является наиболее эффективным глушителем, позволяющим получать качественные покрытия для различных видов керамики. Он обеспечивает устойчивое глушение независимо от окислительно-восстановительных условий синтеза и высокую степень заглушенности покрытий со структурой, близкой к стеклокристаллической, что в свою очередь обуславливает их высокие физико-химические свойства [3, 4].

Вышеуказанное явилось критерием выбора системы $SiO_2 - ZrO_2 - RO + (R_2O, Al_2O_3, B_2O_3)$, где $RO - CaO, MgO; R_2O - Na_2O, K_2O$ для синтеза фритт, которые были использованы в качестве составляющей глазурной шихты для получения стеклокристаллических покрытий. Увеличение износостойкости будущей полуфриттованной

глазури может быть достигнуто за счет формирования таких кристаллических фаз, как циркон, диопсид, корунд, анортит.

При проектировании составов фритт, с учетом расчетного кислородного числа $R = O / (Si + 0,25Al)$, которое для пироксенов составляет 2,9–3,1 [5], предполагалось, что при их термообработке будет формироваться достаточное количество диопсида, который, наряду с вышеуказанными кристаллическими фазами, улучшит показатели физико-химических и декоративно-эстетических свойств покрытий.

На рис. 1 приведены составы экспериментальных стекол, у которых количество SiO_2 находилось в пределах 50–60%; ZrO_2 – 7,5–22,5 и RO – 12,5–27,5%. Суммарное количество ($Al_2O_3 + R_2O + B_2O_3$) оставалось постоянным и составляло 15% (здесь и далее по тексту приведено массовое содержание) [6].

Анализ данных, приведенных на рис. 1, позволил сделать вывод, что, с одной стороны, наблюдается тенденция повышения степени заглуженности по мере увеличения содержания диоксида циркония от 7,5 до 22,5% и, с другой, – склонность к значительному снижению вязкости с ростом количества оксида кальция (рис. 1), что согласуется с данными [6] о зависимости вышеуказанных характеристик от содержания ZrO_2 и CaO в стеклах.

Наиболее перспективными для получения фритт, как компонента сырьевых композиций покрытий, являются составы П4, П5 и П6, кото-

рые имеют значения кислородного числа 3,04; 3,00 и 2,99 соответственно, что будет способствовать формированию диопсидоподобной кристаллической фазы при обжиге глазурных покрытий.

Указанные составы содержат идентичное количество SiO_2 (55%), постоянное содержание Al_2O_3 (5%), что сохраняет в формуле $R = O / (Si + 0,25Al)$ постоянные числовые значения знаменателя, а величина числителя изменяется не столь значительно из-за близкой вариативности количеств RO и ZrO_2 , которые при переходе от состава П4 к П6 обеспечивают практически одинаковое суммарное содержание кислорода.

Исходя из того, что содержание ZrO_2 должно, с одной стороны, обеспечивать необходимую степень заглуженности покрытия и не увеличивать температуру варки фритты, с другой, для дальнейших исследований выбран состав П5.

Фритта П5 подвергалась многопозиционной термической обработке в температурном интервале 900–1200°C при сравнительном изучении структуры и фазового состава с выдержкой на температурных экспозициях 900, 1000, 1100, 1150 и 1200°C в течение 20 мин.

Рентгенограммы синтезированных материалов снимались на рентгеновском дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Для идентификации кристаллических фаз использовались международная картотека Joint Comitee on Powder Diffraction Standarts (2003) и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы «Bruker».

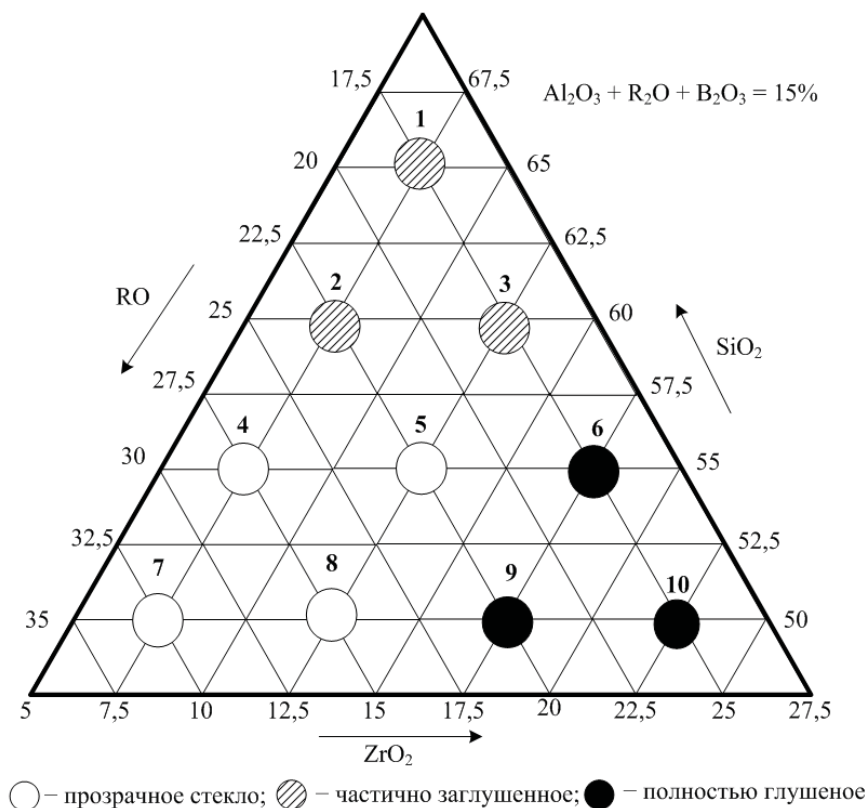


Рис. 1. Область исследованных фритт серии П

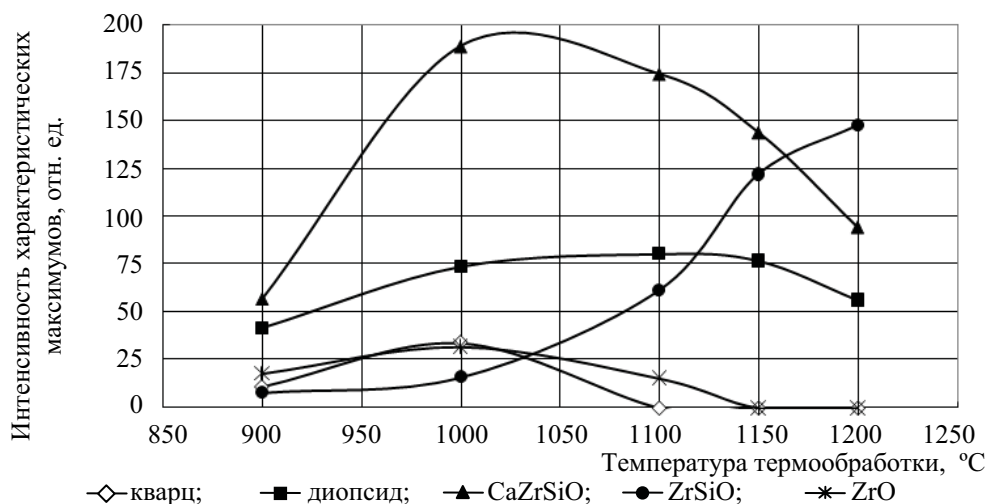


Рис. 2. Фазообразование в процессе термообработки цирконийсодержащей фритты П5

На рис. 2 приведены результаты изучения фазообразования в цирконийсодержащей фритте П5 при термообработке, полученные на основе анализа изменения интенсивности основных характеристических максимумов формирующихся фаз.

Так, при 900°C диагностируется пять кристаллических фаз: судя по относительной интенсивности соответствующих характеристических максимумов, в небольших количествах присутствуют α -SiO₂, тетрагональный ZrO₂ и ZrSiO₄; отмечено присутствие диопсида (CaMgSi₂O₆) и твердого раствора типа Ca₂ZrSi₄O₁₂. В температурном интервале 900–1000°C отмечен некоторый рост интенсивности максимумов α -кварца, ZrO₂, ZrSiO₄ и CaMgSi₂O₆, при этом резко возрастает интенсивность дифракционного максимума, отнесенного к Ca₂ZrSi₄O₁₂.

Интервал 1000–1100°C характеризуется некоторым плавным уменьшением интенсивности максимумов Ca₂ZrSi₄O₁₂, таким же плавным возрастанием интенсивности максимумов CaMgSi₂O₆, довольно ощутимым подъемом кривой, соответствующей интенсивности ZrSiO₄. В этом интервале уменьшается количество α -кварца и тетрагонального бадделеита, максимумы которых к 1100°C полностью исчезают, что свидетельствует о нестабильности этих фаз, связанной с нарастающим эффектом формирования циркона. Интервал 1100–1200°C сопровождается дальнейшим крутым ростом интенсивности максимумов циркона, резким спадом отрезка кривой, соответствующей интенсивности максимумов Ca₂ZrSi₄O₁₂ и незначительным изменением максимумов диопсида (CaMgSi₂O₆).

Особый интерес представляет температурная экспозиция 1150°C, которая практически соответствует оптимальной температуре обжига плиток для полов на ОАО «Керамин», составляющей (1160±5)°C. Установлено, что при

термообработке при 1150°C в закристаллизованном образце глушение обеспечивается присутствием трех кристаллических фаз: циркона, диопсида и твердого раствора типа Ca₂ZrSi₄O₁₂. Содержание ZrSiO₄ и Ca₂ZrSi₄O₁₂ приблизительно одинаково, в меньшем количестве присутствует CaMgSi₂O₆.

По внешнему виду образцы уже при 900°C имеют довольно значительное количество стекловидной фазы, представляя собой непрозрачный спек белого с голубым оттенком цвета; при 1000°C – это уже белый глушенный монолит, что, судя по рис. 2, обеспечивается очень интенсивным формированием фазы Ca₂ZrSi₄O₁₂; при 1100°C образец имеет почти стеклокристаллическую структуру; а при 1150°C она становится более совершенной, однородной, что объясняется рациональным сочетанием в продукте кристаллизации количеств циркона, кальцийциркониевого силиката и диопсида. При 1250°C структура образца не претерпевает значительных изменений, однако стекловидной фазы становится больше, что, соответственно, увеличивает блеск не только на поверхности, но и на изломе образца.

Конкретизация процессов фазообразования и, особенно, структурообразования, подтверждается данными электронно-микроскопического исследования с локальным микрозондовым определением химического состава как матрицеобразователя – стекловидной фазы, так и кристаллических фаз, обеспечивающих активное глушение глазури.

Целью следующего этапа исследования являлась разработка составов износостойких глазурей с использованием фритты П5 в качестве компонента сырьевой композиции с заданным комплексом физико-механических свойств и декоративно-эстетических характеристик.

Составы сырьевых композиций, включающие доломит, пегматит, фритту и остальные

компоненты (кварцевый песок, каолин, глинозем, циркобит, цинковые белила, волластонит, глину огнеупорную, суммарное количество которых сохранялось постоянным и составляло 35%), а также оценочные визуальные характеристики полученных глазурных покрытий представлены на рис. 3.

На рис. 3 видно, что покрытия с шелковистой матовой фактурой формируются в достаточно ограниченной области составов сырьевых композиций при следующем содержании основных компонентов, %: пегматит – 30,0–35,0; доломит – 12,5–17,5; фритта – 17,5–22,5. Замечено, что образование каменистой структуры с легко пачкающейся поверхностью и несколько сниженной белизной обусловлено количеством доломита (30%), и даже при увеличении содержания фритты в ряду составов НП15 → НП10 → НП6 → НП3 → НП1 не происходит формирования шелковистой поверхности. Это же наблюдается и в ряду составов НП14 → НП9 → НП5 → НП2 (содержание доломита 27,5%).

Согласно требованиям нормативно-технической документации декоративные покрытия плиток для полов должны иметь комплекс физико-химических и декоративно-эстетических характеристик, позволяющих эксплуатировать их в местах с интенсивным движением людского потока. Особые требования предъявляются к износостойкости, т. е. сопротивлению абразивному воздействию.

В комплекс определяемых свойств входили: блеск, белизна, микротвердость и ТКЛР.

В исследованной области формирования качественных покрытий показатели свойств

находятся в широком интервале. Так, значения блеска покрытий составляют 15–25%, белизны – 69–84%, микротвердости – 370–8100 МПа, ТКЛР – $(63,0–76,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, поэтому детальное изучение структурно-фазовых превращений в покрытиях при обжиге, установление рационального соотношения кристаллических фаз в сочетании с определением химического состава матрицеобразователя – стекловидной фазы позволили обоснованно подойти к выбору оптимального состава разрабатываемых стеклокристаллических покрытий.

Оценка фактуры покрытий и анализ показателей вышеуказанных свойств позволил считать наиболее перспективным состав НП8, обладающий следующими характеристиками:

• температура обжига, °C	1160±5
• фактура покрытия	матовая шелковистая
• блеск, %	25
• белизна, %	84
• микротвердость, МПа	8100
• твердость по Моосу	6–7
• ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, \text{ K}^{-1}$	76,6
• степень износостойкости	3
• термостойкость, °C	125

На рис. 4 приведены результаты изучения фазообразования в сырьевой композиции полужелтого покрытия НП8 в процессе его термообработки. По сравнению с фазообразованием во фритте П5 в аналогичном температурном режиме исследования у покрытия оно происходит по-иному и в связи с этим может быть представлено условно тремя стадиями:

- 1 – интервал «исходная смесь – 900°C»;
- 2 – 900–1150°C;
- 3 – 1150–1200°C.

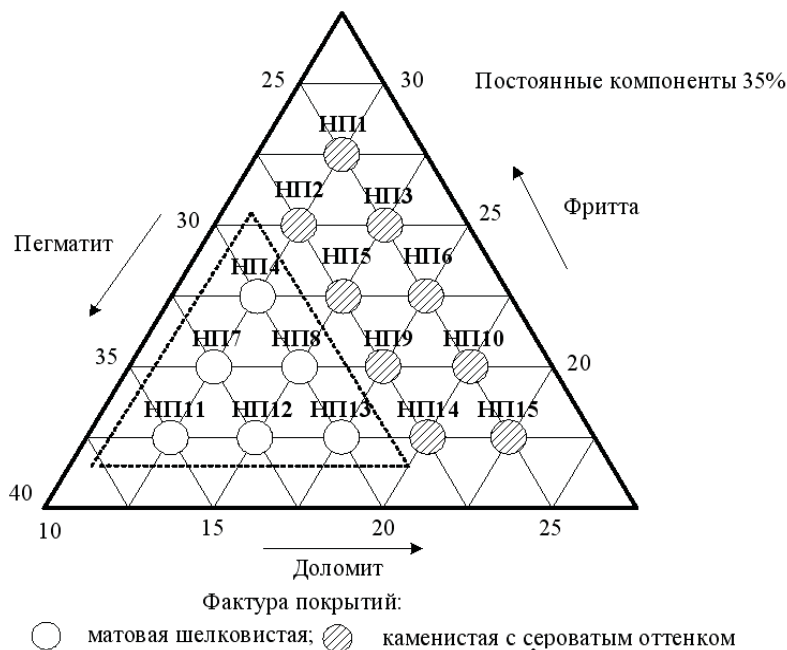


Рис. 3. Сырьевые композиции полужелтых покрытий и фактура полученных покрытий

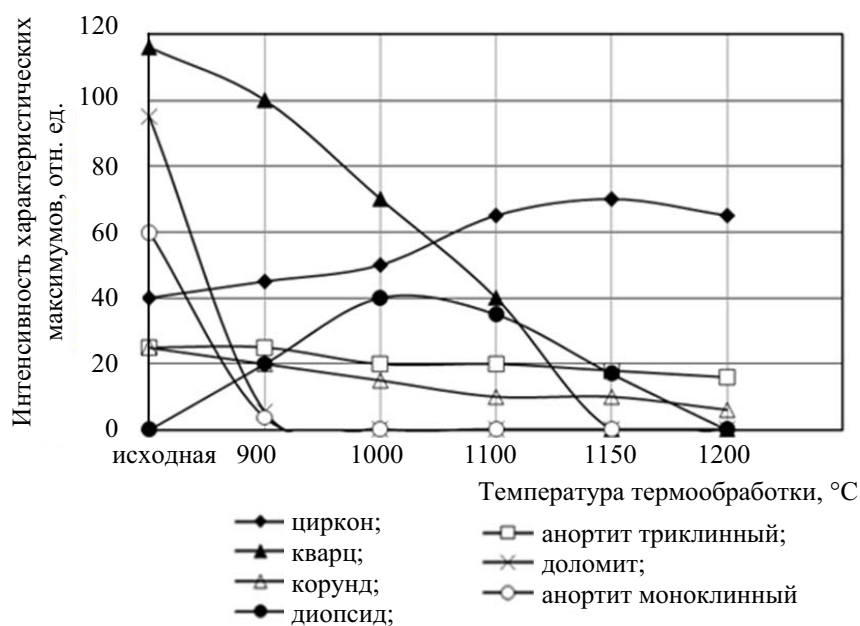


Рис. 4. Фазаобразование в процессе термообработки сырьевой композиции НП8

В вышеприведенных температурных интервалах происходят наиболее характерные изменения структуры и фазового состава, что позволяет получить информацию, уточняющую температурно-временные параметры синтеза покрытий, и в комплексе выявить критериальные факторы для обеспечения направленного процесса формирования стеклокристаллического покрытия с заданным комплексом физико-механических свойств и декоративно-эстетических характеристик.

В исходной композиции диагностируется доломит, циркон, анортит моноклинный и триклинный, кварц, что связано с наличием этих минералов в сырье. При нагревании до 900°C происходит разложение карбонатов кальция и магния и перекристаллизация моноклинного анортита, что создает условия для формирования новых кристаллических фаз – диопсида и α -корунда в присутствии более устойчивого триклинного анортита и значительного количества кварца.

Температурный интервал 1150–1200°C характеризуется дальнейшей перекристаллизацией и увеличением количества стекловидной фазы, повышающей блеск поверхности, что является нежелательным для синтезируемых покрытий матовой фактуры.

Температурный интервал 900–1150°C характеризуется существенным увеличением количества $ZrSiO_4$, что усиливается кристаллизационными процессами во фритте в рассматриваемом интервале (рис. 2), при этом резко изменяется интенсивность характеристических максимумов циркона. Интенсивность максимумов диопсида до 1100°C увеличивается, затем уменьшается, при этом интенсивность максимумов триклинного анортита и α -корунда не претерпевает значительных изменений. Резкое

уменьшение количества кварца вплоть до полного исчезновения его дифракционного максимума наблюдается при 1150°C. Таким образом, при оптимальной температуре обжига фазовый состав покрытия представлен преимущественно цирконом ($ZrSiO_4$), триклинным анортитом ($CaAl_2Si_2O_8$), корундом ($\alpha-Al_2O_3$) и диопсидом ($CaMgSi_2O_6$). Качественный состав и количественное соотношение комплекса фаз обеспечивают необходимую степень кристаллизации и, как следствие, высокие показатели физико-химических свойств.

Электронно-микроскопическое исследование выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV оснащенного системой локального микрозондового химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Изображения получены с реальной поверхности скола образца при увеличении в 1000 раз.

На рис. 5 видны отличия в характере структуры фритты и полуфриттованного покрытия, полученного с ее использованием. Так, распределение кристаллической составляющей в стекловидном матрицеобразователе у термообработанной фритты является менее равномерным и однородным, в то время как структура покрытия более плотная и однородная с кристаллическими образованиями меньших размеров (1–3 мкм) в основном циркона, что подтверждается микрозондовым локальным анализом химического состава кристалликов.

Различия в структуре фритты и покрытия обусловлены тем, что кристаллизация циркона в первом случае происходит из стекла, а во втором – усиливается присутствием циркона в сырьевой композиции полуфриттованного покрытия.

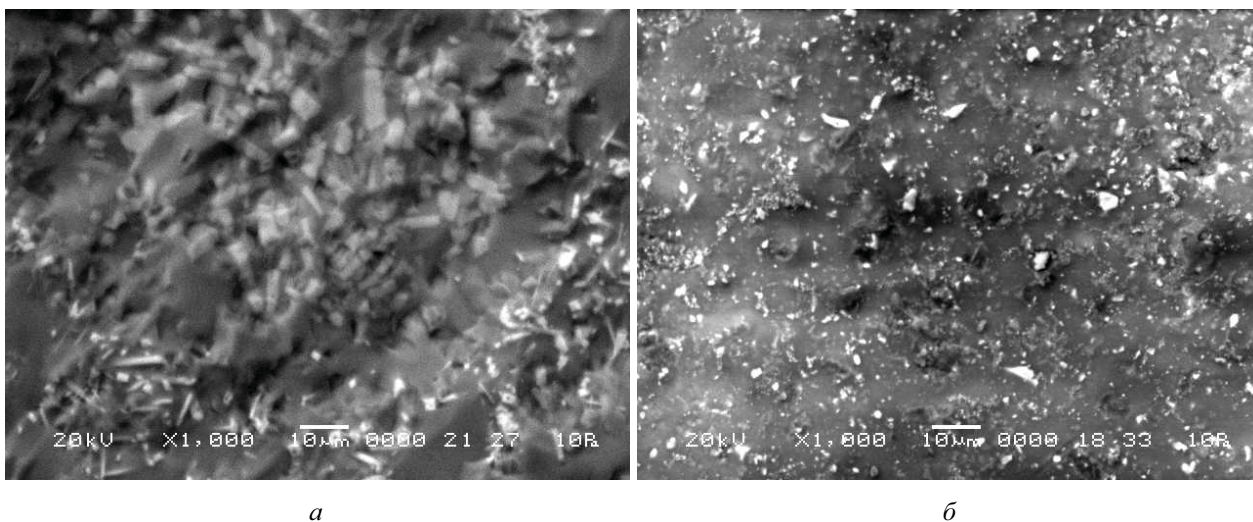


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение скола образцов фритты П5 (а) и покрытия НП8 (б), термообработанных при температуре 1150°C

Заключение. На основании изучения структуро- и фазообразования фритты, являющейся компонентом глазурной шихты, и сырьевой композиции с ее использованием в процессе термообработки можно сделать вывод, что направленный процесс формирования стеклокристаллического покрытия с заданным комплексом физико-механических и декоративно-эстетических характеристик непосредственно связан с качественным и количественным составом образующихся кристаллических и стекловидной фаз, при этом содержание последней зависит от вида и количества фритты в сырьевой композиции.

Поскольку одним из факторов интенсификации процесса формирования покрытий является количество вводимой в сырьевую композицию фритты, оптимизировано ее содержание, которое составляет 20%, что на 2,5% меньше, чем в производственной композиции. Это позволит в случае организации производства керамической плитки для полов, декорированной разработанной полуфриттованной глазурью, сократить топливно-энергетические затраты при варке фритты за счет уменьшения ее количества.

Испытания в промышленных условиях на ОАО «Керамин» проводились на плитках, покрытых ангобом методом полива, затем наносился слой глазурного шликера НП8 толщиной 0,3 мм. После высушивания плитки подвергались скоростному высокотемпературному обжигу в газопламенной печи поточно-конвейерной линии RKS-1650 при температуре (1160±10)°C в течение (43±1) мин.

Полученное в производственных условиях покрытие НП8 характеризуется матовой шелковистой фактурой поверхности, достаточной белизной и высокой прочностью сцепления в системе «глазурь – керамика». Главным достоинством синтезированного полуфриттованного покрытия НП8 является высокая износостойкость (степень 3), что позволяет рекомендовать его для более масштабных испытаний.

Литература

1. Стеклокристаллические покрытия по керамике / Г. В. Лисачук [и др.]. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2008. – 480 с.
2. Грум-Гржимайло, О. С. Определение глушенности глазури / О. С. Грум-Гржимайло, К. К. Квятковская, Л. М. Саватеева // Стекло и керамика. – 1976. – № 10. – С. 36.
3. Носова, З. А. О механизме глушения глазурей цирконом и окисью олова / З. А. Носова // Стекло и керамика. – 1963. – № 6. – С. 22–26.
4. Квятковская, К. К. Процесс кристаллизации циркона в глазурях / К. К. Квятковская, О. С. Грум-Гржимайло, В. С. Митрохин // Стекло и керамика. – 1974. – № 12. – С. 24–25.
5. Павлушкин, Н. М. Основы технологии ситаллов: учеб. пособие / Н. М. Павлушкин. – М.: Стройиздат, 1979. – 359 с.
6. Глушенная глазурь: пат. 11672 Респ. Беларусь, МПК С 03 С 8/00 / И. А. Левицкий, В. С. Новиков; БГТУ. – № а 20071120; заявл. 13.09.07; опубл. 28.02.09 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 1. – С. 80.

А. Е. Соколовский, доцент; Е. В. Радион, доцент;
Н. В. Назаренко, студент

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

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

Введение. Известно, что при гидролизе ионов Fe^{3+} происходит образование полиядерных гидроксокомплексов [1, 2], а в системах $\text{Fe}^{3+} - \text{Al}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Cr}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ – гетерополиядерного гидроксокомплекса [3]. Установлено также образование гетерополиядерного гидроксокомплекса железа (III) – ртути (II) [4, 5] и железа (III) – кадмия (II) [6]. Изучение гидролитического взаимодействия ионов Fe^{3+} с ионами Mn^{2+} и Zn^{2+} до настоящего времени не проводилось. Известно, что ионы Mn^{2+} и Zn^{2+} не образуют полиядерных гидроксокомплексов. Поэтому целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системах $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. Для проведения исследований выбраны методы потенциометрического титрования и диализа. Последний позволяет определить долю мооядерных и полиядерных гидроксокомплексов металлов в растворе. Содержание аквакомплексов и мооядерных форм может быть рассчитано с использованием литературных данных по константам гидролиза.

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

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

Определение содержания ионов железа (III), марганца (II) и цинка (II) в секциях диализатора выполнялось следующим образом: вначале титровалась сумма ионов методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии индикатора ПАН. Затем к другой аликвоте раствора добавляли концентрированную соляную кислоту для разрушения гидроксокомплексов железа (III), далее фторид натрия для маскировки иона Fe^{3+} и определяли концентрацию Mn^{2+} или Zn^{2+} методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии индикатора ПАН [7, 8].

Растворы для исследований с различным мольным отношением $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me}$ готовили из исходных растворов нитратов железа (III), марганца (II) и цинка (II). В исходных растворах определяли концентрации ионов металлов. На основании полученных результатов рассчитывали количество KOH, необходимое для нейтрализации свободной кислоты и установления определенного отношения $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me}$, и 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 $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me}$ обозначали знаком «минус». После термостатирования при температуре 25°C к растворам добавляли дистиллированную воду до необходимого объема. Приготовленные растворы выдерживали в термостате при температуре 25°C в течение 7 сут для установления равновесия.

Поддерживались следующие условия проведения эксперимента: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; мольное отношение $\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+} : \text{Zn}^{2+} = 1 : 1$; ионная сила – 0,3 моль/л (NaNO_3); температура (25±0,1)°C с помощью воздушного термостата. При отношении $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me} > 1,0$ в растворах наблюдалась опалесценция, а при еще больших значениях происходило образование осадка. Поэтому перед заполнением диализатора растворы фильтровали и определяли в них остаточные концентрации ионов, а также долю ионов, перешедших в гидроксидный осадок.

Кривые титрования растворов $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+}$ (рис. 1) и $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+}$ (рис. 2) характеризуются наличием двух скачков. Первый скачок при отношении $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me} = 1,5$ отвечает нейтрализации железа (III). При этом в обоих случаях начинается образование гидроксидного осадка. При отношении $\text{OH}^- / \Sigma\text{Me} = 2,5$ происходит второй скачок. Судя по величине pH, его можно отнести к нейтрализации ионов марганца (II) для кривой титрования системы $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и цинка (II) для кривой системы $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. Скачков, отвечающих образованию каких-либо других гидроксоформ, в обоих системах не обнаружено.

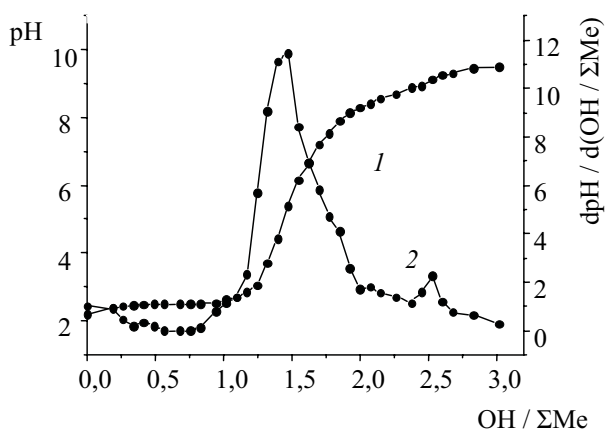


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования системы $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$:
1 – интегральная; 2 – дифференциальная

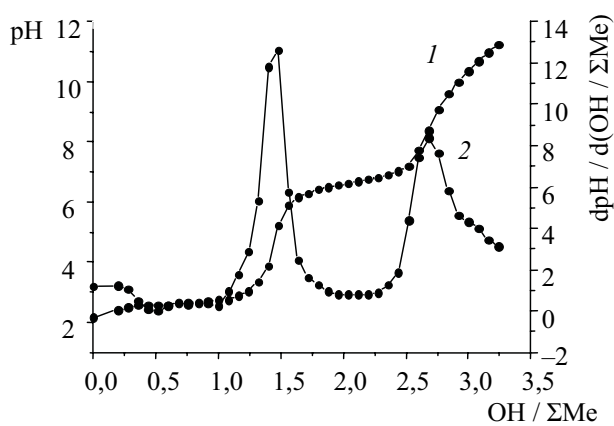


Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования системы $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$:
1 – интегральная; 2 – дифференциальная

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

$$d = \frac{c_{\text{ф}}}{c_{\text{р}}}$$

где d – коэффициент диализа; $c_{\text{ф}}$ и $c_{\text{р}}$ концентрации иона металла в фоновой и рабочей ячейках соответственно.

Таблица 1

Коэффициенты диализа железа (III) и марганца (II) в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

ОН / ΣМе	рН	$K_{\text{д}}$ марганца	$K_{\text{д}}$ железа
-1,0	1,68	1,0	1,0
-0,5	1,89	1,0	1,0
0,0	2,16	1,0	0,93
0,25	2,18	1,0	0,82
0,5	2,21	1,0	0,55
0,75	2,31	1,0	0,40
1,0	2,44	1,0	0,22

Как следует из приведенных данных, в обеих системах при увеличении отношения $\text{ОН} / \Sigma\text{Ме}$ коэффициенты диализа марганца (II) и цинка (II) практически не изменяются и равны 1, коэффициенты диализа железа (III) при отношении $\text{ОН} / \Sigma\text{Ме} > -0,5$ снижаются. Это указывает на присутствие в указанных областях рН полиядерных гидроксокомплексов железа (III) и отсутствие полиядерных гидроксокомплексов марганца (II) и цинка (II). Одновременно при высоких значениях рН существенное количество ионов железа (III) выпадает в осадок.

Таблица 2

Коэффициенты диализа железа (III) и цинка (II) в системах $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

ОН / ΣМе	рН	$K_{\text{д}}$ железа	$K_{\text{д}}$ цинка
-1,0	1,59	1,0	1,0
-0,5	1,68	1,0	1,0
-0,25	2,03	0,980	1,0
0	2,18	0,83	1,0
0,25	2,26	0,77	1,0
0,5	2,31	0,42	1,0
0,75	2,38	0,22	1,0
1,0	2,45	0,01	1,0

Образование осадка происходит в обеих системах при отношении $\text{ОН} / \Sigma\text{Ме} > 1,0$. Анализ осадков показал, что они состоят из гидроксидов железа (III). Ионы марганца (II) и цинка (II) в изученной области рН в осадок не выпадают.

По уравнению

$$d = \frac{0,5c_{\text{м}}}{c_{\text{п}} + 0,5c_{\text{м}}}$$

определяли концентрацию моноядерных ($c_{\text{м}}$) и полиядерных ($c_{\text{п}}$) форм. Разделив числитель и знаменатель в этом уравнении на общую концентрацию металла в системе, можно найти долю данной формы в растворе (ω). Поскольку $\omega_{\text{м}} + \omega_{\text{п}} = 1$, то доля полиядерных форм в растворе равна:

$$\omega_{\text{п}} = \frac{1-d}{1+d}$$

Посредством данного уравнения на основании полученных данных была рассчитана молярная доля ($\omega_{\text{п}}$) полиядерных гидроксокомплексов железа (III).

На основании уравнений материального баланса был проведен расчет содержания моноядерных комплексов железа (III), марганца (II) и цинка (II). Для расчета использовались константы гидролиза [9, 10]: $\text{p}K_1 = 2,2$, $\text{p}K_2 = 3,47$, $\text{p}K_3 = 6,33$ для железа (III) и $\text{p}K_1 = 10,59$, $\text{p}K_2 = 11,61$ для марганца (II) и $\text{p}K_1 = 7,96$, $\text{p}K_2 = 8,94$ для цинка (II). Результаты расчетов представлены на рис. 3 и 4.

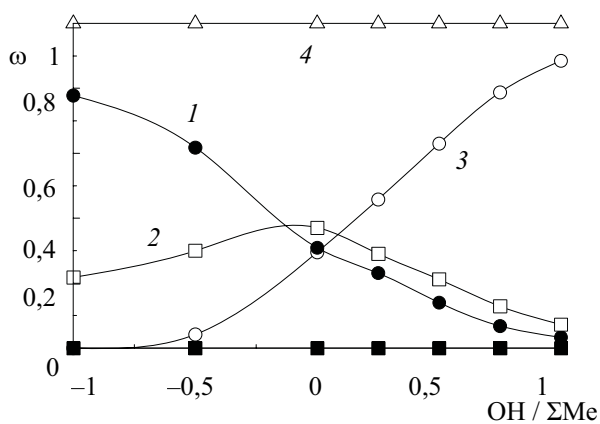


Рис. 3. Распределение комплексных форм железа (III) в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$:
 1 – $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; 2 – $\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$;
 3 – полиядерные комплексы; 4 – $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

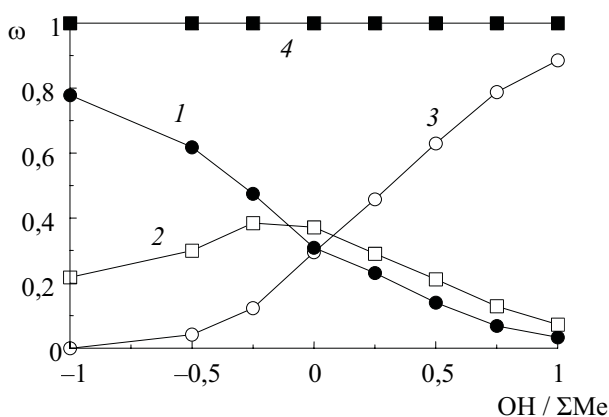


Рис. 4. Распределение комплексных форм в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$:
 1 – $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; 2 – $\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$;
 3 – полиядерные комплексы Fe^{3+} ;
 4 – $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

При увеличении отношения $\text{OH}^-/\Sigma\text{Me}$ происходит быстрое уменьшение концентрации аквакомплексов железа (III). Одновременно быстро увеличивается концентрация полиядерных комплексов железа (III). Марганец (II) и цинк (II) в изученной области pH практически не подвергаются гидролизу и находятся в виде моноядерных комплексов и аквакомплексов.

Заключение. Методами диализа и потенциометрического титрования установлено, что в системах $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+} -$

$\text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ гетерополиядерные гидроксокомплексы не образуются. В растворах данных систем присутствуют только полиядерные формы железа (III).

Литература

1. Залевская, Т. Л. Особенности формирования и области существования гетерополиядерного гидроксокомплекса железо – хром / Т. Л. Залевская, Е. В. Радион, А. К. Баев // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1989. – № 4. – С. 3–5.
2. Радион, Е. В. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ / Е. В. Радион, Т. Л. Залевская, А. К. Баев // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1994. – № 4. – С. 5–7.
3. Капылович, М. Н. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Al}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ / М. Н. Капылович, Е. В. Радион, А. К. Баев // ЖНХ. – 1995. – Т. 40, вып. 6. – С. 1037–1041.
4. Бакеев, Т. Б. Очистка воды от ионов ртути (II): автореф. дис. ... канд. хим. наук / Т. Б. Бакеев: Караганда, 1993. – 24 с.
5. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион, Д. А. Рудаков // ЖПХ. – 2002. – Т. 75, вып. 11. – С. 1780–1783.
6. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // ЖПХ. – 2003. – Т. 76, вып. 3. – С. 379–382.
7. Соколовский, А. Е. Гидроксокомплексообразование в системах $\text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 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.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОАКТИВНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

The bioactive and resorbable properties of new implanting materials on the basis of glass and glassceramic of system $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ with the contents, mol. %: Na_2O (0,0–24,5), CaO (24,5–34,0), Al_2O_3 (0,0–24,5), B_2O_3 (0–7), P_2O_5 (6), SiO_2 (45) researches results are presented in the article. Bioactive properties were estimated by studying ions of calcium and phosphorus separation from the synthesized glasses, and also by the determination of crystal glassceramic phases. The chemical stability and structure of bioglasses were investigated for the determination of their resorbable properties. The estimation of safety of the developed materials was realized by measuring of aluminium and boron migration, and also by researching of mediums pH. Researches results allowed to establish dependence of implanting materials on the basis of glass resorption degree and bioactivity on their structure.

Введение. В медицине уже с середины прошлого столетия предпринимались попытки устранить дефекты костной ткани путем трансплантации. Однако возникающие при этом проблемы, такие как необходимость повторного хирургического вмешательства и длительный послеоперационный период, а также опасность передачи вирусных и бактериальных инфекций, обусловили интенсивный поиск подходящих материалов для изготовления имплантатов.

В зависимости от химической устойчивости в живом организме и способа фиксации все материалы для эндопротезирования могут быть разделены на три группы: биоинертные (не образующие прочной связи с костной тканью); биоактивные (способные стимулировать процесс остеогенеза) и резорбируемые (полностью растворяющиеся в организме) [1].

В настоящее время в качестве имплантационных материалов используют керамику, стекла, металлы, их сплавы, полимерные, углеродные и композиционные материалы. Однако наблюдается тенденция увеличения использования стекол, ситаллов и различных композиционных материалов на их основе, в результате чего применение металлов и пластмасс резко сокращается, так как они не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к имплантационным материалам и, будучи неадекватны по химическому составу натуральной кости, всегда остаются чужеродными элементами в живом организме, если не подвергнутся рассасыванию (полимеры) и не заместятся натуральной костью. Кроме того, несмотря на высокую эффективность традиционно используемых материалов (механическая прочность, эластичность), они обладают рядом недостатков, в первую очередь связанных с воздействием на живые ткани организма (аллергические реакции, окисление и накопление продуктов взаимодействия, нежелательные канцерогенные, иммунологические и бактериологические эффекты) [2].

Необходимость в создании качественно нового класса биоматериалов предполагает широкую постановку исследований в области

стекла. Так, был разработан новый класс неорганических материалов – биоактивные стекла и стеклокристаллические материалы, которые способны стимулировать процессы остеогенеза (т. е. образования костной ткани) и срастаться с костью [3].

Основная часть. Биостекла и материалы на их основе благодаря наличию компонентов, близких к натуральной костной ткани, не воспринимаются организмом как нечто чуждое, напротив, биохимические реакции на границе биостекла – кость приводит к интенсивному образованию костной ткани в области контакта и, в конечном счете, к врастанию имплантата в костную ткань [4].

При создании большинства биостекол используется состав 45S5, предложенный в 1971 г. Л. Хенчем и содержащий Na_2O , CaO , SiO_2 , P_2O_5 в определенном процентном соотношении. Изменяя содержание каждого из перечисленных компонентов в представленной системе, можно получить стекла с различным уровнем биоактивности. С целью придания определенных свойств в состав биостекол могут входить SnO , K_2O , B_2O_3 , MgO , ZrO_2 , Al_2O_3 и др. Так, для получения резорбируемых свойств и повышения растворимости стекол в их состав вводят щелочные металлы; с целью повышения их устойчивости – вводят алюминий, цирконий, бор и др. [5].

Целью наших исследований являлась разработка составов биостекол и биостеклокерамики с различной резорбируемостью, что позволит выбирать материал в зависимости от места приложения имплантата и конкретного клинического случая. С целью регулирования резорбируемых свойств в состав биостекол кроме кальция, фосфора, натрия и кремния вводились бор и алюминий. Составы синтезированных стекол (в пересчете на оксиды) представлены в табл. 1.

Синтезировались стекла путем сплавления шихт в газовой печи при температуре варки 1500°C в течение 2 ч. Полученные стекла в основном были белого цвета, прозрачные, некоторые из них – частично закристаллизованные.

На основе этих стекол были получены стеклокристаллические материалы (ситаллы) путем направленной кристаллизации по специальному режиму.

Таблица 1
Составы синтезированных стекол, мол. %

Индекс состава	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃
БСТ 1	45	24,5	6	24,5	–	–
БСТ 2	45	24,5	6	19,5	5,0	–
БСТ 3	45	24,5	6	14,5	10,0	–
БСТ 4	45	24,5	6	9,5	15,0	–
БСТ 5	45	24,5	6	–	24,5	–
БСТ 6	45	24,5	6	7,0	14,5	3
БСТ 7	45	24,5	6	7,0	12,5	5
БСТ 8	45	24,5	6	7,0	10,5	7
БСТ 9	45	29,0	6	20,0	–	–
БСТ 10	45	34,0	6	15,0	–	–

В настоящей работе был исследован фазовый состав закристаллизованных стекол, который, как известно из литературы, определяет их основные биологические свойства. Желательными кристаллическими фазами в ситаллах являются фосфаты кальция, так как минеральная составляющая костной ткани на 70% состоит из гидроксиапатита (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) и на 30% из кальцийфосфатов [6]. Рентгенофазовый анализ показал, что в большинстве закристаллизованных стекол основными кристаллическими фа-

зами являются фторапатит (Ca₅F(PO₄)₃) и фосфат кальция (Ca₄P₂O₉), в некоторых составах присутствует анортит (Ca(Al₂Si₂O₈)) (рис. 1). Наличие в составах кристаллических фаз, близких по составу к минеральной части костной ткани, должно благоприятно отразиться на их биосовместимости.

В связи с тем, что стояла задача получить стекла с различной резорбционной способностью, были проведены исследования их химической устойчивости к действию воды. Водостойкость определяли зерновым методом по потере массы при кипячении.

Результаты экспериментальных исследований показали, что наибольшей водостойкостью характеризуются стекла, содержащие в своем составе одновременно бор (от 3 до 7 мол. %) и алюминий (от 10,5 до 24,5 мол. %), а наименьшей – стекла, содержащие более 15 мол. % Na₂O (рис. 2).

Биологическая активность синтезированных стекол определялась путем изучения миграции из биостекол ионов кальция и фосфора в 0,9%-ный солевой раствор хлорида натрия, имитирующий лимфу крови. Выделение ионов кальция и фосфора в среду организма стимулирует новообразование костной ткани. Образцы выдерживали в модельном растворе при 37°C в течение 1, 7, 21 и 60 сут, соотношение образцов стекла и модельного раствора составляло 1 : 10.

Результаты определения концентрации ионов кальция (Ca²⁺) представлены в табл. 2, ионов фосфора PO₄³⁻ – в табл. 3.

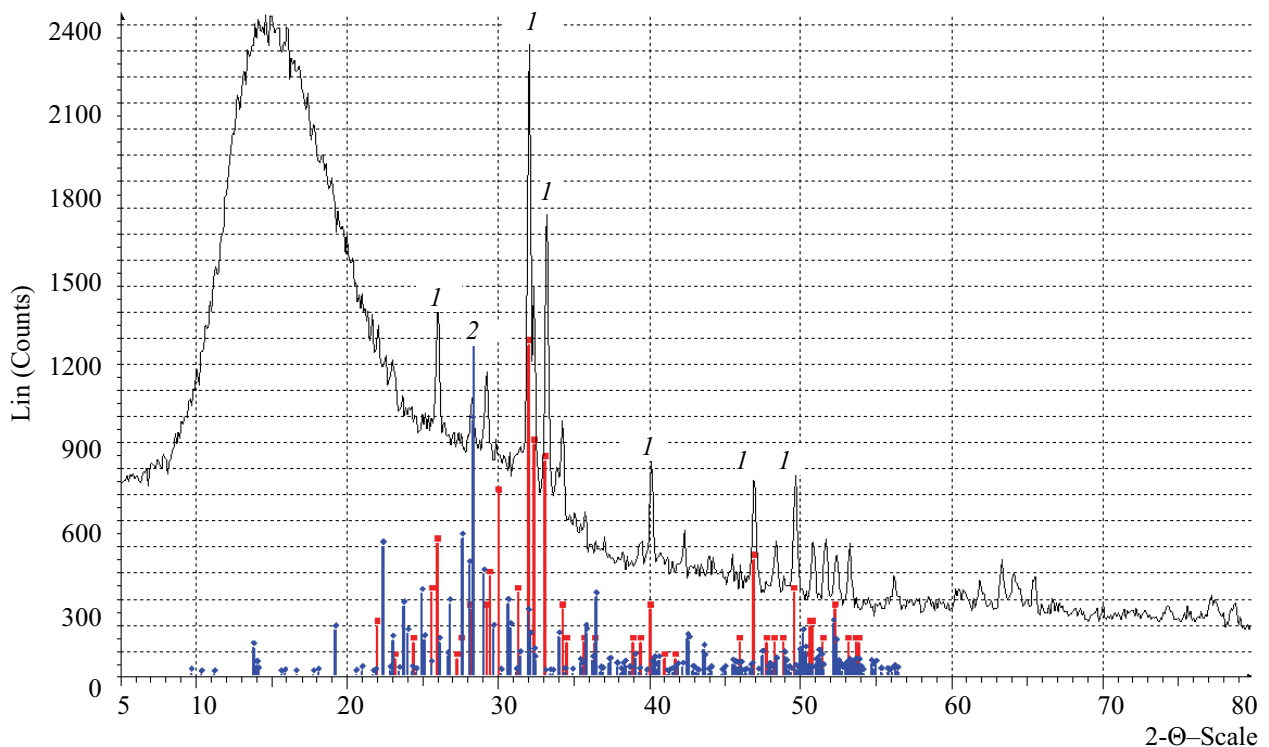


Рис. 1. Рентгенограмма ситалла состава БСТ 3:
1 – фосфат кальция Ca₄P₂O₉; 2 – анортит Ca(Al₂Si₂O₈)

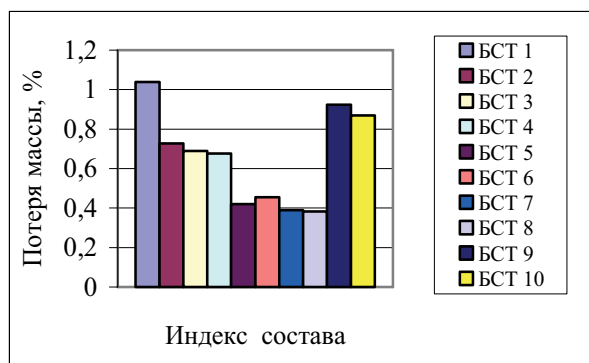


Рис. 2. Водостойкость стекол

Таблица 2

Концентрация ионов Ca^{2+} в модельном растворе

Состав	Содержание СаО в стекле, мол. %	Концентрация ионов Ca^{2+} в модельном растворе, мг/л			
		1 сут	7 сут	21 сут	60 сут
БСТ 1	24,5	24,05	52,10	84,16	114,22
БСТ 2	24,5	18,04	38,08	66,13	81,16
БСТ 3	24,5	16,03	34,07	50,10	58,12
БСТ 4	24,5	16,03	34,07	48,10	56,11
БСТ 5	24,5	8,02	20,04	32,06	38,08
БСТ 6	24,5	10,12	22,14	37,17	54,21
БСТ 7	24,5	8,02	16,03	25,05	32,06
БСТ 8	24,5	8,02	16,03	24,05	31,06
БСТ 9	29,0	22,04	46,29	78,36	113,43
БСТ 10	34,0	20,04	43,49	63,53	91,58

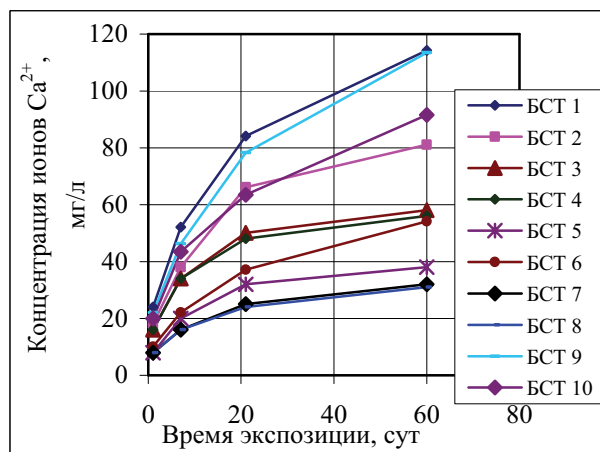
Таблица 3

Концентрация ионов PO_4^{3-} в модельной среде

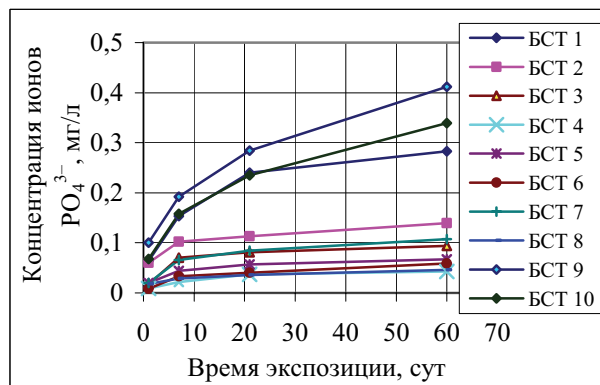
Состав	Содержание P_2O_5 в стекле, мол. %	Концентрация ионов PO_4^{3-} в модельном растворе, мг/л			
		1 сут	7 сут	21 сут	60 сут
БСТ 1	6	0,064	0,153	0,240	0,283
БСТ 2	6	0,060	0,102	0,113	0,139
БСТ 3	6	0,017	0,070	0,081	0,094
БСТ 4	6	0,009	0,022	0,037	0,043
БСТ 5	6	0,020	0,044	0,057	0,067
БСТ 6	6	0,008	0,033	0,040	0,059
БСТ 7	6	0,020	0,066	0,084	0,107
БСТ 8	6	0,018	0,029	0,036	0,046
БСТ 9	6	0,100	0,192	0,284	0,412
БСТ 10	6	0,068	0,158	0,235	0,339

Исследования показали, что в модельную среду из стекол вымывается достаточно большое количество ионов Ca^{2+} (до 115 мг/л). Концентрация ионов PO_4^{3-} в солевом растворе значительно ниже и составляет от 0,02 до 0,42 мг/л. Причем вымывание определяемых ионов усиливается с увеличением содержания в стеклах оксида натрия и, напротив, возрастание концентрации оксидов алюминия и бора в составе опытных материалов приводит к снижению их резорбируемых свойств.

Следует отметить, что с увеличением продолжительности экспозиции скорость вымывания ионов логарифмически замедляется (рис. 3).



а



б

Рис. 3. Вымывание определяемых ионов из опытных образцов в модельную среду в зависимости от времени нахождения в физиологическом растворе:
а – вымывание ионов Ca^{2+} ;
б – вымывание ионов PO_4^{3-}

Поскольку биологическая роль кальция и фосфора чрезвычайно велика и диффузия ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} из имплантата является необходимым условием обеспечения биоактивности, увеличение растворимости стекол и вымывание ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} свидетельствуют о биоактивных свойствах материалов.

Также наблюдается диффузия ионов из материала в среду организма, что вызывает изменение кислотности (рН) среды вблизи имплантата. Известно [2, 3], что положительно влияют на новообразование костной ткани лишь те биоматериалы, которые создают $\text{pH} > 7$, в противном случае происходит резорбция кости в соседних с имплантатом слоях [4, 5]. Проведенные нами исследования кислотности среды биостекол показали, что практически все создают $\text{pH} > 7$. Результаты исследований представлены в табл. 4.

Таблица 4

Определение кислотности среды

Индекс состава	Значение показателя pH
БСТ 1	8,46
БСТ 2	7,45
БСТ 3	6,88
БСТ 4	7,02
БСТ 5	6,95
БСТ 6	7,01
БСТ 7	7,00
БСТ 8	7,00
БСТ 9	7,95
БСТ 10	7,62

Диффузия ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} из материала вызывает образование слоя биоактивного апатита на его поверхности, что является необходимым условием срастания имплантата с костной тканью. На электронно-микроскопических снимках стекол спустя 21 сут выдерживания в термостате при 37°C видны новообразования, которые можно интерпретировать как гидроксипатит, причем количество этих новообразований также различно и зависит от химического состава биостекол (рис. 4).

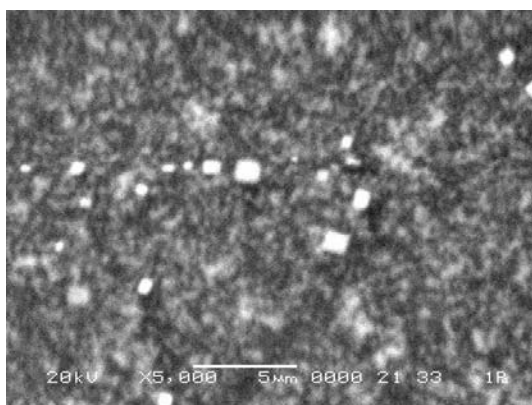
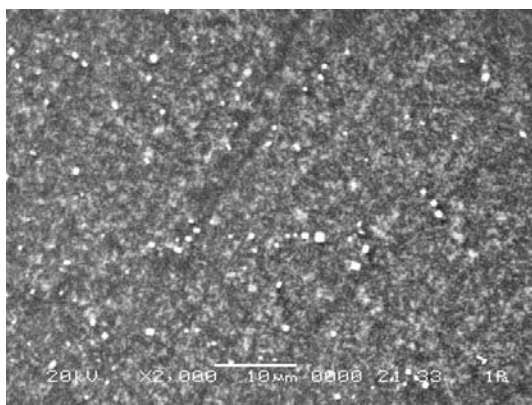


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки биостекла БСТ 1

Были проведены ИК-спектроскопические исследования синтезированных материалов, которые показали, что биостекла имеют различную структуру и степень полимеризации,

что определяет их химическую устойчивость. Например, стекла, содержащие в своем составе алюминий, обладают большей химической устойчивостью, так как алюминий входит в структурную сетку стекол.

В связи с тем, что исследуемые стекла предназначены для эндопротезирования, также было исследовано вымывание в модельную среду нормируемых санитарными нормами вредных веществ – алюминия и бора, уровень выделения которых в среду организма оценивали путем определения их концентрации в модельном растворе спустя 1, 7, 21 и 60 сут выдерживания при 37°C , соотношение образцов стекла и модельного раствора составляло 1 : 10.

Результаты следований представлены в табл. 5 и 6. Из табл. 5 и 6 следует, что концентрации ионов Al^{3+} и B^{3+} в модельной среде не значительны и составляют чуть более 0,016 мг/л и 1,7 мг/л соответственно, что не превышает предельно допустимых значений, установленных в ТНПА (4 мг/л и 0,5 мг/л). При этом скорость вымывания определяемых ионов из синтезированных стекол с течением времени существенно замедляется.

Таблица 5

Концентрация ионов Al^{3+} в модельном растворе

Индекс состава	Содержание Al_2O_3 в стекле, мол. %	Концентрация ионов Al^{3+} в модельном растворе, мкг/л			
		1 сут	7 сут	21 сут	60 сут
БСТ 2	5,0	0,032	0,051	0,062	0,073
БСТ 3	10,0	0,012	0,038	0,059	0,073
БСТ 4	15,0	0,028	0,052	0,064	0,075
БСТ 5	24,5	0,025	0,039	0,046	0,054
БСТ 6	14,5	0,024	0,042	0,055	0,065
БСТ 7	12,5	0,026	0,042	0,052	0,064
БСТ 8	10,5	0,024	0,041	0,052	0,065

Таблица 6

Концентрация ионов B^{3+} в модельном растворе

Индекс состава	Содержание B_2O_3 в стекле, мол. %	Концентрация ионов B^{3+} в модельном растворе, мг/л	
		21 сут	60 сут
БСТ 6	14,5	1,219	1,743
БСТ 7	12,5	не обнаружен	1,123
БСТ 8	10,5	не обнаружен	1,112

Заключение. Результаты исследований показали, что синтезированные стекла в предложенной системе обладают различными резорбционными и биоактивными свойствами, которые можно варьировать в широких пределах, изменяя состав стекол.

Установлено, что биостекла составов БСТ 1, БСТ 9 и БСТ 10 обладают высокой степенью

резорбируемости, а стекла, содержащие оксиды алюминия и бора (стекла составов БСТ 6–БСТ 8) являются более химически стойкими, и их растворение протекает гораздо медленнее.

Разработанные стекла с различной резорбционной способностью не выделяют вредных для здоровья человека веществ и после медицинских исследований могут использоваться для замещения дефектов костной ткани, а также для изготовления композиционных биоматериалов.

Литература

1. Hench, L. L. Biomaterials: A Forecast for the Future / L. L. Hench // Biomaterials. – 1998. – Vol. 19. – P. 1419–1423.

2. Vogel, W. Perspective of the Development of Bioactive Glass-Ceramics for Biomedical Ap-

plications / W. Vogel // J. Non-Cryst. Solids. – 1985. – Vol. 73, № 1–3. – P. 593–597.

3. Вильямс, Д. Имплантаты в стоматологии / Д. Вильямс. – М.: Химия, 1978. – 551 с.

4. Kokubo, T. Bonding between bioactive glasses, glass-ceramics or ceramics in simulated body fluid / T. Kokubo, T. Hatahara, S. Sakka // J. Ceram. Soc. Jap. – 1987. – Vol. 95, № 8. – P. 785–791.

5. Саркисов, П. Д. Биоактивные неорганические материалы для костного эндопротезирования / П. Д. Саркисов, Н. Ю. Михайленко, Е. Е. Строганова // Техника и технология силикатов. – 1994. – № 2. – С. 5–10.

6. Саркисов, П. Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов / П. Д. Саркисов. – М.: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева, 1997. – 220 с.

И. А. Левицкий, профессор; С. Е. Баранцева, ст. науч. сотрудник;
Н. И. Заяц, доцент; Е. Е. Трусова, аспирант

РАЗРАБОТКА ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТОВ НА МЕДИЦИНСКОЕ СТЕКЛО, ГАРМОНИЗИРОВАННЫХ С МЕЖДУНАРОДНЫМИ

22 state standards on medical glass similarly international standards ISO are developed. Standards establish requirements to the medical equipment, laboratory glasswares, capacities and auxiliary devices and also test methods. In standards requirements to appearance, the sizes, capacity, indicators of chemical stability, thermal and durability to characteristics are regulated. Introduction in action of the developed standards will allow the domestic enterprises to let out the competitive production meeting modern requirements, will give the chance to eliminate the technical barriers interfering a free exchange by the goods between the countries.

Введение. Перед фармацевтической промышленностью Республики Беларусь в настоящее время достаточно остро стоит вопрос обеспечения предприятий высококачественной стеклянной тарой для упаковки медицинских препаратов.

Потребности концерна «Белбиофарм» в данном виде продукции удовлетворяются в основном за счет импорта из Украины и РФ и в небольшой степени за счет производства ЗАО СП «Еврохрусталь», расположенного на площадях ПРУП «Борисовский хрустальный завод им. Ф. Э. Дзержинского» и использующего для производства медицинской тары импортную стеклянную трубку. При этом качество импортируемой стеклотрубки и изделий не соответствует международным стандартам и требованиям потребителей.

В целях импортозамещения и в соответствии с Программой развития стекольной отрасли Республики Беларусь на 2006–2010 гг., утвержденной Указом Президента Республики Беларусь от 25 мая 2006 г. № 351, на ПРУП «Борисовский хрустальный завод им. Ф. Э. Дзержинского» организуется производство стеклотрубки и медицинской тары. В настоящее время завершается наладка высокопроизводительного импортного оборудования – шести линий по производству ампул и еще трех по производству флаконов. В начале следующего года они будут введены в эксплуатацию. Планируемая мощность производства – около 12 т медицинского стекла.

Перед стекольной промышленностью ставится задача максимально удовлетворить потребности республики в медицинском тарном стекле, обеспечить предприятия по производству медпрепаратов современной медицинской тарой и тем самым повысить конкурентоспособность продукции на международном рынке, на 20–25% снизить потери в производстве медпрепаратов, возникающие из-за использования низкокачественной медицинской стеклотары.

Организация внутреннего выпуска стеклянной трубки позволит не только полностью от-

казаться от импортных поставок этого вида продукции, но и за счет улучшения качества стекла значительно снизить потери от брака при производстве ампульных медикаментов.

Основная часть. Выпуск нового вида продукции не возможен без нормативной документации. Полноценная база технических нормативных правовых актов, которые бы устанавливали как требования к медицинскому стеклу, так и к методам их контроля, в Республике Беларусь отсутствует. На международном уровне требования к медицинскому стеклу регламентированы серией стандартов ИСО. В соответствии со статьей 4 Закона о техническом нормировании и стандартизации предусмотрено приоритетное использование международных стандартов на виды продукции, имеющие экспортный потенциал [1].

В связи с этим технической программой нормирования и стандартизации Министерства архитектуры и строительства Республики Беларусь на 2008 г. была предусмотрена разработка государственных стандартов (СТБ) на медицинское стекло, гармонизированных с международными. Введение в действие 22 государственных стандартов осуществляется с идентичной степенью соответствия аналогичным международным стандартам ИСО.

Разработку государственных стандартов осуществляет РУП «Стройтехнорм», соисполнителем работ являлась кафедра стекла и керамики БГТУ. В наши задачи входило научное редактирование первой редакции переведенных на русский язык международных стандартов, что, учитывая специфику и сложность международных стандартов, большое количество терминов, применяемых методов и оборудования, явилось достаточно сложной задачей. На последующих этапах разработки осуществлено сопровождение проектов стандартов с оказанием необходимой консультативной помощи.

Под медицинским стеклом понимаются стеклоизделия, используемые для упаковки, хранения и отпуска лекарственных средств, инъекционных и бактериологических растворов,

которые применяются в санитарно-лечебных учреждениях и являются предметом ухода за больными [2].

Основными видами медицинского стекла являются: тара стеклянная аптечно-медицинская; ампулы; предметы ухода за больными и дрот товарный – трубка стеклянная (полуфабрикат) – для изготовления ампул, шприцевых цилиндров, трубки для таблеток, флаконы.

Изделия из медицинского стекла характеризуются разнообразием формы и размеров: вместимость тары изменяется в весьма широких пределах – от 2 до 25 000 мл, флаконов – от 9 до 25 мл, ампул – от 1 до 60 мл, трубок (дрота) – от 7 до 50 мм в диаметре [3].

Преимуществами стеклянной тары, обусловившими ее широкое применение, являются химическая устойчивость, гигиеничность, прозрачность, возможность производства изделий разнообразной вместимости, герметичность укупорки, доступная цена.

Международными стандартами (ИСО) установлены требования к оборудованию медицинского для инъекций, посуде лабораторной стеклянной, емкостям и вспомогательным устройствам и методам испытаний.

К медицинскому оборудованию относятся: ампулы для инъекционных лекарственных средств; стеклянные цилиндры для впрыскивания лекарственных средств; стеклянные цилиндры для шприцев карандашного типа; стеклянные флаконы для вливаний (ИСО 9187–1, ИСО 11040–4, ИСО 13926–1, ИСО 8536–1).

Медицинское оборудование по требованиям международных стандартов должно изготавливаться из бесцветного или янтарного боросиликатного стекла, для производства стеклянных флаконов возможно использование натрий-кальций-силикатного стекла. Стекла должны иметь достаточно высокую водостойкость (класс водостойкости HGA 1, HGA 2 (ИСО 720) или HGB 1 (ИСО 719). Класс водостойкости сосудов должен быть не ниже HC 3 (ИСО 4802). Кроме требований по водостойкости, установлены требования к термостойкости и внутреннему давлению, размерам, упаковке, маркировке.

К посуде лабораторной стеклянной относятся: одноразовые микрогематокритные капиллярные трубки, одноразовые серологические пипетки (ИСО 12772, ИСО 11418, ИСО 7713).

К емкостям и вспомогательным устройствам относятся: стеклянные флаконы-капельницы; стеклянные флаконы для таблеток; флаконы из стеклянных трубок с резьбовой горловиной для жидких лекарственных средств; флаконы из прессованного стекла для инъекционных лекарственных средств; флаконы из стеклянных трубок для инъекционных лекарственных средств (ИСО 11418–4, ИСО 8113, ИСО 8362–4, ИСО 8362–1).

Стандартами на посуду лабораторную стеклянную и вспомогательные устройства регламентированы требования к внешнему виду, размерам, вместимости, показателям химической устойчивости, термическим и прочностным параметрам.

Комплекс вышеприведенных характеристик, которые устанавливаются соответствующими стандартами, обуславливается тем, что лекарственные средства находятся в прямом контакте с поверхностью тары как первичной упаковки, поэтому при длительном хранении должна быть исключена возможность их взаимодействия с целью обеспечения безопасности пациента.

В связи со спецификой условий эксплуатации медицинских стекол важно, чтобы они обладали достаточной химической устойчивостью. Поэтому в международных стандартах требования к химической устойчивости в виде класса установлены на все виды медицинской тары.

Шесть разрабатываемых стандартов регламентируют методы испытаний химической устойчивости и классификацию стекол и медицинских изделий в зависимости от полученного значения.

Стандартами установлено определение химической устойчивости стекла (как материала) и химической устойчивости изделий (сосудов). В зависимости от вида воздействующего реагента находят водостойкость, кислотостойкость и щелочестойкость.

Водостойкость стекла (как материала) определяется на зернах стекла установленного фракционного состава кипячением при температуре 98°C (ИСО 719) или стерилизацией паром в автоклаве при температуре 121°C (ИСО 720). Последний используется для стекол, имеющих более высокую водостойкость. Водостойкость выражается количеством раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование щелочи, экстрагированной с единицы массы стекла, и (или) количеством оксида натрия, эквивалентным объему раствора соляной кислоты.

В зависимости от расхода соляной кислоты и (или) щелочного эквивалента устанавливают класс водостойкости (HGB 1, HGB 2, HGB 3, HGB 4 и HGB 5) в порядке увеличения расхода.

Водостойкость стеклянных изделий контролируют способом обработки внутренней поверхности. Изделия наполняют водой до определенной вместимости и выдерживают в автоклаве при температуре 121°C в течение 60 мин. Водостойкость устанавливают либо титрованием аликвотной части раствора после экстракции раствором соляной кислоты (ИСО 4802–1), либо по количеству оксидов натрия или другого щелочного (или щелочно-земельного) металла в экстрагированном растворе, определенных методом пламенной атомно-эмиссионной или атомно-абсорбционной

спектроскопии (ИСО 4802–2). Изделия из медицинского стекла классифицируют в зависимости от водостойкости внутренней поверхности: НС 1–НС 3, в порядке уменьшения их водостойкости и НС В, НС D.

Кислотостойкость стекла как материала и изделий из стекла определяют воздействием на образцы водным раствором соляной кислоты с концентрацией 6 моль/л при температуре 100°C (ИСО 1776). Количество экстрагированных щелочных металлов из единицы площади определяется спектральными методами пламенной атомной эмиссии или атомной абсорбции.

Для проведения испытаний на воздействие кипящих водных щелочных растворов необходим специальный сосуд из чистого серебра, щелочеустойчивого сплава серебра или специальной нержавеющей стали. В наполненный щелочным раствором (0,5 моль/л карбоната натрия и 1 моль/л гидроксида натрия равных объемов) сосуд на крючках подвешивают образцы стекла и нагревают на глицериновой бане в течение 3 ч. Щелочеустойчивость определяют по потере массы образца на единицу площади поверхности. В зависимости от величины потерь устанавливают класс щелочестойкости: А 1 – низкий уровень воздействия, А 2 – незначительный уровень воздействия, А 3 – высокий уровень воздействия.

Так как тара подвергается давлению при закупоривании, она должна иметь достаточную прочность к вертикальной нагрузке. Сопротивление вертикальной нагрузке стеклянной тары определяется показателем сопротивления усилию сжатия (ИСО 8131). Испытания проводят с использованием пресса двумя способами. При первом – нагрузку увеличивают до заданного значения и устанавливают количество изделий в выборке не выдержавших заданной нагрузки. По второму способу – устанавливают нагрузку, при которой изделие разрушается.

Создание вакуума в ампулах ставит вопрос о показателе стойкости к внутреннему давлению. Стойкость стеклянной тары к внутреннему давлению (ИСО 7458) определяют по методу А – воздействию постоянным внутренним давлением – и методу В – воздействием внутренним давлением, повышающимся при увеличении центробежной силы при увеличении скорости вращения до 13 000 об/мин. Испытания предусматривают определение количества образцов, не выдержавших заданного давления или значения давления, при котором произошло разрушение.

Необходимость стерилизации медицинских стекол паром в автоклаве, разлив горячих медикаментов и т. д. обуславливает дополнительные требования к термическим свойствам. Стандартами установлено определение термической стойкости, термической прочности изделий и температурного коэффициента термического расширения. В соответствии с установленной терминологией термостойкость (thermal shock resistance) – это значение температуры, измеряемой в °С, не вызывающей разрушение тары при тепловом ударе, а термическая прочность (thermal shock endurance) – интерполированное значение величины термостойкости, при котором происходит разрушение 50% тары (ИСО 7459).

Температурный коэффициент линейного расширения (отношение значения изменения длины испытываемого образца в пределах заданного температурного интервала к значению температурного интервала, относящегося к исходной длине образца) должен соответствовать значению $(83,0–87,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для щелочных стекол и $(70,0–77,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для нейтральных. В ИСО 7991 установлен dilatометрический метод определения коэффициента термического расширения.

Закключение. Таким образом, разработанные 22 государственных стандарта устанавливают идентичные международным стандартам требования к медицинской таре и методам испытаний. Введение их в действие позволит отечественным предприятиям выпускать конкурентноспособную продукцию, отвечающую современным требованиям, даст возможность устранить технические барьеры, препятствующие свободному обмену товарами между странами.

Литература

1. О техническом нормировании и стандартизации: Закон Респ. Беларусь от 5 янв. 2004 г. № 262-3 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. – 2004. – № 4. – 2/1011.
2. Система технического нормирования и стандартизации Республики Беларусь. Правила принятия международных, региональных и национальных стандартов в качестве государственных: ТКП 1.9-2007 (03220). – Введ. 01.01.2007. – Минск: Госстандарт, 2007. – 13 с.
3. Химическая технология стекла и ситаллов: учеб. для вузов / М. В. Артамонова [и др.]; под ред. Н. М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.

М. В. Дяденко, аспирант; И. А. Левицкий, профессор

ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА ДЛЯ СВЕТОВЕДУЩИХ ЖИЛ

The given work is devoted to an establishment of laws of change crystallization ability, optical, physical and chemical properties of optical glasses at introduction in their composition of modifiers at a various ratio and concentration.

For decrease in a degree of crystallization of industrial composition of glass it is necessary to use WO_3 in amount of 1–3%, CaO – 1–3%, Y_2O_3 – 1–3% at contents La_2O_3 of 9–11%. Application Y_2O_3 in structure of optical glasses of system $BaO - La_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 - Nb_2O_5$ in amount of 3% gives to them full stability to crystallization at their six-hour heat treatment.

Введение. Волоконная оптика отличается от оптики массивного стекла прежде всего тем, что оптические волоконные элементы состоят из отдельных волокон, действующих, в общем случае, независимо друг от друга. Благодаря этому волоконная оптика позволяет создавать ряд оптических элементов: для передачи светового потока и изображения без искажений по любому криволинейному пути; для преобразования формы светового потока и изображения; для передачи только инфракрасной или только ультрафиолетовой области спектра, поглощая видимую часть.

Оптическое волокно представляет собой систему, состоящую из светопроводящей жилы и одной или двух светотражающих оболочек.

Стекла для волоконной оптики должны обладать комплексом физико-химических свойств, которые несущественны для составов, используемых в классической оптике. К оптическим стеклам для световодов предъявляется ряд общих требований:

- отсутствие кристаллизации в температурном интервале формования;
- наличие требуемой числовой апертуры ($A > 1$);
- обеспечение термомеханической прочности оптического волокна (температурный коэффициент линейного расширения стекла оболочки должен быть ниже коэффициента расширения стекла световодящей жилы);
- минимальное различие в вязкости сердцевины и оболочки для предотвращения возникновения диффузии на их границе [1, 2].

В Республике Беларусь производство оптического волокна осуществляется на РУП «Завод «Оптик»» (г. Лида). Для световодящей жилы предприятие производит стекло марки ТБФ-10. Однако данное стекло характеризуется кристаллизацией в температурном интервале формования, что создает проблемы при вытягивании оптического стекловолокна, приводя к повышенному браку производимой продукции и увеличению затрат электроэнергии, а также данный состав содержит 3,7 мас. % CdO , который относится к чрезвычайно опасным веществам (первый класс опасности), а его использование осложняет условия труда и ухудшает экологическую безопасность производства.

В связи с этим целью настоящей работы является разработка составов оптических стекол для производства световодящей жилы оптического стекловолокна, обладающего высокой устойчивостью к кристаллизации в температурном интервале формования при сохранении требуемого уровня физико-химических характеристик (показатель преломления $n_D = 1,8200$; температурный коэффициент линейного расширения $\alpha = 77 \cdot 10^{-7} K^{-1}$; температурный ход кривой вязкости).

Для предотвращения потерь передаваемой информации в стеклах для световодов допускается содержание порядка 10^{-7} мас. % красящих примесей, поэтому для синтеза использовались химические вещества квалификаций «ч», «хч» и «осч». Из числа сырьевых материалов, используемых для производства оптического стекла для световодящей жилы, наибольшее количество красящих примесей в виде ионов Fe^{+3} , Co^{+2} , Cu^{+1} , Cr^{+3} , V^{+5} , Ni^{+2} , Mn^{+7} вносят в стекла: оксид лантана, оксид циркония, углекислый барий и аморфный кремнезем.

Синтез стекол проводился в платиновых тиглях в электрической печи периодического действия при температуре 1250–1300°C. Засыпка шихты в стекловаренный сосуд производилась при температуре 1200°C с целью обеспечить протекание химических реакций в зоне температур, близких к температуре варки, и исключить летучесть составляющих ее компонентов.

Определение показателя преломления осуществлялось как иммерсионным, так и расчетным методами Л. И. Демкиной [3]. Последний наиболее полно соответствует экспериментальным данным.

Кристаллизационная способность стекла изучалась методом градиентной кристаллизации с применением специальной установки, в которой создавалось зона со стабильным падением температур.

Определение среднетемпературной вязкости стекол в диапазоне 10^4 – 10^{10} Па·с осуществлялось методом сжатия сплошного стеклянного цилиндра с применением вискозиметра PPV-1000, а низкотемпературной – методом прогиба стеклянного стержня на приборе BBV-1000 фирмы Orton (США).

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных стекол измерялся на электронном dilatометре DIL 402 РС фирмы «Netzsch» (ФРГ) в интервале температур 20–350°C при постоянной скорости нагрева образцов в печи, составляющей 5°C/мин (ГОСТ 27180-86). Погрешность измерения составляла $\pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Запись рентгенограмм осуществлялась на приборе фирмы Bruker (Германия).

Съемка ИК-спектров проводилась на ИК-спектрометре «Specord JR-75».

ЭПР-исследование образцов проводилось на ЭПР-спектрометре ERS-220 в X-диапазоне (рабочая частота 9,45 ГГц) в резонаторе Н₁₀₂ прямоугольной формы. Спектры регистрировались при комнатной температуре (298 К) и температуре жидкого азота (77 К) и записывались на развертке 2000 Гс. Амплитуда ВЧ-модуляции (100 кГц) составляла 1 Гс. Измерение g-фактора парамагнитных центров в образцах осуществлялось с использованием аттестованного стандарта Mn⁺² в решетке ZnS.

Основная часть. Составы оптических стекол в большинстве случаев относятся к поликомпонентным системам. Благодаря чрезвычайному разнообразию составов большинство оптических стекол в процессе термообработки проявляют признаки объемной кристаллизации. Иногда проявляется поверхностная кристаллизация, обусловленная, очевидно, селективной летучестью компонентов.

Исследования фазового состава продуктов кристаллизации промышленного стекла марки ТБФ-10 показали, что в качестве основных кристаллических образований указанного стекла выступают фазы La₂O₃·2SiO₂, TiO₂ (рутил) и Ba₂SiO₄.

В качестве основы для исследования выбрана система BaO – La₂O₃ – V₂O₅ – SiO₂ – TiO₂ – ZrO₂ – Nb₂O₅, в которой содержание оксидов BaO, V₂O₅, ZrO₂ и Nb₂O₅ является постоянным и составляет 49%*.

На первом этапе работы с целью снижения кристаллизации опытных стекол синтезирована серия стекол «Т», в которой проведена частичная замена TiO₂ оксидом лантана в количестве 1–9% с шагом 1%. Установлено, что составы стекол с повышенным содержанием оксида титана (12–16%) характеризуются недостаточной степенью их провара и наличием кристаллизации, обуславливающей белую эмалевидную окраску. Для определения наличия в стекле ионов Ti⁺³ проведены исследования методом ЭПР при 298 К (рис. 1, а).

Как следует из рис. 1, сигнал с g-фактором, равным 2,0032, вероятно, относится к С-центрированным радикалам. Между тем, спектры

ЭПР, зарегистрированные при 77 К (рис. 1, б), показывают, что наблюдаемые сигналы, по-видимому, не обусловлены наличием металлов переменной валентности, так как сигналы последних обычно усиливаются при понижении температуры. Единственный сигнал, который наблюдается в спектре, расположен в области $g \sim 2$, и для получения более детальной информации он представлен на спектрах с меньшей разверткой (рис. 2).

Как видно на рис. 2, наблюдаемый на спектре ЭПР сигнал является очень слабым и с определенной вероятностью его можно интерпретировать как аксиально-анизотропный сигнал с $g_{\parallel} = 2,0039$ и $g_{\perp} = 2,0003$, что близко к параметрам, наблюдаемым для [O ≅ Si] радикалов ($g_{\parallel} = 2,0018$ и $g_{\perp} = 2,0003$) [4].

Таким образом, сигналов, обусловленных наличием в стекле ионов Ti⁺³ ($g \sim 1,93$), в спектре не наблюдается. Данный факт свидетельствует о том, что поверхностное глушение стекол связано с наличием кристаллических образований, в которых присутствуют ионы Ti⁺⁴ (рутил). Но вместе с тем, значительное количество (12–16%) данного оксида обеспечивает высокую степень преломляемости экспериментальных стекол ($n_D = 1,80–1,82$) и уменьшает их «длину».

Известно, что введение La₂O₃ в состав боросиликатных стекол способствует улучшению варочных свойств [5]. Однако чрезмерно высокое его использование (выше 11%) стимулирует появление интенсивной объемной кристаллизации опытных стекол с выделением в качестве основного продукта кристаллизации дисиликата лантана La₂O₃·2SiO₂, а также увеличивает «длину» стекла и снижает температуру начала размягчения с 684 до 673°C, что не обеспечивает качественное вытягивание стекловолокна.

Установлено, что максимальная степень кристаллизации всех опытных стекол проявляется в интервале температур 900–1000°C. Вместе с тем увеличение температуры термообработки до 1100°C приводит к значительному снижению количества кристаллической фазы, что свидетельствует о частичном растворении кристаллов в расплаве.

Замена TiO₂ оксидом лантана вызывает незначительное снижение показателя преломления при одновременном повышении коэффициента дисперсии и уменьшении значений средней дисперсии.

Использование оксида лантана вместо TiO₂ приводит к увеличению значений плотности от 3800 до 4300 кг/м³, а ТКЛР синтезированных стекол при этом изменяется в диапазоне $(71,5–78,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

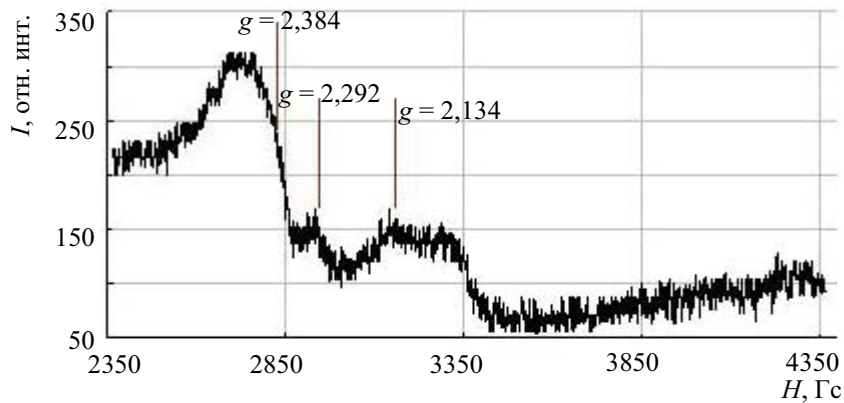
Таким образом, результатами исследований установлено, что оптимальное содержание TiO₂, при котором стекла характеризуются

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

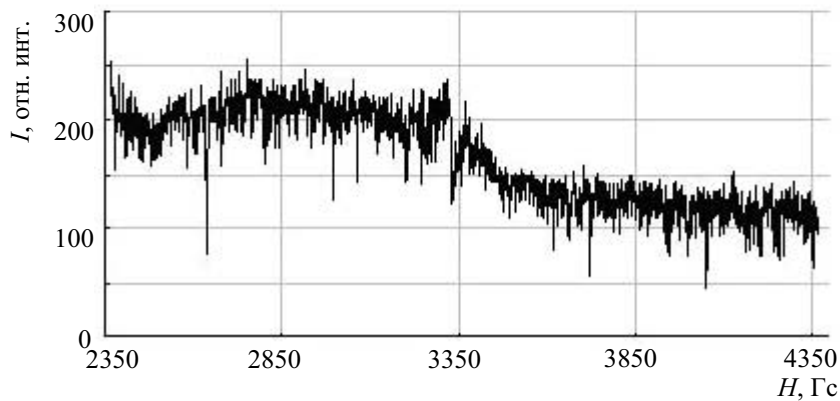
минимальной склонностью к кристаллизации при достаточно высоком уровне оптических характеристик, составляет 9–11%, а оксида лантана – 8–10% (состав Т7).

С целью предупреждения появления в продуктах кристаллизации $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и Ba_2SiO_4 , а

также уменьшения «длины» и увеличения показателя преломления опытных стекол синтезировано несколько серий на основе состава стекла Т7 (серии «Т»), модифицированных оксидами CaO (серия «С»), WO_3 (серия «W»), Gd_2O_3 (серия «Gd») и Y_2O_3 (серия «Y»).



a



б

Рис. 1. Спектры ЭПР стекла Т1 серии «Т»:
a – зарегистрированные при 298 К; *б* – зарегистрированные при 77 К

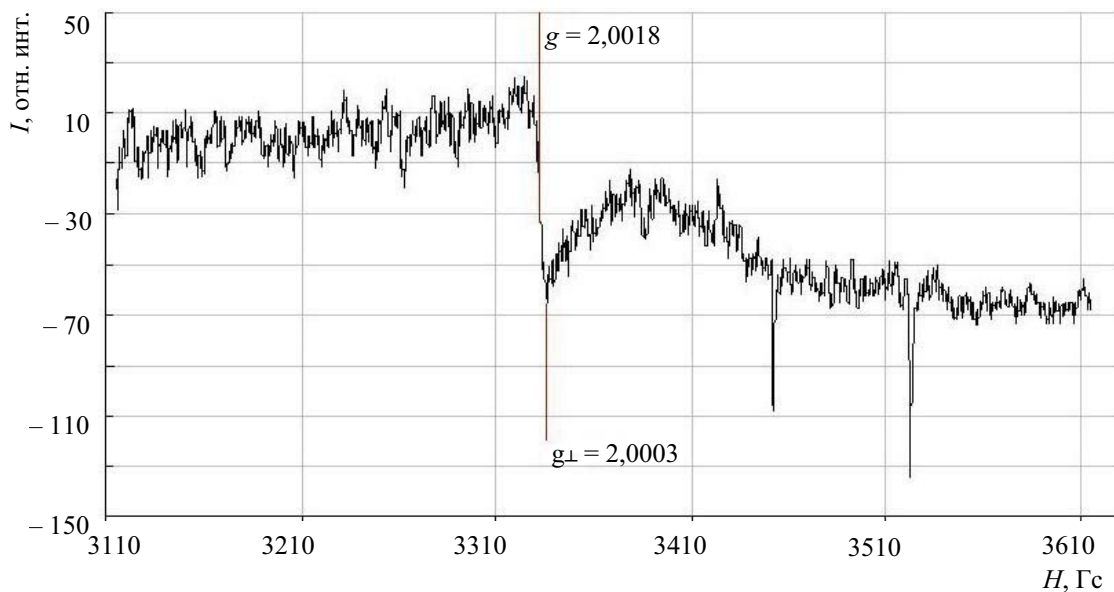


Рис. 2. Спектр ЭПР стекла Т1 с разверткой по полю 500 Гс

Для устранения кристаллизации Ba_2SiO_4 в стекле Т7 проведена частичная замена BaO оксидом кальция в количестве 1–6% с шагом 1% (серия «С»). Усложнение состава за счет введения нескольких оксидов типа MeO приводит, как известно [6], к возможности снизить кристаллизационную способность опытных стекол.

Составы стекол с содержанием CaO в количестве 1–6% характеризуются требуемой степенью провара и температурой варки, составляющей 1260–1280°C.

Кроме того, добавки CaO снижают значение показателя преломления (от 1,7797 до 1,7719), средней дисперсии (от 0,018422 до 0,018218) и величину ТКЛР, которая при этом изменяется от $78,4 \cdot 10^{-7}$ до $77,5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$.

При исследовании ИК-спектров стекол серии «С» отмечено, что использование данного оксида в интервале концентраций 1–6% не оказывает влияния на пропускание в диапазоне длин волн 300–1500 cm^{-1} .

Стекло состава С3 (серии «С»), в котором содержание оксида кальция составляет 3%, характеризуется достаточно высокой степенью устойчивости к кристаллизации, отвечает требуемым значениям ТКЛР для получения термомеханической прочности волокна ($\alpha = 77,5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$). Однако значение показателя преломления является заниженным ($n_D = 1,7758$), а ход кривой вязкости при этом смещен в высокотемпературную область по сравнению с промышленным составом, что не позволяет вытягивать качественное волокно.

Как известно, для обеспечения качественного вытягивания волокна из трех стекол разных составов необходимо, чтобы вязкость стекол сердцевин и оболочки была согласована в широком интервале температур. При разработке новых составов стекол для световедущей жилы оптического волоконного стекла главная проблема состоит в том, чтобы указанное стекло было «коротким».

В противном случае необходимо подбирать режим вытягивания (температура, скорость вытягивания, толщина оболочки), в связи с чем оптическое волокно приобретет иные характеристики (диаметр волокна, толщина оболочки, диаметр световода), что в свою очередь повлияет на объем передаваемой информации.

Апробация стекла состава С3 в условиях предприятия РУП «Завод «Оптик» подтвердила, что применение оксида кальция в стеклах снижает поверхностную кристаллизацию вплоть до ее исчезновения в температурном интервале формования 850–1000°C, но вместе с тем увеличивает «длину» стекол с температурного интервала 700–830 до 685–855°C, что ограничивает их использование в условиях производства (рис. 3).

Для корректирования «длины» опытных стекол и повышения их показателя преломления в составе стекла Т7 серии «Т» осуществлена частичная замена SiO_2 оксидом вольфрама в количестве 1–6% (серия «W»). Выбор WO_3 в качестве модификатора обусловлен его флюсующей способностью: он снижает вязкость стекол, образуя легкоплавкие соединения – вольфраматы [6].

Применение оксида вольфрама в составе опытных стекол серии «Т» в интервале содержания 1–6% приводит к увеличению показателя преломления от 1,7758 до 1,8051, а также сокращает их выработочный интервал и смещает кривую вязкости в низкотемпературную область за счет того, что небольшие его добавки способны значительно понизить поверхностное натяжение расплавов, а значение ТКЛР при этом остается на том же уровне. Однако использование WO_3 в составе опытных стекол ограничено тем фактом, что присутствие указанного оксида выше 3% приводит к увеличению температурного интервала поверхностной кристаллизации, которая постепенно сменяется объемной уже при двухчасовой термообработке.

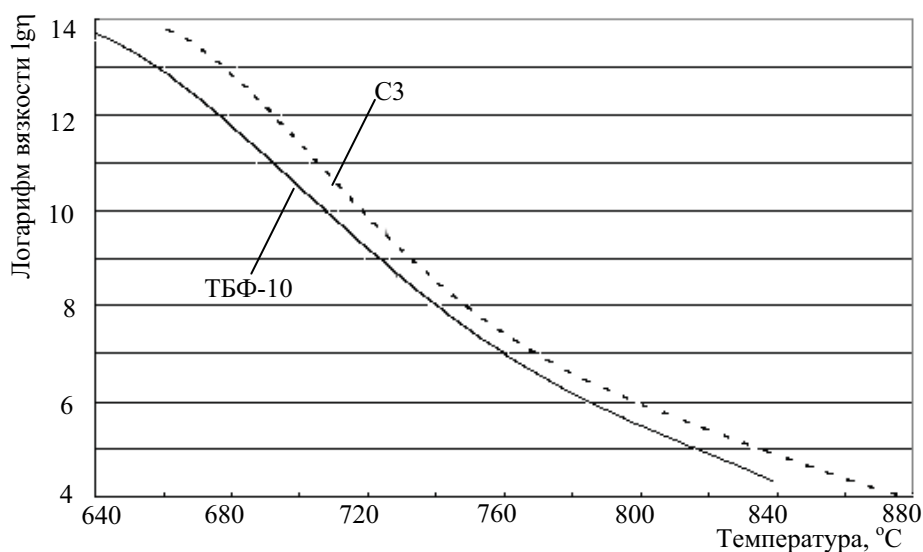


Рис. 3. Вязкостные характеристики стекол ТБФ-10 и С3

С целью изменения вязкостных свойств опытных стекол серии «С» в оптимальном составе стекла С3 проведена замена SiO_2 на WO_3 в интервале концентраций 1–3% (серия «WW»).

Установлено, что при этой замене сохраняется необходимая степень провара стекол при относительно низких температурах варки, составляющих 1250–1265°C.

Определено, что совместное использование оксидов кальция и вольфрама также не обеспечивает достаточную устойчивость стекол к кристаллизации в температурном интервале их формования. Добавки WO_3 в количестве 1–3% интенсифицируют увеличение температурного интервала поверхностной кристаллизации. Но вместе с тем характер изменения показателя преломления, ТКЛР и вязкостных характеристик аналогичен установленным для серии «W».

Использование оксидов кальция и вольфрама не позволило достичь полного снижения кристаллизации опытных стекол при одновременном уменьшении выработочного интервала и сохранении физико-химических свойств на требуемом уровне.

Поэтому с целью корректирования «длины» стекол и повышения их устойчивости к кристаллизации определено влияние оксидов редкоземельных металлов (Y_2O_3 и Gd_2O_3) на свойства стекол данной системы.

Оксиды иттрия Y_2O_3 и гадолиния Gd_2O_3 относятся к группе оксидов редкоземельных элементов.

Значительное сходство химических свойств редкоземельных металлов обусловлено одинаковым числом электронов в двух внешних слоях. Следует отметить различие в основном состоянии редкоземельных металлов (La, Gd, Y) из-за увеличения радиуса их атомов, что оказывает существенное влияние на прочность связи валентных электронов. Наибольшей основностью обладает атом лантана, а наименьшей – иттрия [7].

Использование данных оксидов в составе оптических стекол вместо оксида лантана обусловлено особенностями структуры атомов иттрия и гадолиния, которые способны повышать значение показателя преломления опытных стекол и предупреждать склонность стекол к расстекловыванию. Наряду с этим анализ доступных информационных источников выявил отсутствие конкретной информации о влиянии данных оксидов на кристаллизационную способность и физико-химические характеристики оптических стекол.

В оптимальном составе стекла Т7 серии «Т» с целью снижения его кристаллизационной способности в температурном интервале вытягивания оптического стекловолокна и корректировки вязкостных характеристик синтезиро-

ваны две серии стекол, в одной из которых проведено замещение La_2O_3 на оксид гадолиния (серия «Gd») в количестве 1–6% с шагом 1%, а в другой – замещение La_2O_3 на оксид иттрия (серия «Y») в таком же количестве.

Использование Gd_2O_3 основано на его особенности снижать склонность стекол к расстекловыванию, уменьшая при этом «длину» экспериментальных стекол [8]. Следует отметить, что стекла, содержащие в своем составе оксид гадолиния в количестве 3–6%, характеризуются требуемой степенью провара стекломассы, отсутствием свилей и сравнительно низкими температурами варки (1270–1280°C). Но в тоже время добавки Gd_2O_3 в количестве 1–6% снижают значение показателя преломления (рис. 4), что нарушает выполнение условия $A > 1$.

Использование данного оксида в интервале концентраций 3–6% приводит к уменьшению «длины» стекла и смещению температурного хода кривой вязкости в низкотемпературную область. Наряду с этим увеличение содержания оксида гадолиния в составе опытных стекол серии «Gd» приводит к их объемной кристаллизации уже при четырехчасовой градиентной термообработке, что ограничивает использование Gd_2O_3 для данных целей.

С целью снижения кристаллизационной способности опытных стекол и корректировки их выработочного интервала в составе стекла Т7 проведена частичная замена La_2O_3 на оксид иттрия в количестве 1–6% с шагом 1% (серия «Y»). Установлено, что стекла, содержащие в своем составе оксид иттрия в количестве 3–6%, характеризуются более высокой степенью однородности расплава, незначительным количеством свилей и сравнительно низкими температурами варки ($T = 1240\text{--}1250^\circ\text{C}$).

Использование Y_2O_3 приводит к снижению показателя преломления (от 1,781 до 1,774) опытных стекол (рис. 4).

Кроме того, использование Y_2O_3 в составе оптических стекол исследованной системы оправдано тем, что присутствие указанного оксида в количестве 1% придает им полную устойчивость к кристаллизации при трехчасовой термообработке, однако увеличение времени выдержки приводит к появлению поверхностной кристаллизации в температурном интервале 980–1000°C.

Увеличение содержания данного оксида ограничено тем фактом, что Y_2O_3 , как и оксид лантана, увеличивает «длину» опытных стекол, что является нежелательным при вытягивании оптического стекловолокна.

Таким образом, добавки оксида иттрия снижают склонность исследованных оптических стекол к кристаллизации в температурном интервале формования оптического стекловолокна.

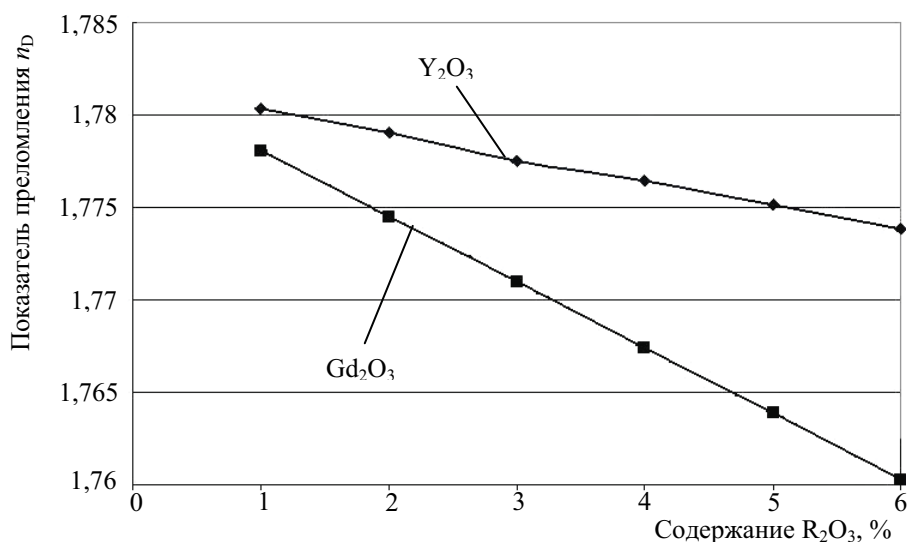


Рис. 4. Влияние Y₂O₃ и Gd₂O₃ на величину показателя преломления опытных стекол

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

С целью повышения устойчивости опытных стекол к кристаллизации в оптимальном составе стекла YЗ серии «У» осуществлена также частичная замена SiO₂ оксидом вольфрама в количестве 1–3% с шагом 1%.

Синтезированные составы стекол характеризуются устойчивостью к кристаллизации в температурном интервале 650–1000°С, повышенными значениями показателя преломления ($n_D = 1,79–1,80$), требуемым температурным ходом кривых вязкости и относительно низкими температурами варки ($T = 1240^\circ\text{C}$), что обеспечивает выполнение основных требований к стеклам для световодов.

Заключение. Таким образом, для получения качественного оптического волокна необходимо, чтобы составляющие его стекла имели устойчивость к кристаллизации и требуемый температурный ход кривой вязкости. При разработке оптических стекол для световодов целесообразным является комплексное использование оксидов иттрия и вольфрама в следующем количестве: Y₂O₃ – 2–4% и WO₃ – 1–3%, введенных в стекла серии «Т».

Литература

1. Вейнберг, В. Б. Оптика световодов / В. Б. Вейнберг, Д. К. Сатаров. – Л.: Машиностроение, 1977. – 320 с.
2. Полухин, В. Н. Стекла для волоконной оптики / В. Н. Полухин // Оптико-механическая промышленность. – 1968. – № 9. – С. 34–38.
3. Демкина, Л. И. Физико-химические основы производства оптического стекла / Л. И. Демкина. – Л.: Химия, 1976. – 456 с.
4. Радциг, В. А. Исследование химически активных центров на поверхности кварца методом ЭПР / В. А. Радциг, А. В. Быстриков // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19, № 3. – С. 713–718.
5. Ефимов, А. М. Стекла на основе редких элементов / А. М. Ефимов // Свойства и разработка новых оптических стекол: сб. тр. – Л., 1977. – С. 49–62.
6. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 351 с.
7. Серебряников, В. В. Курс химии редкоземельных элементов: в 2 т., 4 кн. / В. В. Серебряников. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 1959. – Т. 1, кн. 1: Редкоземельные металлы и их соединения. – 521 с.
8. Optical glass and process for the production of optical products: пат. 6818578 США, МПК7 С 03 С 3/062 / Hoya Corporation, Tachiwama; Kazuo. – № 09/863263; заявл. 24.05.2001; опубл. 16.11.2004.

Е. И. Барановская, аспирант; А. А. Мечай, канд. техн. наук

ПОЛУЧЕНИЕ АВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА С УЛУЧШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

This work describes the development and use of the additives which are associated into the cell concrete mix and lead to increasing of the strength properties of the finished products. The additive of sulphoaluminate modifier was used in the capacity of the additive regulating the synthesis of hydrosilicates of calcium and the fluidifier C-3, which plasticizes the mix, was used in the capacity of the surface-active substance (SAS). The additive of sulphoaluminate modifier increases the hardness of concrete samples in comparison with control samples on the average approximately in 1,8 times for cell concrete with the average density 400–500 kg/m³. The presence of the fluidifier in the cell concrete mixes provides the maximum contact between the reacting substances (calcium oxide, silicon dioxide and water), the hydrophilization of the mix. Thus, the fluidifier allows to receive high diluting effect at the tempering of the cell concrete mix.

Введение. Учитывая высокую технико-экономическую эффективность изделий из ячеистого бетона автоклавного твердения по сравнению с другими строительными материалами аналогичного функционального назначения, «Основными направлениями развития материально-технической базы строительства Республики Беларусь на период 1998–2015 гг.» ячеистобетонные изделия определены главным стеновым материалом и до 2015 г. существующие мощности по его производству должны быть увеличены в 2,1 раза [1].

Одной из основных проблем при производстве ячеистого бетона является необходимость снижения его средней плотности при сохранении достаточной прочности. Решение данной проблемы позволит увеличить термическое сопротивление стен и значительно сократить расход энергии на отопление зданий, а также уменьшить энергозатраты на помол сырья и расход таких дорогостоящих компонентов, как цемент и известь.

В настоящее время ячеистый бетон в Республике Беларусь, странах СНГ и Евросоюза, в отличие от цементного бетона, производится без применения добавок. Потенциал совершенствования технологии изготовления ячеистого бетона с точки зрения сокращения расхода энергоносителей, по нашим оценкам, составляет 20–30%. Поэтому использование добавок в ячеистом бетоне можно считать стратегическим направлением научных исследований в данной отрасли.

Из литературных и патентных источников известно большое количество добавок, разработанных для ячеистых бетонов. Эти добавки можно классифицировать по химическому составу, механизму действия, техническому и технологическому эффектам и другим свойствам.

К первой группе относятся добавки – регуляторы синтеза гидросиликатов кальция в ячеистобетонной смеси, которые либо служат центрами кристаллизации низкоосновных гидросиликатов кальция, либо вводятся в качестве

дополнительного количества синтетических гидросиликатов кальция. Вторая группа добавок – добавки-электролиты, изменяющие растворимость кремнезема и Ca(OH)₂. Третья – поверхностно-активные вещества, пластифицирующие смесь. Четвертая – добавки, вступающие в химическое взаимодействие с компонентами ячеистобетонной смеси с образованием нерастворимых или труднорастворимых соединений [2–6]. Использование некоторых добавок, например порообразующих, является необходимой частью технологического процесса получения ячеистого бетона. Тем не менее, по различным причинам указанные выше добавки, за исключением порообразующих, не нашли применения в производстве.

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы являлась интенсификация процесса гидросиликатного твердения при получении автоклавного газобетона за счет использования добавок, оказывающих влияние на свойства и структуру продуктов взаимодействия при автоклавной обработке.

Основная часть. В качестве добавки, регулирующей синтез гидросиликатов кальция использовался сульфоалюминатный модификатор, в качестве ПАВ, пластифицирующего смесь, – суперпластификатор С-3. В настоящее время сульфоалюминатный модификатор производится на Петриковском керамзитовом заводе ОАО «Гомельский ДСК» в соответствии с ТУ РБ 100354659.054-2005 «Расширяющий сульфоалюминатный модификатор для бетонов и растворов» и используется для получения безусадочных растворов и бетонов. Сульфоалюминатный модификатор получают путем обжига во вращающейся печи при температуре 900–1100°С смеси фосфогипса, глины и мела. Указанные сырьевые компоненты при твердофазовом спекании обеспечивают необходимую минералогическую основу, которая по своим физико-химическим характеристикам должна обеспечить интенсификацию процессов гидросиликатного твердения.

При этом во время производства добавки в результате спекания глинистые минералы разлагаются, и продукты их разложения вступают во взаимодействие с другими компонентами сырьевой смеси. С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что минералогическая основа сульфоалюминатного модификатора представлена сульфоалюминатом кальция $3(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$, ангидритом CaSO_4 , сульфосиликатом кальция $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaSO}_4$, небольшим количеством моноалюмината кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и метакаолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Метакаолинит и аморфный кремнезем при взаимодействии с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуют преимущественно низкоосновные гидросиликаты кальция, обуславливающие высокие прочностные характеристики готовых изделий. При гидратации сульфоминералов модификатора образуются игольчатые кристаллы этtringита и его аналогов, которые армируют гидросиликатную составляющую бетона на микроуровне. Указанные факты послужили предпосылкой к выбору сульфоалюминатного модификатора в качестве добавки в ячеистый бетон.

В отличие от обычных пластифицирующих добавок суперпластификаторы позволяют при затворении ячеистобетонных смесей получить высокий разжижающий эффект. В то же время водопотребность ячеистобетонных смесей может быть снижена более чем вдвое, при этом пластическая прочность ячеистого бетона увеличивается на 80–120% и достигается в 1,5–2,0 раза быстрее, чем у сырца бетона без добавок суперпластификатора [5].

В качестве основных сырьевых материалов для получения ячеистого бетона автоклавного твердения с маркой по плотности D400–D500 использовались: портландцемент марки М400–М500 (ГОСТ 1078) без активных минеральных добавок с содержанием трехкальциевого силиката – не менее 50%, трехкальциевого алюмината – не более 6% (удельная поверхность не менее $3000 \text{ см}^2/\text{г}$, начало схватывания – не позднее 2 ч, конец – не позднее 4 ч после затворения); известь негашеная кальциевая с содержанием активных CaO и MgO – не менее 70%, в том числе MgO – не более 5% (количество пережога – не более 2%, скорость гашения – от 5 до 15 мин); песок кварцевый с содержанием кварца не менее 70%, щелочей (в пересчете на Na_2O) – не более 2,7%, сернистых и сернокислых соединений (в пересчете на SO_3) – не более 0,5%, пылевидных, илистых и глинистых частиц – не более 5%; алюминиевая пудра (ПАП-1) в соответствии с СТБ 1570-2005.

На первом этапе работы в качестве добавки, которая активизировала бы физико-химические процессы, лежащие в основе структурообразования и набора прочности, использовался сульфоалюминатный модификатор.

Сульфоалюминатный модификатор вводился в состав ячеистобетонной смеси, рассчитанной на получение ячеистого бетона плотностью 400–500 $\text{кг}/\text{м}^3$, в молотом виде с удельной поверхностью 6500–6700 $\text{см}^2/\text{г}$. Его дозировка составила 1–5% от массы сухих компонентов. Формование изделий осуществлялось литьевым способом при водотвердом отношении В/Т = 0,6 в лабораторных условиях. Запаривание сырца производилось в автоклавах ОАО «Минский КСИ» при избыточном давлении 1,0 МПа. После запаривания изделия подвергались испытанию по определению прочности на сжатие, результаты которого приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние содержания сульфоалюминатного модификатора на прочность ячеистого бетона

Содержание добавки, мас. %	Предел прочности при сжатии, МПа	Объемная масса, $\text{кг}/\text{м}^3$
Марка по плотности D500		
0	2,5	508
1	4,2	474
2	4,6	489
3	4,9	512
4	5,5	502
5	5,6	499
Марка по плотности D400		
0	2,2	412
1	3,8	392
2	4,0	404
3	4,6	409
4	4,9	418
5	5,0	415

Исходя из результатов эксперимента, установлено, что добавка сульфоалюминатного модификатора увеличивает прочность образцов по сравнению с контрольными (без добавки) в среднем примерно в 2,2–2,3 раза для ячеистого бетона со средней плотностью 400–500 $\text{кг}/\text{м}^3$. При увеличении содержания добавки наблюдается плавный прирост прочности во всех образцах. Дальнейшее увеличение содержания добавки (свыше 5 мас. %) в ячеистом бетоне представлялось нецелесообразным из-за возможного замедления роста пластической прочности сырца и снижения морозостойкости готовых изделий.

На рис. 1 приведены рентгенограммы контрольного образца и образца ячеистого бетона, содержащего 3 мас. % добавки.

С помощью рентгенофазового и дифференциально-термического анализа было установлено, что сульфоалюминатный модификатор вследствие своей минералогической основы оказывает интенсифицирующее воздействие на процессы гидросиликатного твердения, что способствует увеличению прочности ячеистого бетона.

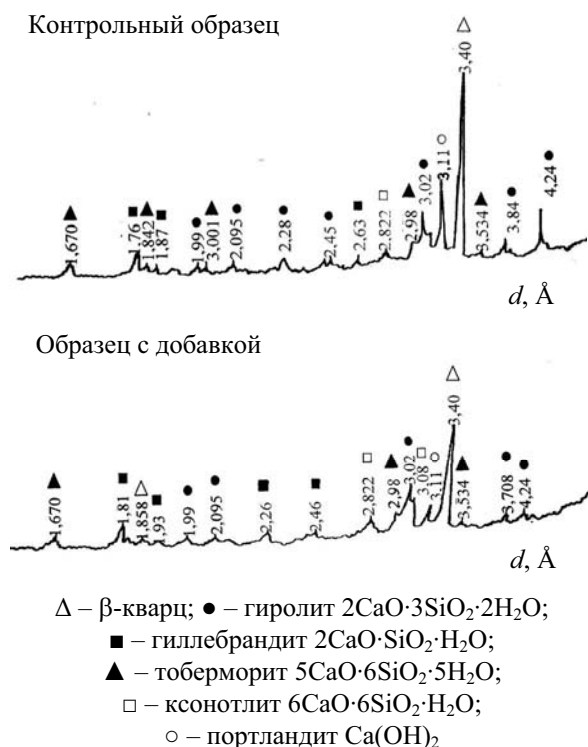


Рис. 1. Рентгенограммы ячеистого бетона

Цементирующее вещество в образцах ячеистого бетона с сульфоалюминатным модификатором содержит в основном низкоосновные гидросиликаты кальция (ксонотлит, гиролит, гидросиликаты кальция тоберморитового ряда), которые отличаются высокой прочностью и морозостойкостью, вследствие чего оказывают положительное влияние на прочностные характеристики готовых изделий.

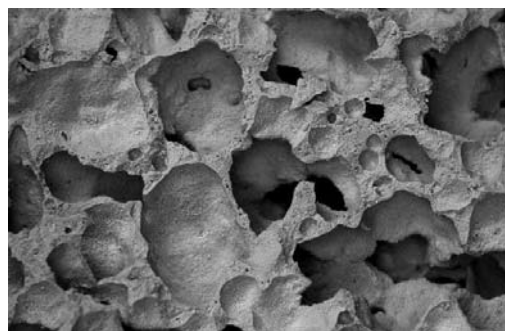
Как видно из рентгенограммы, дифракционные отражения $\beta\text{-SiO}_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для модифицированного образца имеют меньшую интенсивность по сравнению с контрольным образцом, что объясняется их более полным взаимодействием. Следует отметить также, что общий уровень закристаллизованности образца, содержащего добавку сульфоалюминатного модификатора, выше по сравнению с бездобавочным.

В ходе проведения исследований по определению морозостойкости по ГОСТ 25485-89 [7] было определено, что марка по морозостойкости ячеистого бетона со средней плотностью 500 кг/м^3 , содержащего модифицирующую добавку, соответствует F25, поскольку относительное снижение прочности бетона после прохождения 25 циклов испытаний составило менее 15% (12%), а средняя потеря массы не превысила 5% и составила 4,5%. Марка по морозостойкости бездобавочного образца также соответствует F25.

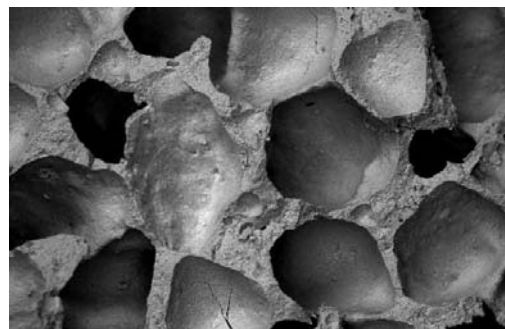
В результате проведенных испытаний установлено, что морозостойкость модифицированного ячеистого бетона не уступает бездобавочным аналогам.

Свойства ячеистого бетона во многом зависят от качества макроструктуры (поровой), причем с уменьшением плотности эта зависимость возрастает. Формирование макроструктуры происходит в результате газообразования в ячеистобетонной смеси, ее вспучивания и твердения.

Как видно из результатов электронной микроскопии (рис. 2), сульфоалюминатный модификатор влияет на формирование макроструктуры, способствует более равномерному распределению пор в ячеистом бетоне. Влияние добавки на процесс формирования поровой структуры в полученных образцах до конца не изучено и представляет интерес для дальнейших исследований.



a



б

Рис. 2. Результаты электронной микроскопии:
a – контрольный образец; б – образец с добавкой

На втором этапе работы было исследовано влияние пластифицирующей добавки (суперпластификатора С-3, который выпускается по ТУ 6-36-0204 229625) на свойства ячеистобетонной смеси (табл. 2), а также готовых изделий. Предпосылкой к этому послужила возможность снижения влажности сырца и сокращения за счет этого расхода теплоты на подогрев изделий в автоклаве. Кроме того, снижение влажности готовых изделий имеет большое значение для улучшения эксплуатационных характеристик, в частности теплофизических свойств. Суперпластификаторы представляют собой сульфированные соединения сополимеров стирола и продукты конденсации нафталинсульфокислот.

Зависимость водотвердого отношения (В/Т) от содержания пластифицирующей добавки С-3

Исходные данные с показателями	Содержание пластифицирующей добавки от массы цемента, %							
	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
D400								
Диаметр расплыва, мм	230	225	230	230	230	225	230	230
В/Т	0,6	0,52	0,48	0,44	0,43	0,42	0,42	0,42
D500								
Диаметр расплыва, мм	230	225	230	230	230	225	230	230
В/Т	0,6	0,52	0,48	0,44	0,43	0,42	0,42	0,42

В ходе проведенных испытаний было определено оптимальное содержание добавки суперпластификатора. Исследованию подвергались сырьевые смеси для получения ячеистого бетона плотностью 400–500 кг/м³. На рис. 3 приведена зависимость предела прочности при сжатии от содержания пластифицирующей добавки. Как видно из таблицы и рисунка, добавку целесообразно вводить до 1,5% для бетона с плотностью 400 кг/м³, до 0,5% – для бетона с плотностью 500 кг/м³, т. к. дальнейшее увеличение содержания не оказывает значительного влияния на свойства ячеистобетонной смеси. Добавка суперпластификатора свыше 1,5% малоэффективна с точки зрения дальнейшего снижения водопотребности и повышения прочности ячеистого бетона.

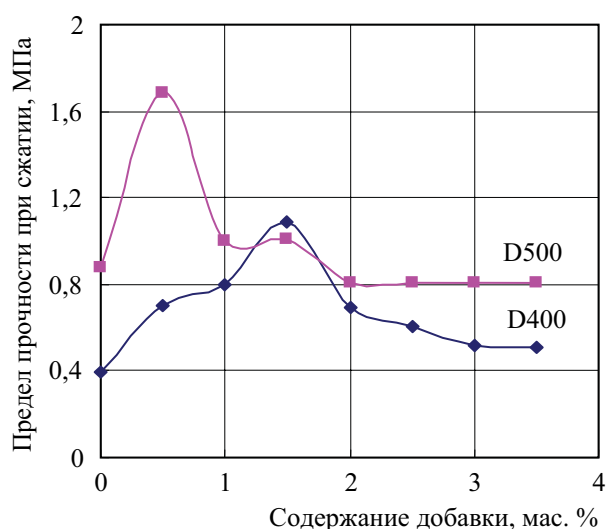


Рис. 3. Зависимость предела прочности при сжатии от содержания пластифицирующей добавки

С помощью рентгенофазового анализа во всех образцах, включая контрольный, установлено наличие следующих гидросиликатов кальция: тоберморита $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,23; 0,2001; 0,1842; 0,1673$ нм); гилле-брандита $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,302; 0,275; 0,223; 0,195$ нм); гиролита $2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,245; 0,2094; 0,265$ нм); ксонотлита $6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,3243; 0,1954; 0,1838$ нм).

Таким образом, данные рентгенофазового анализа указывают на наличие, как в контрольном образце, так и в образце с добавкой, преимущественно низкоосновных гидросиликатов кальция, являющихся основными носителями прочности автоклавных материалов.

Присутствие суперпластификатора в ячеистобетонной смеси обеспечивает максимальный контакт между реагирующими частицами гидроксида кальция, кремнезема и воды, гидрофилизируя смесь. Высокие прочностные характеристики пластифицированного ячеистого бетона определяются степенью закристаллизованности гидросиликатов кальция, образующихся в результате химического взаимодействия компонентов в ячеистобетонной смеси. Присутствие суперпластификатора, обеспечивающего более высокую поверхность взаимодействия между веществами, приводит к ускорению химической реакции. При этом суперпластификатор позволяет при затворении смеси получить высокий разжижающий эффект, снизить влажность сырья, что в конечном итоге приведет к повышению прочностных характеристик готовых ячеистобетонных изделий и снижению расхода тепла на подогрев изделий в автоклаве. Суперпластификатор не вступает в химическое взаимодействие с составляющими ячеистобетонной смеси и в твердой фазе ячеистого бетона существует самостоятельно.

Закключение. В результате введения в состав ячеистобетонной смеси добавок сульфаталюминатного модификатора и суперпластификатора получены образцы высокопрочного ячеистого бетона.

Проведенные исследования позволили установить положительное влияние использованных добавок на процесс формирования кристаллической фазы, представленной в основном низкоосновными гидросиликатами кальция. Указанные соединения, обладая достаточно высокими показателями прочности, значительно увеличивают прочность готовых ячеистобетонных изделий. Прочность на сжатие для образцов ячеистого бетона с марками по плотности D500–D400, содержащих 1–5 мас. % сульфаталюминатного модификатора, увеличилась по сравнению с контрольными в 1,7–2,3 раза.

На основании результатов исследования подобрано оптимальное количество пластифицирующей добавки, вводимой в сырьевую смесь: для ячеистого бетона с маркой по плотности D400 введение 1,5% добавки от массы цемента позволяет снизить В/Т в 1,4 раза, прочность на сжатие увеличить в 2,8 раза; для бетона с маркой D500 введение 0,5% добавки от массы цемента снижает В/Т в 1,2 раза, при этом прочность на сжатие увеличивается в 1,9 раза.

На основании полученных результатов разработаны составы ячеистого бетона, обладающие повышенной прочностью и достаточной морозостойкостью, которые могут быть использованы для изоляции наружных стен и перекрытий, изготовления несущих и ограждающих конструкций, а также для реконструкции старых зданий.

Добавка сульфоалюминатного модификатора может вводиться в ячеистобетонную смесь в процессе ее приготовления, что позволяет улучшить основные эксплуатационные характеристики ячеистого бетона.

Литература

1. Опыт производства ячеистобетонных изделий автоклавного твердения в Республике Беларусь / Т. Г. Голубева [и др.] // Строительный рынок. – 2008. – № 5. – С. 2–11.
2. Сердюк, В. Р. Интенсификация структурообразования и твердения ячеистых бетонов / В. Р. Сердюк, С. Г. Вахитов // Пром-сть строит. материалов. Сер. 8, Промышленность автоклавных материалов и местных вяжущих. – 1983. – Вып. 11. – С. 13–15.
3. Эскуссон, К. К. Прочностные и деформативные свойства газосиликата с минеральными добавками / К. К. Эскуссон, Л. И. Острат, И. Ю. Эскуссон // Пром-сть строит. материалов. Сер. 8, Промышленность автоклавных материалов и местных вяжущих. – 1985. – Вып. 4. – С. 2–3.
4. Добавка в ячеистобетонную смесь: а. с. 1261924 СССР, МКИ4 С 04 В 22/06 / Б. К. Демидович [и др.] // Открытия. Изобрет. – 1986. – № 37. – С. 74.
5. Меркин, А. П. Повышение качества ячеистого бетона направленным регулированием коагуляционной структуры силикатной смеси / А. П. Меркин, Р. А. Залецкая // Пром-сть строит. материалов. Сер. 8, Промышленность автоклавных материалов и местных вяжущих. – 1987. – Вып. 3. – С. 4.
6. Безрукова, Т. Ф. Трещиностойкий ячеистый бетон / Т. Ф. Безрукова // Пром-сть строит. материалов. Сер. 8, Промышленность автоклавных материалов и местных вяжущих. – 1988. – Вып. 4. – С. 7.
7. Бетоны ячеистые. Технические условия: ГОСТ 25485-89. – Введ. 01.01.90. – М.: Гос. строит. комитет СССР, 1990. – 16 с.

Е. В. Марчик, мл. науч. сотрудник; С. В. Плышевский, доцент; М. И. Кузьменков, профессор

ПОЛУЧЕНИЕ НЕАВТОКЛАВНОГО ПЕНОБЕТОНА НА ОСНОВЕ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА

The influence of the technological factors on the main characteristic of foam concrete on the basis of caustic dolomite and magnesium chloride solution with using different foams was the purpose of the work. The influence of different technological factors on the process of the reception of foam concrete on the basis of caustic dolomite and magnesium chloride solution, the type and contents of foam, the velocity of the rotation of the mixer and duration mixing of foam concrete masses, the rotation of magnesium chloride solution and caustic dolomite was studied. The optimum for producing of foam concrete is the application of syntetic foam ПБ-2000 with contents 0,3–0,5% foam in solution; the velocity of the rotation of the mixer 800–900 turns/minutes, the duration mixing of foam concrete masses is 1,0–1,5 minutes; the rotation of magnesium chloride solution and caustic dolomite is 0,4–0,5.

Введение. Доломиты месторождения «Руба» (г. п. «Руба», Витебская обл.) являются одним из самых крупнотоннажных видов минерального сырья после калийных руд в Республике Беларусь, разведанные запасы которого составляют свыше 900 млн. т.

В настоящее время ОАО «Доломит» производит доломитовую муку и доломитовый щебень для строительства сельских дорог. Данная продукция является относительно недорогой и недостаточно востребованной, что негативно сказывается на экономическом положении предприятия.

В тоже время постоянный рост цен на углеводородное топливо, а следовательно, на энергоносители диктует необходимость изыскания и разработки менее энергоемких минеральных вяжущих, к числу которых относится магнезиальный цемент, получаемый из природного магнезита и доломита.

Свойства магнезиального цемента позволяют получать на его основе широкий спектр строительных материалов самого разнообразного назначения.

Зарубежный опыт, например, России, Украины, Китая, являющегося мировым лидером по производству портландцемента, свидетельствует о том, что изготовление магнезиальных цементов и широкого ассортимента изделий на их основе является эффективным и экономически перспективным. Подтверждением сказанного может служить опыт Китая, где на основе магнезиального цемента производится большой спектр строительных материалов (стекломагнезитовый лист, пустотные панели для межкомнатных перегородок, отделочные плиты, неавтоклавный пенобетон и др.).

В последнее время значительно возрос интерес к неавтоклавному пенобетону как к эффективному теплоизоляционному и конструкционно-теплоизоляционному материалу.

Сравнивая показатели свойств автоклавного бетона [1] (небольшая объемная масса – 200–500 кг/м³, достаточно высокая прочность на сжатие – 0,5–2,5 МПа, низкая теплопроводность – 0,08–0,11 Вт/(м·К), малая усадка при высыхании – не более 0,5 мм/м), следует отме-

тить его серьезный недостаток – относительно высокую энергоемкость. Поэтому неавтоклавные пенобетоны представляются привлекательными именно вследствие своей меньшей энергоемкости, которая может быть также значительно снижена при замене портландцемента на магнезиальные вяжущие. Бетоны, получаемые на их основе, имеют достаточно высокие технические характеристики, отличаются быстрым темпом набора прочности в естественных условиях, не требуют термовлажностной обработки. Кроме того, они отличаются способностью к армированию и наполнению древесными отходами, стекловолокном, а также волокнами растительного происхождения.

Предварительные расчеты тепловых затрат на получение магнезиального цемента из доломита показывают, что расход условного топлива на 1 т каустического доломита составит не более 100 к. у. т., что значительно ниже по сравнению с затратами на получение цементно-го клинкера – 190–210 к. у. т.

Вместе с тем неавтоклавный пенобетон, как на основе портландцемента, так и магнезиальных вяжущих, имеет более низкие физико-механические показатели по сравнению с автоклавным ячеистым бетоном.

Основная часть. Долгое время неавтоклавные пенобетоны получали исключительно на основе портландцемента. Однако вследствие его высокой энергоемкости перспективным становится замена портландцемента на магнезиальное вяжущее, в частности на каустический доломит, который по своим основным свойствам не уступает портландцементу (см. таблицу).

Целью настоящей работы являлось получение неавтоклавного пенобетона на каустическом доломите, затворяемом раствором сульфата магния, и изучение влияния технологических факторов на его основные свойства.

При разработке состава пенобетона в качестве ближайшего аналога был взят пенобетон, в состав которого входят следующие компоненты: портландцемент, кремнеземистый компонент, вода, пенообразователь.

Сравнительная характеристика основных физико-механических свойств цементов

Наименование	Магнезиальный цемент М500	Портландцемент М500
1. Прирост прочности на сжатие образцов, % от марочной прочности в возрасте:		
3 сут	50–60	40–50
7 сут	70–80	60–70
14 сут	100	80–90
2. Сроки схватывания:		
начало, не ранее, мин	30	45
конец, не позднее, ч	8	10
3. Коэффициент водостойкости, не менее	0,8–1,1 (с добавками)	1,0

Как следует из литературных данных [2], на свойства пенобетона влияет ряд факторов: свойства вяжущего, применяемого для изготовления пенобетона, вид пенообразователя, его содержание, количество затворителя, скорость перемешивания пенобетонной смеси, время перемешивания и др.

В настоящее время каждый производитель экспериментальным путем подбирает вид пенообразователя для получения пенобетона с оптимальными свойствами. Поэтому в технической литературе можно встретить различные рекомендации по применению того или иного вида пенообразователя.

Для получения неавтоклавных пенобетонов необходимо использовать пенообразователи, позволяющие получать пену, пленки которой не разрушались бы в процессе изготовления пенобетонной массы. Кроме того, пена должна обладать достаточной устойчивостью, пенообразователь не должен оказывать вредного влияния на сроки схватывания и твердения вяжущего [3].

В качестве пенообразователей в работе использовались синтетические пенообразователи «ПБ-2000», «Унипор», «Пионер».

На основании проведенных исследований установлено, что «ПБ-2000» обладает более высокой устойчивостью при контакте с цементной массой, поэтому в дальнейших исследованиях применялся пенообразователь «ПБ-2000».

Рабочий раствор пены получали смешением концентрата пенообразователя с водой.

В качестве затворителя использовали раствор сульфата магния плотностью 1280 кг/м³, полученный при сернокислотном разложении доломитовой муки.

Пенобетон получали путем отдельного приготовления пены и цементного теста с последующим их перемешиванием. Полученную пенобетонную массу заливали в разъемные металлические формы, внутренние поверхности которых смазывались трансформаторным маслом. Лабораторные образцы выдерживались в формах в течение 24 ч, после чего проводили распалубку. Окончательное твердение изделий проходило на воздухе при температуре 18–20°C.

Зависимость свойств неавтоклавного пенобетона от содержания пенообразователя приведена на рис. 1.

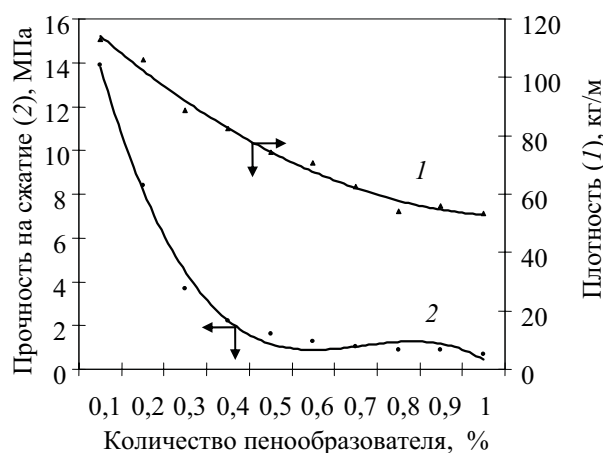


Рис. 1. Влияние количества пенообразователя на свойства пенобетона

Как видно из графика, добавление менее 0,2% концентрата пенообразователя не дает желаемых результатов по плотности, а повышенная концентрация (свыше 0,7%) также ухудшает процесс поризации, снижая одновременно его экономическую эффективность. Избыток пенообразователя замедляет процесс формирования структуры пенобетона из-за избыточного содержания в пенобетонной смеси воды, которая увеличивает расстояние между частицами твердой фазы. Это приводит к уменьшению сил сцепления и, следовательно, к снижению прочности пенобетона [4]. Поэтому оптимальным было принято введение 0,3–0,5% концентрата пенообразователя.

Влияние интенсивности перемешивания пенобетонной массы на свойства пенобетона показано на рис. 2. Для описания процесса использовали модифицированный критерий Рейнольдса (Re_m). При проведении эксперимента варьировали частотой вращения вала мешалки пропеллерного типа в диапазоне от 700 ($Re_m = 80\ 500$) до 1300 об/мин ($Re_m = 149\ 500$).

Установлено, что при интенсивности перемешивания свыше 1100 об/мин ($Re_m = 126\ 500$) пенобетонная масса быстро увеличивается

в объеме с образованием на поверхности смеси воронки. Причем получается пенобетон с порами разного диаметра, что негативно сказывается на его свойствах.

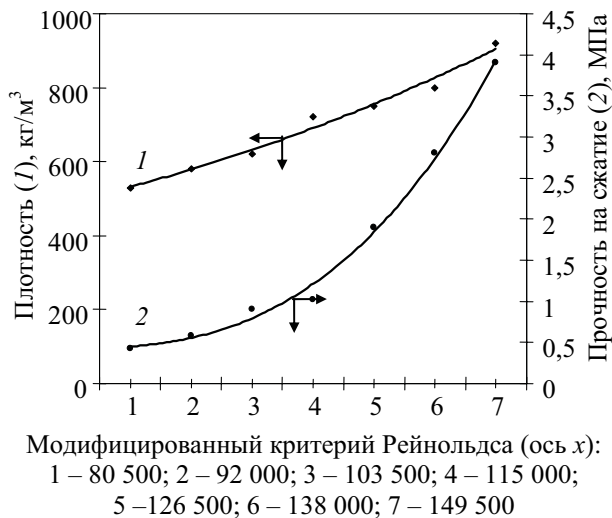


Рис. 2. Зависимость свойств пенобетона от скорости перемешивания пенобетонной массы

Оптимальным принято считать перемешивание при скорости вращения вала мешалки 800–900 об/мин ($Re_m = 92\,000\text{--}103\,500$).

Время перемешивания пенобетонной массы также оказывает существенное влияние на свойства получаемого бетона (рис. 3).

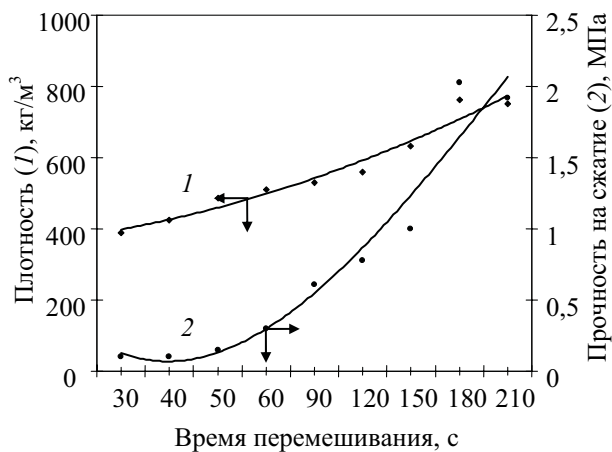


Рис. 3. Влияние времени перемешивания пенобетонной массы на свойства пенобетона

В процессе перемешивания активная поризация массы наблюдается лишь в первые 40–60 с, затем происходит постепенное прекращение роста объема массы. По-видимому, это связано с тем, что с увеличением времени перемешивания происходит разрушение крупных пор с образованием более мелких.

Твердые частицы магнезиального цемента прилипают к оболочкам пены благодаря неполному смачиванию их на поверхности раздела «вода – воздух». Воздушные пузырьки пены

превращаются в изолированные ячейки, стенки которых образованы из частиц раствора пенообразователя, цемента и затворителя. При недостаточном времени перемешивания уменьшается количество вовлеченного воздуха. Оптимальным принято перемешивание пенобетонной массы в течение 1,0–1,5 мин.

Количество затворителя (Ж/Т отношение) влияет на структуру пенобетонной массы, которая в свою очередь оказывает значительное влияние на прочность ячеистого бетона. Поэтому далее было исследовано влияние жидкотвердого отношения (Ж/Т) на свойства пенобетона (рис. 4).

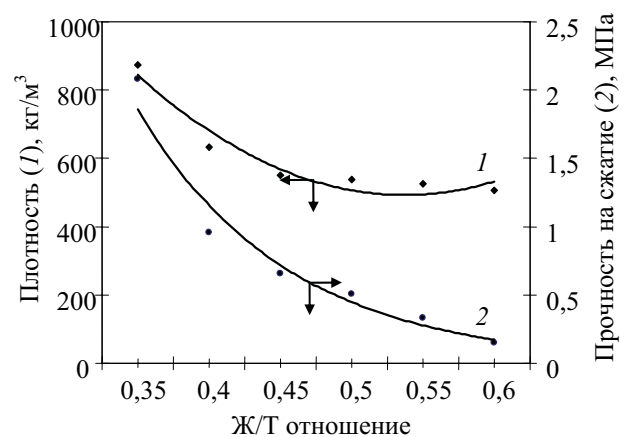


Рис. 4. Влияние Ж/Т отношения на свойства пенобетона

Было установлено, что при Ж/Т отношении меньше 0,35 происходит увеличение прочности пенобетона, однако при этом ухудшаются технологические параметры массы, в частности удобоукладываемость, а также возрастает плотность. При повышении Ж/Т отношения более 0,7 происходит расслаивание и усадка пенобетонной массы, увеличивается размер пор, и, соответственно, уменьшается толщина межпоровых перегородок, что приводит к потере прочности пенобетона. Избыточное количество воды, раздвигая частицы цемента, ослабляет связи между ними в структуре цементного камня. После твердения и постепенного расходования воды на процессы гидратации в цементном камне остаются пустоты, каналы и отдельные замкнутые поры. Образование пустот продолжается и в результате высыхания пенобетона. Этим объясняется уменьшение прочности пенобетона по мере увеличения количества затворителя.

Оптимальным Ж/Т отношением принято 0,4–0,5. При этом получен пенобетон со следующими свойствами: плотность – 500–520 кг/м³, прочность на сжатие в 7-суточном возрасте составляет 0,45–0,47 МПа, что несколько больше, чем у цементного пенобетона такой же плотности (0,38–0,40 МПа).

Также изучена кинетика набора прочности пенобетона (рис. 5).

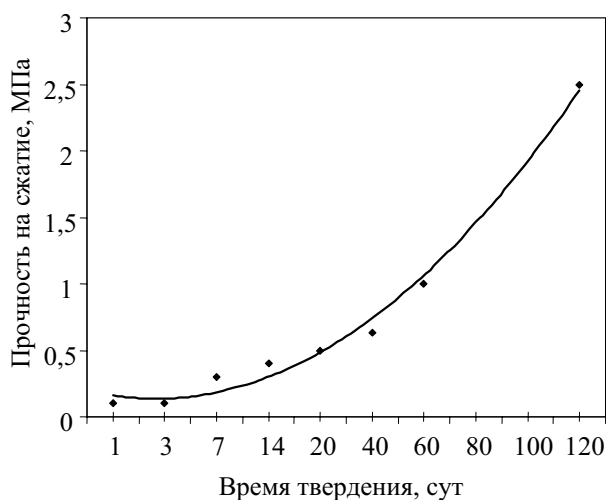


Рис. 5. Кинетика набора прочности пенобетона

Из графика видно, что пенобетон довольно медленно набирает прочность. Через 28 сут твердения прочность пенобетона составляет 60–65% от окончательной прочности (прочность пенобетона марки D500 в возрасте 28 сут – 0,70 МПа, в возрасте 180 сут – 2,5 МПа). Поэтому он требует применения ускорителей твердения.

Медленный темп набора прочности пенобетона на магниальном вяжущем, по-видимому, связан с влиянием поверхностно-активного вещества, содержащегося в пенообразователе, которое блокирует процесс гидратации и замедляет твердение.

Заключение. В результате проведенных исследований изучено влияние различных технологических факторов на процесс получения пенобетона на основе каустического доломита

и затворителя сульфата магния, вида и содержания пенообразователя, скорости вращения мешалки и длительности перемешивания пенобетонной массы, отношения затворителя и каустического доломита.

Установлено, что оптимальным для изготовления пенобетона является применение синтетического пенообразователя «ПБ-2000» с содержанием в рабочем растворе пены 0,3–0,5%. Скорость вращения мешалки – 800–900 об/мин; длительность перемешивания пенобетонной массы – 1,0–1,5 мин; отношение затворителя к каустическому доломиту – 0,4–0,5.

Поскольку неавтоклавный пенобетон довольно медленно набирает прочность, для ускорения данного процесса требуется применение ускорителей твердения, что является целью дальнейших исследований.

Образцы пенобетона, изготовленные при оптимальных условиях, имеют следующие физико-технические показатели: средняя плотность – 500 кг/м³, прочность на сжатие – 0,7–2,5 МПа.

Литература

1. Газобетон – пенобетон. Чему отдать предпочтение? // Строительный рынок. – 2006. – № 9–10. – С. 73–75.
2. Майзель, И. А. Технология теплоизоляционных материалов / И. А. Майзель, В. Г. Сандлер. – М.: Высш. шк., 1988. – 245 с.
3. Шахова, Л. Д. Роль пенообразователей в технологии пенобетона / Л. Д. Шахова // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С. 16–19.
4. Моргун, Л. В. Научные принципы агрегативной устойчивости пенобетонных смесей / Л. В. Моргун // Технологии бетонов. – 2008. – № 1. – С. 26–27.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕДИ И ПАЛЛАДИЯ В ТИТАНОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ОКИСЛЕНИЯ СО

A series of copper-palladium catalysts was prepared by impregnation of TiO_2 support with aqueous solutions of copper and palladium salts. The prepared catalysts contain 0,5 and 3,0 mas.% of palladium and copper respectively. The influence of preparation method and preliminary treatment on the palladium and copper active center formation on copper-palladium titanoxide catalysts of CO oxidation was studied by IR spectroscopy of adsorbed CO. Due to metal-support interaction the supported Pd and Cu raised reduction capacity resulting in their adsorptive properties. It was shown that supported palladium and copper formed surface alloys.

Введение. Нанесенные биметаллические оксиды, содержащие Pd и Cu, являются активными катализаторами ряда процессов глубокого и парциального окисления. Известно [1–7], что медь существенно влияет на сорбционные и каталитические свойства нанесенных палладиевых катализаторов. Так, в [1–3] было показано, что модифицирование алюмопалладиевых катализаторов медью приводит к повышению их активности в реакциях окисления. Согласно литературным данным [2–7] изменение каталитической активности биметаллических систем связано со взаимодействием Pd и Cu на поверхности носителей, что приводит к образованию новых активных центров с участием нанесенных металлов. Так, в [4] высокая активность биметаллических катализаторов в реакциях окисления CO и NO объясняется образованием активных частиц сплава Pd-Cu, поверхность которого обогащена палладием. Согласно [5] повышение активности меднопалладиевых катализаторов на основе оксидов церия и циркония связано с более высокой дисперсностью нанесенного палладия за счет предварительного модифицирования носителя медью. В результате Cu осаждается на более активных центрах Al_2O_3 , а Pd – на менее активных.

Цель настоящей работы – изучение влияния способа приготовления и условий активации на формирование палладиевых и медных активных центров в меднопалладиевых титаноксидных катализаторах с применением ИК-спектроскопии адсорбированного CO.

Методика эксперимента. В качестве носителя использовали диоксид титана, полученный осаждением гидроксида $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 25%-ным аммиаком из раствора TiOSO_4 . Полученный осадок отмывали от ионов SO_4^{2-} , сушили (110°C , 2 ч) и прокаливали (450°C , 3 ч). Диоксид титана ($S_{\text{уд}} = 70 \text{ м}^2/\text{г}$) имел структуру анатаза.

Образец Pd/TiO₂ готовили пропиткой носителя TiO_2 водным раствором, содержащим аммиакат палладия, с последующей сушкой при 110°C в течение 2 ч и прокаливанием при 450°C в течение 3 ч.

Образец Pd/Cu/TiO₂ готовили пропиткой носителя TiO_2 водным раствором нитрата меди

с последующей сушкой при 110°C в течение 2 ч и прокаливанием при 450°C в течение 3 ч, затем обрабатывали раствором аммиаката палладия и полученный образец сушили и прокаливали, как описано выше.

Образец Cu/Pd/TiO₂ готовили пропиткой носителя TiO_2 водным раствором аммиаката палладия с последующей сушкой при 110°C в течение 2 ч и прокаливанием при 450°C в течение 3 ч, затем обрабатывали раствором нитрата меди и полученный образец сушили и прокаливали, как описано выше.

Образец Cu/TiO₂ готовили пропиткой носителя TiO_2 водным раствором, содержащим нитрат меди, с последующей сушкой при 110°C в течение 2 ч и прокаливанием при 450°C в течение 3 ч.

Во всех приготовленных катализаторах содержание палладия и меди в расчете на металл было одинаково и составляло 0,5 и 3,0 мас. % соответственно.

ИК-спектры адсорбированного при комнатной температуре CO в диффузно-отраженном свете в области $1700\text{--}2300 \text{ см}^{-1}$ снимали на двухлучевом спектрофотометре Perkin-Elmer 580 В. Отражение образцов измеряли в относительных единицах R/R_{2000} , где R_{2000} – отражение свежооттенированного образца на частоте 2000 см^{-1} . Образцы перед снятием спектров тренировали следующим образом.

Окисленные образцы. Исходные образцы катализаторов вакуумировали в течение 0,5 ч при 400°C , прокаливали 1 ч при этой же температуре в O_2 ($p = 100 \text{ мм рт. ст.}$), охлаждали до комнатной температуры, откачивали O_2 в течение 0,5 ч и проводили адсорбцию CO ($p = 40 \text{ мм рт. ст.}$).

Восстановленные образцы. Исходные образцы катализаторов вакуумировали в течение 0,5 ч при 400°C , прогревали 1 ч при этой же температуре в H_2 ($p = 100 \text{ мм рт. ст.}$), откачивали H_2 в течение 0,5 ч при 400°C и проводили адсорбцию CO ($p = 40 \text{ мм рт. ст.}$).

Перед адсорбционными исследованиями CO предварительно очищали от следов кислорода и воды пропусканием через колонку, заполненную цеолитом 13X и восстановленным хромосиликатным катализатором.

Результаты и их обсуждение. Окисленные образцы. На рис. 1 приведены спектры СО, адсорбированного на образце Pd/TiO₂.

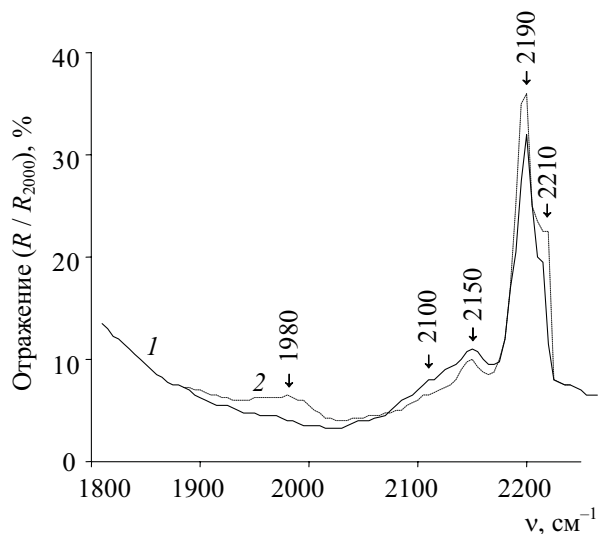


Рис. 1. ИК-спектры СО, адсорбированного на образце Pd/TiO₂ после обработки в кислороде: 1 – после напуска СО; 2 – после выдерживания в СО в течение 2 ч

Во всех спектрах присутствуют интенсивные полосы поглощения (ПП) с частотой 2190 и 2210 см⁻¹, относящиеся к СО, адсорбированному на координационно-ненасыщенных катионах Ti^{x+} носителя [8]. В спектре наблюдаются также ПП с максимумами при 2100 и 2150 см⁻¹. Отнесение ПП к 2150 см⁻¹ неоднозначно. Она может характеризовать как адсорбционные комплексы Ti³⁺ – СО [8], так и комплексы СО с ионами Pd²⁺ в мостиковой форме [9]. На основании данных, полученных при исследовании образца, восстановленного в СО, ПП 2150 см⁻¹ относится к комплексам Pd₂²⁺ – СО. Согласно литературным данным [10] ПП с максимумом 2100 см⁻¹ можно отнести к молекулам СО, координационно связанным с Pd^{σ+}.

Выдерживание окисленного Pd/TiO₂ в СО в течение 2 ч (рис. 1, кривая 2) сопровождается увеличением интенсивности ПП 2190 и 2210 см⁻¹, появлением ПП 1980 см⁻¹ и уменьшением интенсивности ПП 2100 и 2150 см⁻¹. Наблюдаемый рост интенсивности ПП 2190 и 2210 см⁻¹ указывает на увеличение степени восстановленности носителя TiO₂. Этим фактом подтверждается высказанное предположение, что активными центрами на поверхности диоксида титана являются координационно-ненасыщенные катионы Ti^{x+}. Снижение интенсивности ПП 2100 и 2150 см⁻¹ после выдерживания в атмосфере СО свидетельствует о дальнейшем восстановлении палладия вплоть до металлического, что подтверждается появлением в спектре ПП 1980 см⁻¹, которую согласно

[9, 10] можно отнести к комплексу СО с металлическим палладием в мостиковой форме.

В спектре окисленного образца Pd/Cu/TiO₂ (рис. 2), помимо ПП, характеризующих комплексы СО с координационно-ненасыщенными катионами носителя (ПП 2190 и 2210 см⁻¹), присутствует интенсивная ПП 2132 см⁻¹, а также поглощение с максимумами при 2100, 1970–1975 и 1830 см⁻¹. Согласно литературным данным [9, 11] ПП 2132 см⁻¹ соответствует молекулам СО, координированным катионами Cu⁺ в ассоциатах Cu²⁺ – О – Cu⁺ – О – Cu²⁺. Отнесение ПП в области 2090–2100 см⁻¹ может быть двояким. С одной стороны, наблюдаемая ПП может характеризовать молекулы СО, адсорбированные на кристаллитах металлической меди [11, 12]. С другой стороны, эта ПП соответствует поглощению комплексов СО – Pd^{σ+} [9] либо линейных комплексов СО с металлическим Pd [10, 13]. Поглощение с максимумами в области 1975–1980 и 1870–1875 см⁻¹ характеризует металлический палладий в мостиковой двухцентральной и трехцентральной формах соответственно [13]. Выдержка исследуемого образца в СО в течение 2 ч не приводит к каким-либо заметным изменениям в спектре.

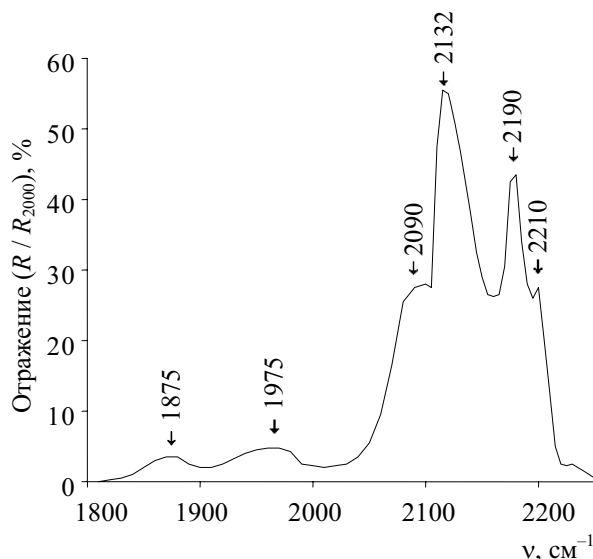


Рис. 2. ИК-спектры СО, адсорбированного на образце Pd/Cu/TiO₂ после обработки в кислороде

Качественно сходная с описанной выше картиной наблюдается в спектре СО, адсорбированного на образце Cu/Pd/TiO₂ (рис. 3, кривая 1). В спектре отмечается наличие тех же ПП, однако интенсивность ПП 2130 см⁻¹ от комплексов СО с ионами Cu⁺ заметно выше, а ПП 2090 см⁻¹ (комплексы СО – Pd^{σ+}) слабо разрешена и проявляется лишь в виде небольшого плеча. Наблюдаемые спектральные различия могут быть связаны с различной доступностью атомов палладия и меди для адсорбиро-

ванных молекул. Вероятно, в образце Cu/Pd/TiO₂ палладий в меньшей степени экранируется поверхностными атомами меди.

Выдерживание Cu/Pd/TiO₂ в СО (рис. 3, кривая 2) приводит к повышению интенсивности ПП 2090 см⁻¹ до величины, сопоставимой с интенсивностью поглощения в указанной области в спектре образца Pd/Cu/TiO₂.

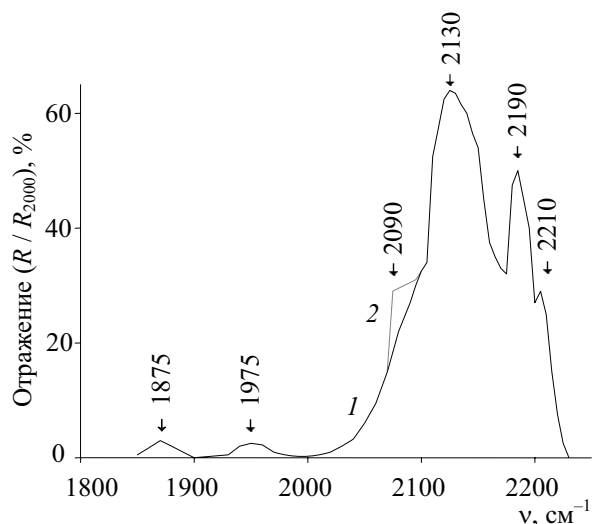


Рис. 3. ИК-спектры СО, адсорбированного на образце Cu/Pd/TiO₂ после обработки в кислороде: 1 – после напуска СО; 2 – после выдерживания в СО в течение 2 ч

Причиной наблюдаемых спектральных изменений может быть частичное экранирование нанесенного палладия атомами меди в результате последующей пропитки образца нитратом меди. Анализ спектров окисленных образцов показывает, что некоторая часть нанесенных металлов в присутствии СО способна к восстановлению, и этот процесс усиливается с увеличением выдержки образца в СО. Наблюдаемые спектральные особенности, вероятно, обусловлены взаимодействием между нанесенным металлом и титаноксидным носителем, что ведет к повышению электронной плотности на частицах палладия и меди и усиливает их способность к восстановлению. Адсорбция СО происходит на Pd^{σ+} и Pd⁰ в виде линейных и мостиковых структур, а также на Cu⁺ в ассоциатах типа Cu²⁺-O-Cu⁺-O-Cu²⁺.

Восстановленные образцы. После обработки образца Pd/TiO₂ в водороде палладий восстанавливается до металла, о чем свидетельствует характерная серая окраска катализатора. Однако в спектре восстановленного образца не наблюдается каких-либо ПП от комплексов СО с металлическим палладием. Вероятнее всего, нанесенный палладий находится в состоянии сильного взаимодействия металл – носитель (СВМН), являющегося характерным для металлов платиновой группы на титаноксидном носителе [14].

На рис. 4 представлен спектр СО, адсорбированного на восстановленном в водороде катализаторе Cu/TiO₂ (кривая 1). В нем присутствуют интенсивные ПП 2210, 2190, 2135, 2110, 2050, 2010 см⁻¹. ПП 2190 и 2210 см⁻¹ относятся к молекулам СО, адсорбированным на одно- и двухкоординационно-ненасыщенных катионах Ti^{x+} титаноксидного носителя [8]. Поглощение в области 2125–2135 см⁻¹ соответствует ионам Cu⁺ в ассоциатах Cu²⁺-O-Cu⁺-O-Cu²⁺ [9, 11]. Согласно литературным данным [9, 11, 15] ПП 2100 и 2050 см⁻¹ соответствуют комплексам СО с кристаллитами металлической меди. ПП с максимумами 2010 см⁻¹, вероятно, характеризует Cu⁰ в поверхностном сплаве [15].

Выдерживание образца Cu/TiO₂ в течение 2 ч в СО (рис. 4, кривая 2) приводит к некоторому увеличению интенсивности ПП 2135, 2050 и 2010 см⁻¹ и практически не влияет на интенсивность ПП носителя (ПП 2190 и 2210 см⁻¹).

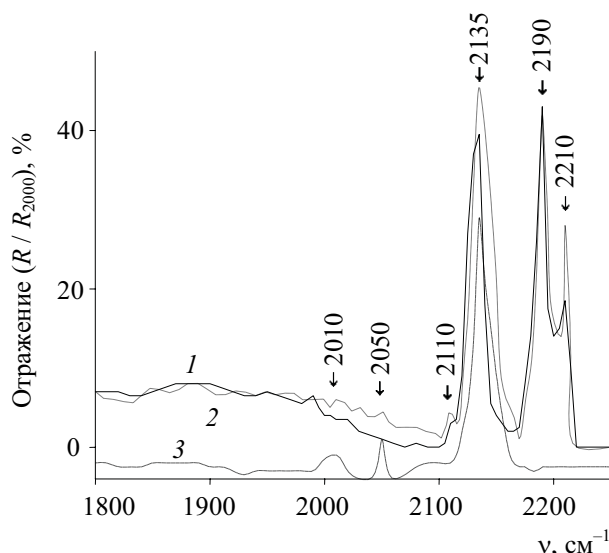


Рис. 4. ИК-спектры СО, адсорбированного на образце Cu/TiO₂ после обработки в водороде: 1 – после напуска СО; 2 – после выдерживания в СО в течение 2 ч; 3 – после вакуумирования в течение 30 мин

При вакуумировании образца Cu/TiO₂ (рис. 4, кривая 3) из его спектра полностью исчезают ПП 2190 и 2210 см⁻¹, характеризующие координационно-ненасыщенные катионы Ti^{x+}. В спектре вакуумированного образца интенсивность поглощения при 2135 см⁻¹ (комплексы Cu⁺-СО) ослабляется почти вдвое, в то время как интенсивность ПП 2110 и 2050 см⁻¹ (комплексы Cu⁰-СО) практически не изменяется. спектры СО восстановленных образцов Pd/Cu/TiO₂ (рис. 5, кривая 1) и Cu/Pd/TiO₂ (рис. 6, кривая 1) сходны между собой. В них наблюдаются ПП 2190 и 2210 см⁻¹ от комплексов СО с координационно-ненасыщенными катионами Ti^{x+}. Кроме того, в спектрах обоих образцов присутствуют

ПП 2132 и 2090 см^{-1} , а также низкочастотные ПП с максимумом 1950 см^{-1} . Единственным отличием является то, что в спектре образца Pd/Cu/TiO₂ наблюдается ПП 1830 см^{-1} , которой нет в спектре катализатора Cu/Pd/TiO₂. Обращает на себя внимание то, что восстановительная обработка приводит к снижению интенсивности ПП титаноксидного носителя (ПП 2190 и 2210 см^{-1}).

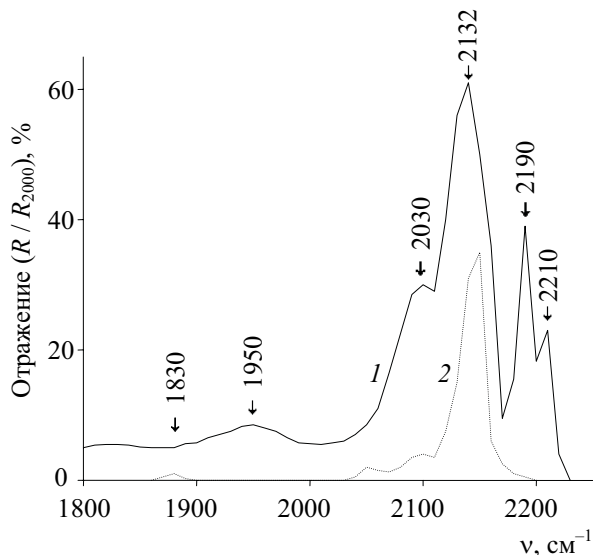


Рис. 5. ИК-спектры CO, адсорбированного на образце Pd/Cu/TiO₂ после обработки в водороде: 1 – после напуска CO; 2 – после вакуумирования в течение 30 мин

Наблюдаемое ослабление поглощения, вероятно, связано с проявлением СВМН между нанесенными палладием и TiO₂ после обработки образцов в водороде [14]. Медь в исследуемых образцах представлена ассоциатами Cu²⁺ – O – Cu⁺ – O – Cu²⁺ (ПП 2132 см^{-1}). ПП в области 2090–2095 см^{-1} относится к линейным комплексам Pd⁰ – CO [10–13]. Поглощение в области низких частот (ПП 1950 см^{-1} и 1830 см^{-1}) связано с образованием мостиковых комплексов Pd⁰ – CO. Следует отметить, что палладий в виде мостиковых комплексов с CO в окисленных образцах Pd/Cu/TiO₂ и Cu/Pd/TiO₂ проявляется при 1975 см^{-1} , в то время как в восстановленных образцах – в области 1940–1950 см^{-1} . Смещение поглощения в область низких частот по отношению к ПП CO, адсорбированного на металлическом палладии, вероятно, связано с образованием комплексов CO с атомами Pd⁰, входящими в состав медно-палладиевого сплава [15].

Несмотря на качественно сходную картину спектров обоих образцов, интенсивность наблюдаемых ПП несколько различается. Так, в спектре образца Pd/Cu/TiO₂ присутствуют более интенсивные ПП, характеризующие линейные (ПП 2090 см^{-1}) и мостиковые (ПП 1950 и 1830 см^{-1}) комплексы CO с Pd⁰, что свидетельствует о более высоком содержании палла-

диевых активных центров в различных формах по сравнению с образцом Cu/Pd/TiO₂.

Откачка образцов Pd/Cu/TiO₂ (рис. 5, кривая 2) и Cu/Pd/TiO₂ (рис. 6, кривая 2) приводит к существенным спектральным изменениям. В спектрах обоих образцов исчезают ПП, характеризующие титаноксидный носитель (ПП 2190 и 2210 см^{-1}), заметно снижается интенсивность ПП 2132 и 2095 см^{-1} (линейные комплексы CO – Pd⁰) и появляется поглощение с максимумом 2050 см^{-1} . Особенно резкое (почти в 2 раза) падение интенсивности ПП 2132 см^{-1} (комплексы CO – Cu⁺) наблюдается в спектре образца Cu/Pd/TiO₂. В вакуумированных образцах отсутствуют какие-либо мостиковые комплексы CO с металлическим палладием. Объяснение наблюдаемых спектральных изменений дано в [16], где показано, что для палладийтитаноксидных катализаторов значительную долю слабосвязанного CO составляют именно мостиковые, а не линейные формы. После откачки в спектрах обоих образцов появляется ПП 2050 см^{-1} , которая по [16] соответствует CO, адсорбированному на кристаллитах индивидуальной (не входящей в состав медно-палладиевых сплавов) меди. Содержание таких медных центров несколько выше в образце Pd/Cu/TiO₂.

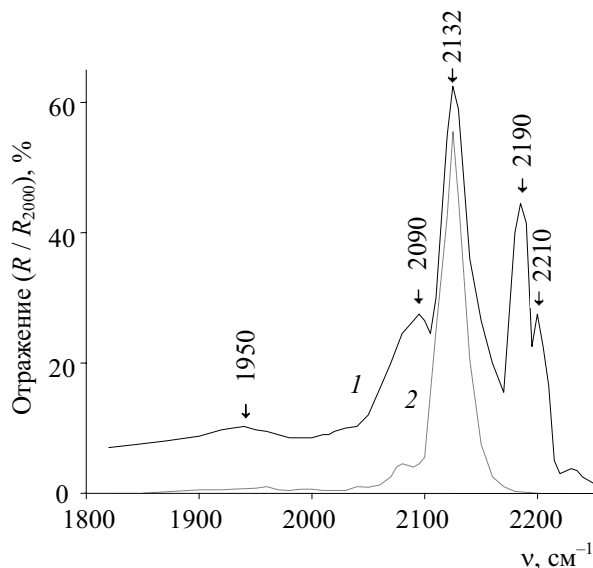


Рис. 6. ИК-спектры CO, адсорбированного на образце Cu/Pd/TiO₂ после обработки в водороде: 1 – после напуска CO; 2 – после вакуумирования в течение 30 мин

Анализ полученных данных показывает, что при восстановительной обработке происходит усиление взаимодействия не только между нанесенным металлом и носителем, но и между двумя металлами с образованием сплавов. В случае образца Cu/Pd/TiO₂ взаимодействие между нанесенной медью и палладием выше, чем в случае образца Pd/Cu/TiO₂. Восстановленные медь и палладий практически не образуют

отдельных металлических фаз, а входят в состав поверхностных медно-палладиевых сплавов. Поверхность сплавов в образце Pd/Cu/TiO₂ гораздо в большей степени обогащена палладием, чем в образце Cu/Pd/TiO₂, что должно способствовать повышению активности образца Pd/Cu/TiO₂ в реакции окисления СО.

Заключение. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО установлено, что взаимодействие металл – носитель в меднопалладиево-титаноксидных катализаторах окисления приводит к изменению адсорбционных свойств нанесенных металлов. Для них характерно преимущественное образование слабосвязанных форм адсорбированного СО, что должно способствовать повышению активности катализаторов в окислении СО. Содержание слабосвязанных форм адсорбированного СО и характер распределения атомов палладия и меди в образующихся биметаллических частицах зависят от способа получения катализаторов и их окислительно-восстановительной обработки.

Автор выражает глубокую благодарность д-ру хим. наук Боровкову В. Ю. (Институт органической химии им. Зелинского РАН) за предоставленную возможность провести спектральные измерения и оказанную помощь в интерпретации полученных результатов.

Литература

1. Синтез и свойства катализаторов (Pd + Cu)/Al₂O₃, полученных из биметаллических предшественников / Л. В. Носова [и др.] // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36. – С. 362–369.
2. CO oxidation on Cu and Pd catalysts / T. Mallat [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 1990. – Vol. 40. – P. 309–314.
3. Влияние способа приготовления нанесенных медно-палладиевых катализаторов глубокого окисления / Т. С. Петкевич [и др.] // ЖПС. – 1998. – Т. 65, № 1. – С. 115–120.
4. XPS and TPR examination of γ -alumina-supported Pd-Cu catalysts / J. Batista [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 206. – P. 113–124.
5. Effects of copper on the catalytic properties of bimetallic Pd-Cu/(Ce, Zr)O_x/Al₂O₃ and Pd-Cu/(Ce, Zr)O_x catalysts for CO and NO elimination / A. Hungria [et al.] // J. Catal. – 2002. – Vol. 206. – P. 281–294.
6. Characterization of CeO₂-supported Cu-Pd bimetallic catalysts for the oxygen-assisted water-gas shift reaction / E. B. Fox [et al.] // J. Catal. – 2008. – Vol. 260. – P. 358–370.
7. Investigation of metal state in metal-containing zeolite catalysts by differential thermal analysis and ESR method / V. K. Yatsimirsky [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. – 2000. – Vol. 62. – P. 555–560.
8. Odebrand, C. U. J. Characterization of silica-titania mixed oxides / C. U. J. Odebrand, S. L. T. Andersson // J. Catal. – 1990. – Vol. 125. – P. 541–553.
9. Давыдов, А. А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов / А. А. Давыдов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 240 с.
10. Vannice, A. M. Determination of IR extinction coefficients for linear- and bridged-bonded CO on supported palladium / A. M. Vannice, S. Y. Wang // J. Phys. Chem. – 1981. – Vol. 85. – P. 1543–1546.
11. Давыдов, А. А. Изучение состояния меди в Cu/SiO₂ по ИК-спектрам адсорбированного монооксида углерода // ЖФХ. – 1994. – Т. 68, № 11. – С. 2045–2048.
12. Choi, K. I. CO oxidation over Pd and Cu catalysts / K. I. Choi, A. M. Vannice // J. Catal. – 1991. – Vol. 127. – P. 465–487.
13. Baker, R. T. K. The interaction of palladium with alumina and titanium oxide supports / R. T. K. Baker, G. B. McVicker // J. Catal. – 1984. – Vol. 89. – P. 422–433.
14. Haller, G. L. Metal-support interaction group VIII metals and reducible oxides / G. L. Haller, D. E. Resasco // Advances in Catalysis. – 1989. – Vol. 36. – P. 173–235.
15. Изучение методом ИК-спектроскопии состояний Cu и Pt в алюмомедноплатиновых катализаторах дегидрирования пропана, подвергнутых различной окислительно-восстановительной обработке / Н. А. Соколова [и др.] // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36, № 3. – С. 473–479.
16. Влияние модифицирования диоксида титана ниобием на состояние нанесенного палладия и его активность в окислении СО / Н. А. Коваленко [и др.] // ЖПС. – 1999. – Т. 66, № 1. – С. 435–439.

Л. Н. Москальчук, зав. лаб.; А. А. Бакалай, науч. сотрудник; В. С. Лабко, мл. науч. сотрудник;
Э. И. Поволанский, мл. науч. сотрудник (ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗАПАСОВ ТРЕПЕЛА БЕЛАРУСИ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ РАДИОНУКЛИДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

The kinetics and the equilibrium of Cs-137 and Sr-85 sorption process at natural material tripoli are studied. It is shown that sorption educing of Cs-137 and Sr-85 on tripoli from water solutions realized in two stages differing in the speeds of sorption. The influence of sorption parameters (period of sorption, pH, content of salt and chemical composition of solutions) on the radionuclide extraction efficiency by tripoli from solutions at static conditions is determined. The coefficient of distribution and the capacity of tripoli are determined. The availability of tripoli developing for purification of low-level radioactive effluent (content of salt no more than 4 g/l and content of organic substance no more than 0,2 g/l) is presented.

Введение. Согласно литературным данным [1–4] при эксплуатации АЭС образуются значительные объемы жидких радиоактивных отходов (ЖРО) разного радиохимического состава. Концепция о дифференцированном сборе ЖРО в зависимости от химического состава и уровня радиоактивности открывает широкие возможности внедрения сорбционных процессов для непосредственной очистки отходов сразу после их сбора. Сорбционная очистка ЖРО значительно облегчит дальнейшее обращение с водно-солевыми растворами после извлечения из них радионуклидов и предотвратит дальнейшее накопление концентрированных жидких радиоактивных отходов (КЖРО), образующихся при выпаривании начальных ЖРО, исключит необходимость дальнейшего расширения и обслуживания временных хранилищ КЖРО, устранил в будущем использование трудоемкой и дорогостоящей технологии переработки и отверждения КЖРО [5].

Применение природных неорганических материалов, обладающих сорбционными свойствами, привлекательно тем, что они в отличие от дорогостоящих синтетических сорбентов широко распространены, доступны и относительно дешевы благодаря наличию крупных освоенных или перспективных месторождений.

Основные преимущества природных сорбентов в виде тонкодисперсных порошков по сравнению с гранулированными сорбентами состоят в том, что их применение повысит производительность процесса очистки ЖРО за счет большей скорости сорбции, увеличит эффективность извлечения радионуклидов из жидких отходов, снизит затраты на подготовку сорбентов, которым не требуется гранулирование.

Использование природных материалов в виде тонкодисперсных порошков основывается на принципе разработки и применения специальных микропористых мембранных фильтров, предназначенных для отделения подобных взвесей от водно-солевых растворов.

В рамках данной работы изучены сорбционные свойства природного карбонатсодержа-

щего минерала трепела (далее трепел) месторождения «Стальное» Хотимского района Могилевской области Республики Беларусь.

Исследовано влияние основных параметров процесса сорбции на эффективность очистки низкоактивных водно-солевых растворов от радионуклидов Cs-137 и Sr-85 тонкодисперсным трепелом.

Сходство указанного материала по структурообразующим группам и элементарному составу обеспечит совместимость выбранного природного сорбента трепела для его кондиционирования после очистки ЖРО со шлакощелочной вяжущей системой и позволит получить водоустойчивую минералоподобную матрицу (геоцементный камень) для надежной изоляции радионуклидов от окружающей среды [6].

Методика эксперимента и методы исследования. В качестве объекта исследования использованы образцы карбонатсодержащего трепела (месторождение «Стальное», скважина № 786).

Сорбционные свойства трепела изучали методом радиоактивных индикаторов с использованием модельных растворов. Химический состав этих растворов по основным компонентам близок составу отдельных групп ЖРО (например дезактивационным и обмывочным водам, фильтрам хранилищ жидких отходов), образующихся при работе АЭС. Применяли модельные растворы с суммарным солесодержанием 1,0 г/л, 2,5 г/л и 4,0 г/л. Основные компоненты этих растворов – NaNO_3 (0,5–3,0 г/л), щавелевая кислота, трилон Б, синтетическое моющее средство (по 0,1 г/л, 0,4 г/л и 0,05–0,50 г/л каждого соответственно).

В работе использовали растворы радионуклидов Cs-137 (CsCl ($1 \cdot 10^{-6}$ моль/л) + Cs-137) и Sr-85 (SrCl_2 ($2 \cdot 10^{-7}$ моль/л) + Sr-85). В жидкой фазе для приготовления растворов применяли дистиллированную воду. Активность растворов по цезию и стронцию составляла соответственно $(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^5$ Бк/л и $(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^5$ Бк/л. Сорбцию радионуклидов

Cs-137 и Sr-85 на образцах трепела изучали в статических условиях методом «ограниченного объема». Эксперименты проводили при температуре $(18 \pm 1)^\circ\text{C}$ и соотношении твердое тело : жидкость, равном 1 : 50.

Подготовка трепела включала его измельчение и отбор фракции меньше 0,1 мм. При изучении сорбции навеску образца трепела массой 0,2 г смешивали с 10 мл раствора, содержащего радионуклид, и периодически перемешивали. После заданной продолжительности контакта сорбента с раствором жидкую фазу отделяли от трепела центрифугированием (6000 об/мин) с последующей фильтрацией раствора через фильтр «синяя лента». Повторность опыта двукратная.

Контроль процесса сорбции осуществляли радиометрическим методом по изменению активности Cs-137 и Sr-85 в жидкой фазе до и после сорбции. Содержание Cs-137 и Sr-85 в жидкой фазе определяли методом сцинтилляционной гамма-спектрометрии с использованием NaI(Tl) – детектора размером 63×63 мм, многоканального анализатора импульсов и компьютерной обработкой спектрометрической информации.

Для определения механизма сорбции изучаемых радионуклидов на трепеле проведен эксперимент по их десорбции различными реагентами: дистиллированной водой (десорбируются радионуклиды, сорбированные за счет физической адсорбции), 0,5 моль/л KCl и 0,5 моль/л CaCl₂ (извлекаются те формы, которые сорбируются по механизму ионного обмена), 0,1 моль/л HCl (взаимодействующие с трепелом по механизму поверхностного комплексообразования с гидроксильными группами).

Для оценки влияния основных параметров процесса сорбции на эффективность очистки низкоактивных водно-солевых растворов от радионуклидов получены зависимости сорбции радионуклидов трепелом от времени, pH, солевого содержания и химического состава растворов.

Свободную удельную поверхность и минералогический состав трепела определяли методом БЭТ и методом рентгенофазового анализа (РФА).

Критерием эффективности сорбционного извлечения радионуклидов служили следующие параметры: S – степень сорбции, %, и K_d – коэффициент распределения, $\text{см}^3/\text{г}$.

Степень сорбции и коэффициент распределения рассчитывали по формулам

$$S = \frac{A_0 - A_p}{A_p} 100\%; \quad (1)$$

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} B, \quad (2)$$

где A_0 , A_p – исходная и равновесная активности, Бк/л; B (V / m) – соотношение жидкой и твердой фаз, $\text{см}^3/\text{г}$.

Статическую емкость сорбента оценивали из изотерм сорбции радионуклида при достижении состояния, близкого к насыщению.

Результаты и их обсуждение. Трепел – многокомпонентный материал, в состав которого в основном входит кальцит, опалкритобалит, монтмориллонит и цеолиты (клиноптилолит, гейландит).

Удельная поверхность трепела, определенная по тепловой десорбции азота, составляет $(62,8 \pm 2,2) \text{ м}^2/\text{г}$.

Согласно данным рентгенофазового анализа, содержание монтмориллонита и цеолитов в трепеле составляет соответственно $(13,2 \pm 1,5) \text{ мас. \%}$ и $(15,1 \pm 2,1) \text{ мас. \%}$.

Исследование кинетики сорбции (рис. 1, 2) показало, что процесс сорбционного выделения Cs-137 и Sr-85 на трепеле из водных растворов протекает в две стадии, различающихся скоростями сорбции, а сорбционное равновесие радионуклидов в системе трепел – раствор наступает примерно через сутки и двое.

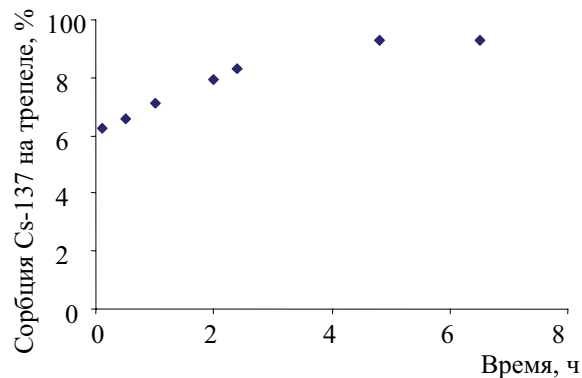


Рис. 1. Кинетика сорбции Cs-137 на трепеле из водных растворов

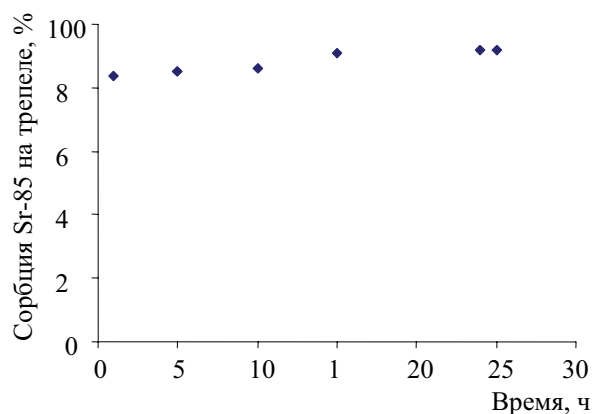


Рис. 2. Кинетика сорбции Sr-85 на трепеле из водных растворов

Первая быстрая стадия связана, по-видимому, с сорбцией Cs-137 и Sr-85 на поверхности мелкодисперсных частиц трепела. На этой стадии на трепеле в течение часа из водного раствора сорбируется $(62,4 \pm 1,2) \%$ Cs-137 и $(83,5 \pm 1,7) \%$ Sr-85.

Вторая стадия характеризуется медленной скоростью сорбции Cs-137 и Sr-85 на образце трепела. Сорбция радионуклидов Cs-137 и Sr-85 на этой стадии достигает соответственно $(92,1 \pm 1,1)\%$ и $(93,1 \pm 1,0)\%$.

Доля водорастворимых, обменных и фиксированных форм радионуклидов в системе трепел – раствор составляет для Cs-137 – 6,9; 74,0 и 19,1%, а для Sr-85 – 7,9; 76,5 и 15,6%.

Основным механизмом сорбции радионуклидов Cs-137 и Sr-85 на трепеле является катионный обмен, о чем говорит соотношение их обменных и фиксированных форм.

В работе [7] показано, что между водорастворимыми и обменно-сорбированными формами радионуклида в почвах устанавливается соотношение, определяемое уравнением ионообменного равновесия. Время установления ионообменного равновесия измеряется часами и сутками в отличие от времени обмена обменно-сорбированных и фиксированных форм.

Поэтому опыты были разделены на краткосрочные – при контакте растворов Cs-137 и Sr-85 и трепела от нескольких часов до двух суток – и долговременные – с взаимодействием фаз в течение месяцев, что близко к равновесным состояниям.

Исследование сорбции (десорбции) Cs-137 и Sr-85 на трепеле с течением времени позволило установить, что продолжительность второй стадии сорбции радионуклидов на трепеле составляет около 60 сут.

При этом степень сорбции (S) Cs-137 и Sr-85 на трепеле достигает соответственно 99,4 и 99,6%, а коэффициент межфазного распределения (K_d) составляет $8,3 \cdot 10^3$ и $1,2 \cdot 10^4$ см³/г. Доля фиксированных форм Cs-137 и Sr-85 на трепеле равна 31,5 и 39,6%.

Результаты сравнения экспериментальных и расчетных зависимостей доли подвижных форм (водорастворимая + обменно-сорбированная) радионуклидов в системе трепел – раствор от времени показывают, что диффузионная модель фиксации радионуклидов [8] достаточно хорошо описывает кинетику их фиксации в диапазоне времен от нескольких десятков часов до 60 сут.

Экспериментальные значения и прямые регрессии, полученные методом наименьших квадратов, приведены на рис. 3, 4.

Расчитанные с помощью экспериментальных данных диффузионные параметры фиксации Cs-137 и Sr-85 трепелом составляют соответственно $0,20$ сут^{0,5} и $0,47$ сут^{0,5}.

Из анализа представленных данных следует, что pH влияет на эффективность сорбции Cs-137 трепелом, которая возрастает при изменении значения pH от 2,0 до 5,0 (рис. 5).

Как видно на рис. 5, цезий селективно сорбируется трепелом в интервале pH от 5,0 до 11,0. Для сорбционного извлечения Sr-85 тре-

пелом значение pH раствора также играет существенную роль (рис. 6).

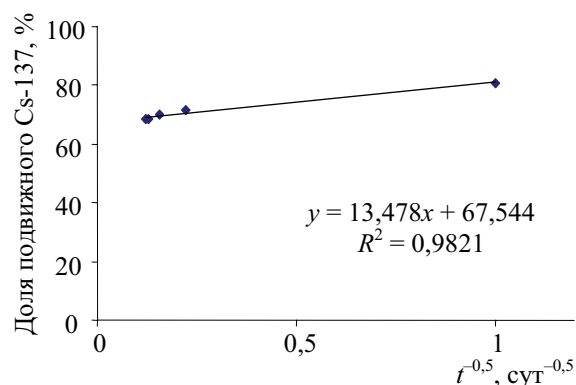


Рис. 3. Зависимость доли подвижного Cs-137 в системе трепел – раствор от $t^{-0,5}$

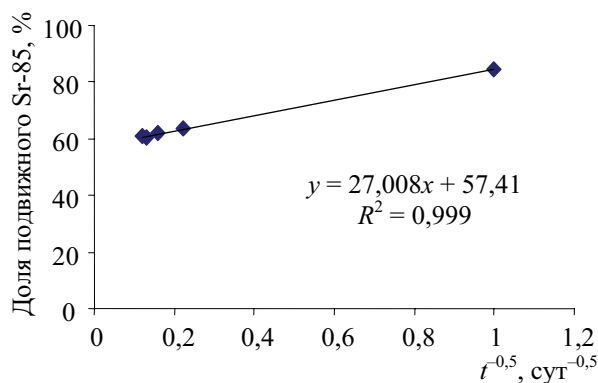


Рис. 4. Зависимость доли подвижного Sr-85 в системе трепел – раствор от $t^{-0,5}$

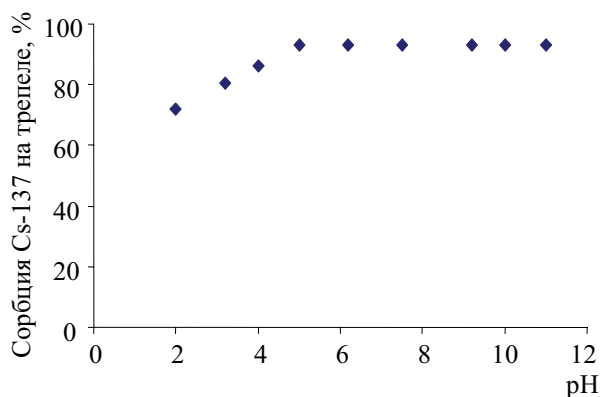


Рис. 5. Зависимость доли сорбированного Cs-137 на трепеле от pH раствора

Так, возрастает эффективность сорбции Sr-85 в сильнощелочной среде (pH 10,0–11,5). Основной «скачок» сорбции для Sr-85 находится в пределах pH растворов от 7,0 до 11,5.

Степень очистки жидких радиоактивных растворов трепелом зависит от содержания солей в этих растворах. Было установлено, что при содержании солей (в основном NaNO₃) в растворе до 1 г/л степень извлечения практически не изменяется. Дальнейшее увеличение концентрации солей до 4 г/л приводит

к снижению степени извлечения радионуклидов Cs-137 и Sr-85 на 10–20%.

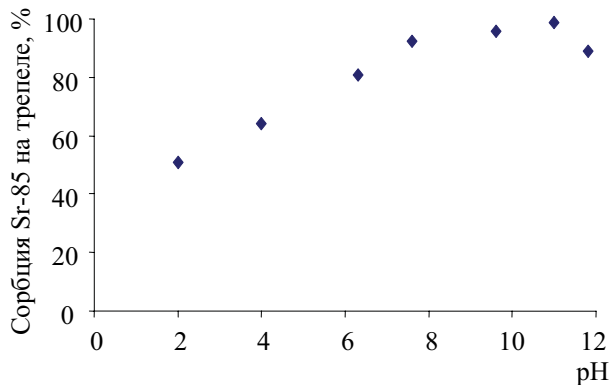


Рис. 6. Зависимость доли сорбированного Sr-85 на трепеле от pH раствора

Присутствие поверхностно-активных веществ в растворе до 0,2 г/л практически не влияет на сорбцию Cs-137 и Sr-85 трепелом.

Рассчитанные из аппроксимации линейного уравнения Лэнгмюра значения максимальной обменной емкости для Cs^+ составили $(0,21 \pm 0,02)$ мэкв/г и для Sr^{2+} – $(0,78 \pm 0,05)$ мэкв/г.

Заключение. При исследовании кинетики сорбции было установлено, что лимитирующей стадией, определяющей скорость установления сорбционного квазиравновесия в системе трепел – раствор, является диффузия радионуклидов Cs-137 и Sr-85 в микропоры сорбента.

Сорбция Cs-137 и Sr-85 на трепеле является двухстадийным процессом: быстрая стадия обусловлена сорбцией на внешней поверхности сорбента, а медленная – диффузией в микропоры.

Установлено, что основным механизмом сорбции радионуклидов Cs-137 и Sr-85 на трепеле является катионный обмен.

Исследование зависимости сорбции Cs-137 от pH раствора показало, что цезий селективно сорбируется трепелом в интервале pH от 5,0 до 11,0.

Обнаружено, что фиксация радионуклидов Cs-137 и Sr-85 на трепеле с течением времени увеличивается и достигает максимального значения примерно через 60 сут.

Анализ экспериментальных данных, полученных в работе, позволяет предположить, что сорбенты на основе трепела будут комплексными и обеспечат одновременную очистку ЖРО от Cs-137 и Sr-85.

Учитывая имеющиеся в республике большие промышленные ресурсы трепела (78,1 млн. т), хорошие физико-химические, кинетические и емкостные характеристики, данный природный минерал можно рассматривать как весьма перспективный в решении проблем обращения с ЖРО.

Литература

1. Епимахов, В. Н. Переработка жидких радиоактивных отходов ЯЭУ на мобильных автономных очистных установках / В. Н. Епимахов, Л. Н. Москвин // Атомная энергия. – 2005. – Т. 99, вып. 4. – С. 283–289.
2. Василенко, В. А. Обращение с радиоактивными отходами в России и странах с развитой атомной энергетикой: сборник / В. А. Василенко; под общ. ред. В. А. Василенко. – СПб.: ООО «НИЦ Моринтех», 2005. – 304 с.
3. Кузнецов, Ю. В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Ю. В. Кузнецов. – М.: Атомиздат, 1974. – 360 с.
4. Иваненко, В. И. Сорбционная технология дезактивации жидких радиоактивных отходов с повышенным солесодержанием и перспективы ее использования для реабилитации загрязненных территорий / В. И. Иваненко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 14, № 2. – С. 133–139.
5. Исследование сорбционных свойств природных неорганических материалов: извлечение Cs-137 и Sr-90 мелкодисперсными сорбентами в статических условиях / Н. Г. Богданович [и др.] // Радиохимия. – 2008. – Т. 50, № 4. – С. 345–350.
6. Коновалов, Э. Е. Геоцементный камень – устойчивый матричный материал для иммобилизации радиоактивных отходов / Э. Е. Коновалов [и др.] // Радиохимия. – 2006. – Т. 48, № 1. – С. 74–77.
7. Бондаренко, Г. Н. Кинетика трансформации форм нахождения стронция-90 и цезия-137 в почвах / Г. Н. Бондаренко, Л. В. Кононенко // Минералогический журнал. – Т. 18, № 3. – С. 48–57.
8. Булгаков, А. А. Диффузионная модель фиксации радионуклидов почвами. Сравнение с экспериментальными данными и другими моделями / А. А. Булгаков, А. В. Кононцев // Геохимия. – 2001. – № 2. – С. 218–222.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПЛЮМБАТА БАРИЯ

The influence of heterovalent substitution of barium and lead as well as isovalent substitution of barium by calcium in the BaPbO₃ structure on its electrical resistivity and thermo-EMF values had been studied. It was shown, that donor substitution of barium or acceptor one of lead resulted in decreasing of thermo-EMF values of BaPbO₃ – based ceramics and consequently in increasing of its power factor and thermoelectric efficiency. The obtained results can be used for development of thermoelectric oxides with improved properties.

Введение. Частичное замещение катионов в структуре перовскитного метаплюмбата бария BaPbO₃ приводит к образованию функциональных материалов различного назначения. Так, фазы BaPb_{1-x}Bi_xO₃ являются сверхпроводниками ($T_C \approx 13$ К для $x = 0,2-0,3$ [1]), керамика состава Ba_{1-x}Sr_xPb_{1+y}O_{3-δ} демонстрирует позисторный эффект вблизи 973 К [2], 750 К [3], а твердые растворы Ba_{1-x}Sr_xPbO₃, характеризующиеся высокими значениями термоэлектрической добротности ($Z \approx (1,5-2,0) \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ для $x = 0,4; 0,6$ [4]), представляют интерес в качестве высокотемпературных оксидных термоэлектриков. Предпринятая в работе [5] попытка повышения фактора мощности твердого раствора Sr_{0,6}Ba_{0,4}PbO₃ путем его электронно-дырочного допирования по А-подрешетке (позиции бария) успехом не увенчалась.

Теплота, выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий и транспорта, может выступать в качестве источника энергии, альтернативного ископаемому топливу. Прямое преобразование этой теплоты в электрическую энергию осуществляется в термоэлектродвигателях, эффективность которых зависит от термоэлектрической добротности входящих в их состав материалов (Z):

$$Z = \frac{S^2}{\rho k} = \frac{P}{k}, \quad (1)$$

где S – коэффициент термо-ЭДС; ρ – электропроводность; k – теплопроводность; P – фактор мощности материала. Как видно, высокими значениями Z характеризуются материалы, имеющие одновременно высокие значения коэффициента термо-ЭДС и низкие значения электропроводности и теплопроводности.

Для высокотемпературной термоэлектродвигательной на воздухе интерес представляют оксиды ввиду их термической и химической устойчивости. Материалы на основе плюмбата бария являются одними из немногих представителей оксидных термоэлектриков n -типа [6], поэтому разработка способов повышения их термоэлектрической добротности представляет значительный научный и практический интерес.

В данной работе исследовано влияние гетероэлектронного замещения катионов бария и

свинца, а также изовалентного замещения бария кальцием на термоэлектрические свойства BaPbO₃. Для уменьшения влияния «размерного фактора» замещающие ионы выбирали таким образом, чтобы их размеры незначительно отличались от размеров замещаемых ионов [7].

Методика эксперимента. Образцы состава BaPbO₃, Ba_{0,9}Ca_{0,1}PbO₃, Ba_{0,95}Ca_{0,05}Pb_{1,2}O_{3+δ}, Ba_{0,99}Me'_{0,01}Pb_{0,99}Me''_{0,01}O_{3+δ} (Me' = K, La; Me'' = Sc, Sb) получали керамическим методом из BaCO₃ (ч.), SrCO₃ (ч.), CaCO₃ (ч.), PbO (ч.), KNO₃ (х.ч.), La(NO₃)₃·6H₂O (ос.ч.), Sb₂O₃ (х.ч.) и Sc₂O₃ (х.ч.) на воздухе при $T = 1073$ К в течение 30–50 ч. Для измерения электросопротивления и термо-ЭДС из полученных порошков прессовали бруски размером 5×5×30 мм и таблетки высотой 2–3 мм и диаметром 9 мм, которые затем спекали на воздухе в течение 5 ч при 1123 К [3].

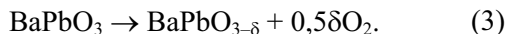
Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α – излучение, Ni – фильтр) при комнатной температуре. Электросопротивление (ρ) керамики измеряли 4-контактным методом на постоянном токе на воздухе при $T = 300-1100$ К в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения 3–5 К·мин⁻¹. Коэффициент термо-ЭДС (S) образцов определяли относительно Ag в интервале температур 300–1000 К на воздухе в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения 3–5 К·мин⁻¹. Градиент температур между горячим и холодным концами образца в ходе измерений поддерживали на уровне 20–25 К. Перед измерениями электрофизических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды вжиганием серебряной пасты при 1073 К в течение 15 мин. Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевые термодпары. Значение фактора мощности керамики рассчитывали по формуле

$$P = \frac{S^2}{\rho}. \quad (2)$$

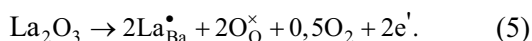
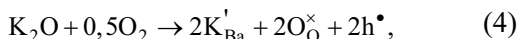
Результаты и их обсуждение. После заключительной стадии отжига при 1123 К все полученные образцы были однофазными (в пределах погрешности РФА) и имели перовскитную структуру с параметром перовскитной

ячейки $a_p = 0,426-0,428$ нм, что хорошо согласуется с литературными данными [2–4].

Все синтезированные образцы характеризовались металлическим типом проводимости ($\frac{\partial \rho}{\partial T} > 0$) (см. рисунок, *а*), а их термо-ЭДС во всем исследованном интервале температур была отрицательной (см. рисунок, *б*), из чего следует, что основными носителями заряда в них являются электроны. Аномалия (максимум в области температур 700–800 К) на зависимостях $\rho = f(T)$, наиболее ярко выраженная для фаз BaPbO_3 , $\text{BaPb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{Pb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_3$, аналогична наблюдавшейся нами ранее для производных BaPbO_3 [3] и вызвана, очевидно, образованием запорных (барьерных) слоев на поверхности зерен керамики в результате ее восстановления по реакции (3):

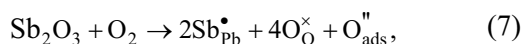
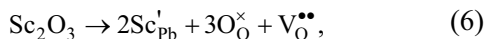


Как видно на рисунке (*б*), величина термо-ЭДС керамики уменьшается при акцепторном замещении катионов бария ($\text{K}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+}$) и донорном замещении катионов свинца ($\text{Sb}^{5+} \rightarrow \text{Pb}^{4+}$), а при донорном замещении катионов бария ($\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$) и акцепторном замещении катионов свинца ($\text{Sc}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{4+}$), наоборот, возрастает. Влияние легирования по *A*-подрешетке на величину термо-ЭДС BaPbO_3 хорошо согласуется с квазихимическими уравнениями, описывающими процесс растворения соответствующих оксидов (K_2O , La_2O_3) в решетке BaPbO_3 :



Действительно, в соответствии с уравнениями (4, 5), термо-ЭДС керамики должна возрастать при увеличении концентрации основных носителей заряда (электронов) и уменьшаться с ростом концентрации неосновных носителей заряда («дырок»).

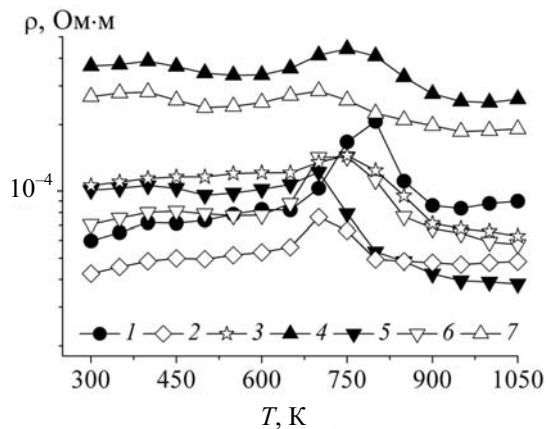
Легирование BaPbO_3 по *B*-подрешетке приводит к обратному эффекту, что обусловлено либо связыванием дополнительных носителей заряда поверхностными ловушками:



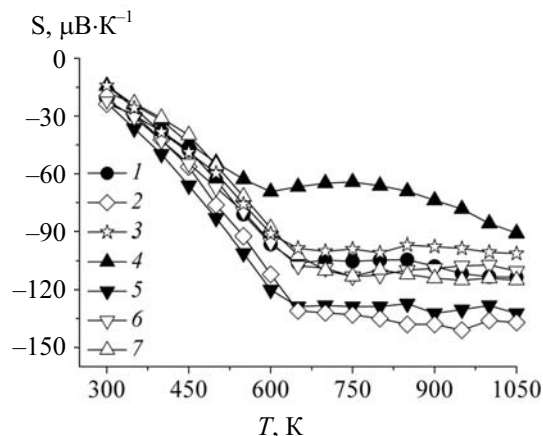
в качестве которых могут выступать, например, кислородные вакансии (6) или хемосорбированные поверхностью керамики атомы кислорода (7), либо иными причинами.

Совместное донорно-акцепторное легирование BaPbO_3 по *A*- и *B*-подрешеткам не приводит к заметному изменению свойств базового оксида (BaPbO_3) и вследствие этого не может

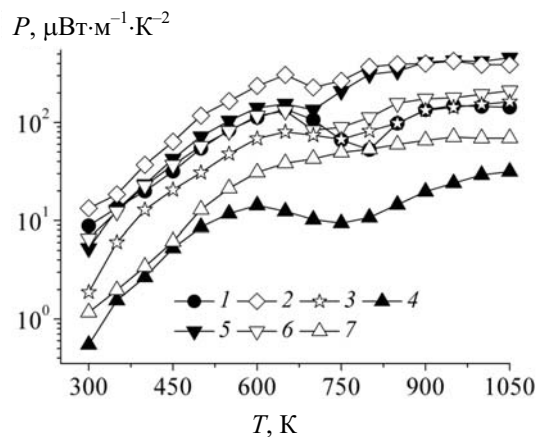
рассматриваться как эффективный способ изменения его свойств. Отметим, что аналогичные выводы были сделаны нами ранее при исследовании слоистых феррокупратов иттрия – бария [8], лантана – бария [9].



а



б



в

Рисунок. Температурные зависимости электросопротивления (ρ) (*а*), коэффициента термо-ЭДС (S) (*б*) и фактора мощности (P) (*в*) керамики состава: BaPbO_3 (1), $\text{Ba}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{PbO}_3$ (2), $\text{Ba}_{0,99}\text{La}_{0,01}\text{PbO}_3$ (3), $\text{BaPb}_{0,99}\text{Sc}_{0,01}\text{O}_3$ (4), $\text{BaPb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_3$ (5), $\text{Ba}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{Pb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_3$ (6), $\text{Ba}_{0,99}\text{La}_{0,01}\text{Pb}_{0,99}\text{Sc}_{0,01}\text{O}_3$ (7)

Значения электросопротивления и термо-ЭДС твердых растворов $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{PbO}_3$, $\text{Ba}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3+\delta}$ близки к величинам ρ и S для незамещенного пьомбата бария (BaPbO_3), что обусловлено как изовалентным характером замещения ($\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$), так и малыми значениями степени замещения бария кальцием, не сказывающимися на размере элементарной ячейки образцов и, как следствие, на степени перекрывания $\text{Pb}6s$ - и несвязывающих $\text{O}2p$ -орбиталей, формирующих транспортные свойства BaPbO_3 [10].

Значения фактора мощности (P) керамики (зависящие, главным образом, от величины ее термо-ЭДС) возрастают с ростом температуры при $T < 670$ К и слабо изменяются при $T > 670$ К (см. рисунок, в). Максимальными значениями P характеризуется керамика состава $\text{Ba}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{PbO}_3$ и $\text{BaPb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_3$: $P = 400\text{--}450 \text{ мВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ при $T = 900\text{--}1050$ К. Эти значения достаточно велики для оксидной керамики и выше, например, максимальных значений фактора мощности твердого раствора $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{PbO}_3$: $P_{\text{max}} = 310 \text{ мВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ при 773 К. Таким образом, улучшения термоэлектрических свойств BaPbO_3 можно ожидать при акцепторном легировании его по A -подрешетке и донорном легировании по B -подрешетке.

Для расчета термоэлектрической добротности (Z) материалов, помимо электросопротивления и термо-ЭДС, необходимо знать величину теплопроводности (κ) материала.

Для оценки термоэлектрической добротности синтезированной керамики нами были использованы значения κ , определенные авторами [4] для BaPbO_3 : $\kappa \approx 5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ вблизи 673 К (значения κ легированных образцов должны быть значительно ниже за счет увеличения интенсивности рассеяния фононов на инородных атомах).

Максимальным значением параметра Z при 673 К из изученных нами образцов характеризуется керамика состава $\text{Ba}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{PbO}_3$, для которой $Z_{673} > 5 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$.

По предварительной оценке, величина Z керамики состава $\text{Ba}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{PbO}_3$ и $\text{BaPb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_3$ при увеличении температуры возрастает и вблизи 1050 К должна составлять порядка $1 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, что является достаточно высоким значением для оксидной керамики.

Заключение. В работе изучено влияние гетеровалентного замещения катионов бария и свинца, а также изовалентного замещения ба-

рия кальцием на термоэлектрические свойства (электросопротивление и термо-ЭДС) BaPbO_3 . Показано, что донорное замещение катионов свинца или акцепторное замещение катионов бария в структуре BaPbO_3 приводит к значительному уменьшению ее термо-ЭДС, вследствие чего значения фактора мощности и термоэлектрической добротности керамики могут быть существенно увеличены.

Литература

1. Sleight, A. W. High-temperature superconductivity in the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ systems / A. W. Sleight, J. L. Gilson, P. E. Bierstadt // Solid State Commun. – 1975. – Vol. 17, № 1. – P. 27–28.
2. Positive Temperature Coefficient of Resistivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3-\delta}$ Ceramics / H. Nagamoto [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. – 1993. – Vol. 76, № 8. – P. 2053–2058.
3. Клындюк, А. И. Аномальные свойства твердых растворов на основе BaPbO_3 при высоких температурах / А. И. Клындюк, Г. С. Петров, Л. А. Башкиров // Неорган. матер. – 2001. – Т. 37, № 4. – С. 482–488.
4. Yasukawa, M. High-temperature thermoelectric properties of the oxide material: $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$ ($x = 0,0\text{--}0,6$) / M. Yasukawa, N. Murayama // J. Mat. Sci. Lett. – 1997. – Vol. 16, № 21. – P. 1731–1735.
5. Yasukawa, M. Thermoelectric properties of A-site doped perovskites ($\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}$) $_{1-x}\text{M}_x\text{PbO}_3$ ($M = \text{La, K}$) / M. Yasukawa, S. Itoh, T. Kono // J. of Alloys and Comp. – 2005. – Vol. 390. – P. 250–254.
6. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Trivandrum, India, 2002. – 255 p.
7. Shannon, R. D. Revised Values of Effective Ionic Radii / R. D. Shannon, C. T. Prewitt // Acta Crystallogr.: Sect. B. – 1969. – Vol. 25, Pt. 5. – P. 946–960.
8. Клындюк, А. И. Гетеровалентное замещение катионов в слоистом $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // Неорган. матер. – 2007. – Т. 43, № 8. – С. 969–975.
9. Чижова, Е. А. Влияние гетеровалентного замещения меди и железа на свойства $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ / Е. А. Чижова, А. И. Клындюк // Вест. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. – 2008. – № 2. – С. 5–8.
10. Kodenkandath, T. Structure and properties of substituted BaPbO_3 and Ba_2PbO_4 compounds / T. Kodenkandath // Mat. Chem. and Phys. – 2000. – Vol. 62. – P. 23–28.

К. Б. Подболотов, аспирант; Е. М. Дятлова, доцент

ВЛИЯНИЕ ВИДА КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА И НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Al – SiO₂ – C

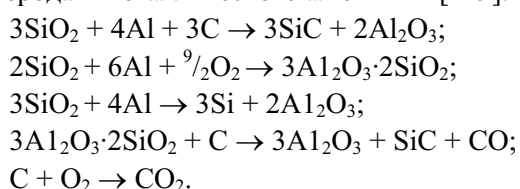
In this article researches of influence of a kind and dispersion silica contained a component, and also additives bentonite, kaolin and technical alumina on process of self-propagating high-temperature synthesis of ceramic refractory materials in system Al – SiO₂ – C are resulted. As a findings of investigation possibility of a speed control of combustion, by structure and properties of products of self-propagating high-temperature synthesis in system Al – SiO₂ – C by change of the sizes of particles silica contained a reagent and inclusion of additives bentonite, kaolin and technical alumina has been shown.

Введение. Понятие самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) подразумевает процесс реализации экзотермической реакции в смесях химических элементов и соединений, в результате которого образуются ценные конденсированные продукты [1–3]. Характерной особенностью является то, что в ходе процесса практически отсутствует газовыделение и образуются конденсированные продукты.

Как технологический подход метод СВС по комплексу показателей превосходит традиционные методы синтеза с использованием высокотемпературных печей и имеет большие перспективы в промышленности современных огнеупорных и тугоплавких материалов и композитов. Поэтому комплексный научный подход позволит разработать теоретические и практические предпосылки промышленного производства огнеупорных и тугоплавких керамических материалов с использованием СВС.

В настоящее время в промышленности широко применяются огнеупорные материалы на основе муллита, корунда и карбида кремния. Использование процессов СВС при получении этих материалов позволяет существенно расширить сырьевую базу и снизить энергозатраты при их синтезе.

Получение композиции муллита и корунда с фазой карбида кремния возможно при прохождении СВС-процессов в смесях оксида кремния, углерода и металлического алюминия [4–9]:



С практической точки зрения с целью получения разнообразных огнеупорных продуктов различного назначения (футеровочные тепло- и огнезащитные материалы, огнеупоры) особое предпочтение получают смесевые СВС системы, содержащие в своем составе кремнезем (SiO₂), поскольку этот материал составляет

основу большинства природных материалов и отходов стройиндустрии [10, 11].

Применяемый кремнезем может иметь различный гранулометрический состав, что оказывает заметное влияние на скорость протекания химических реакций. Особенно сильно это сказывается на скорости твердофазных реакций, к которым относится и самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Лимитирующим фактором скорости твердофазного химического взаимодействия является площадь и количество контактов частиц, которые тем выше, чем меньше размер частиц и больше удельная поверхность порошков реагентов. В то же время, количество контактов находится в обратной зависимости от количества инертной добавки, которая не участвует в реакции.

Методы исследования. В качестве кремнеземсодержащего компонента различного гранулометрического состава применялись кремнегель ($S_{уд} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$), аморфный кремнезем ($S_{уд} = 1 \text{ м}^2/\text{г}$), кварцевый песок фракций: 0,63–0,50; 0,50–0,25; 0,25–0,10 и 0,10–0,0 мм.

Добавки для оценки влияния на параметры СВС и свойства получаемого материала, выбирались из ряда: бентонит, каолин, технический глинозем, – и вводились в количестве 5 и 10 %.

Компоненты тщательно перемешивались. Опытные образцы готовились методом полусухого прессования при давлении 40 МПа, в качестве связки применялся раствор ПВС. Для иницирования СВС-процесса образцы устанавливались в нагретую до 900°C печь. После прогрева образца наблюдалось прохождение фронта горения, сопровождающегося ярким свечением. При этом фиксировалось время, за которое фронт горения перемещается на определенное расстояние, на основании этих данных и производился расчет скорости горения.

Продукты синтеза изучались с помощью рентгенофазового, электронно-микроскопического и элементного анализа. Электронно-микроскопический и химический анализ производились на электронном сканирующем микроскопе JSM-5610 LV с системой химического

анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Рентгенофазовый анализ выполнен на приборе ДРОН-3, расшифровка дифрактограмм выполнена с использованием картотеки JCPDS. Физико-химические свойства образцов (пористость, кажущаяся плотность, водопоглощение и др.) определялись по стандартным методикам.

Результаты и обсуждение. Выполненные измерения скорости распространения фронта горения по образцу после инициирования процесса синтеза показали, что при уменьшении размера частиц кремнеземсодержащего компонента возрастает интенсивность реакционного взаимодействия. Это выражается в увеличении скорости реакции в системе и яркости свечения образца при прохождении СВС. Аморфный кремнезем дает скорости горения порядка 5–10 мм/с. При использовании кремнегеля реакция приобретает характер взрыва, из-за высоких (около 20–30 мм/с) скоростей горения происходит полное разрушение образца. При использовании разных фракций кварцевого песка скорость распространения горения замедляется при увеличении размеров частиц фракции, что видно на гистограмме, приведенной на рис. 1.

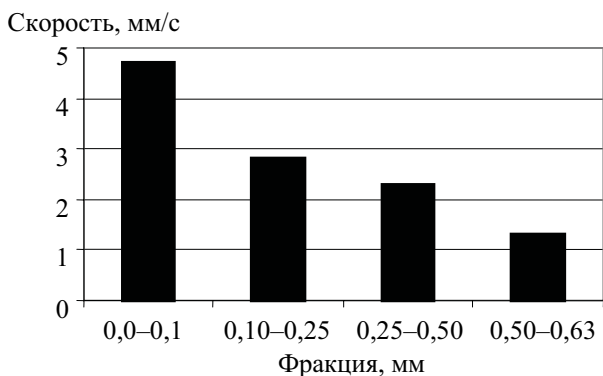


Рис. 1. Зависимость скорости горения от фракционного состава кварцевого песка

Это объясняется тем, что при реакции синтеза в данной системе образуется расплав алюминия, в котором растворяются зерна кремнезема с последующим восстановлением последнего и образованием кремния и оксида алюминия. В соответствии с этим, чем меньше размер частиц кремнезема, тем быстрее происходит растворение его в расплаве, кроме того, на поверхности больших частиц кремнезема образуется оболочка из оксида алюминия и карбида кремния, которая препятствует проникновению расплава алюминия к кремнезему и реакция тормозится. Данные положения подтверждаются исследованиями микроструктуры материалов, проведенными на сканирующем электронном микроскопе (рис. 2).

Как видно на снимках, при больших размерах частиц (фракция 0,50–0,63) наблюдается структура, состоящая из оплавленных зерен

кварца с заполнением промежутков аморфной массой, которая состоит в основном из оксида алюминия и твердого раствора на основе кремния и алюминия, а также некоторого количества кремнезема и углерода в виде растекшихся капель застывшего расплава. На поверхности капель заметно образование мелкокристаллической структуры, что позволяет сделать вывод о том, что реакции идут посредством растворения компонентов в расплаве и последующим протеканием экзотермических реакций синтеза. При небольших размерах частиц кварца (фракция 0,0–0,1) образуется более однородная пористая структура. В этом случае кремнезем полностью подвергается преобразованию в ходе химических процессов.

Структура образцов, полученных при использовании аморфного кремнезема и кремнегеля, представлена на рис. 3, в общем сходна со структурой, образующейся при малых размерах частиц кварца, однако имеются и отличия. В частности, в структурах, полученных с использованием аморфного кремнезема, отмечается наличие волокнистых образований карбида кремния и корунда, а структура, получаемая при использовании кремнегеля, характеризуется весьма развитой пористостью и малыми размерами пор.

Таким образом, при использовании кремнеземсодержащих компонентов с различными размерами частиц наблюдаются изменения не только скорости горения смесей, но и структуры образцов, полученных после завершения процессов СВС.

Управление скоростью СВС-процесса необходимо для предотвращения разрушения образцов. Замедление СВС и создание условий для релаксации возникающих напряжений составляет одну из главных задач получения изделий прямым синтезом. С этой целью проводились исследования влияния ряда добавок: бентонита, каолина, технического глинозема. Добавки вводились в количестве 5 и 10%, а для смесей, содержащих кремнегель, до 50%.

При введении бентонита, каолина и технического глинозема происходит уменьшение числа контактов, эффективной контактной площади и концентрации реакционноспособных частиц в системе, за счет этого интенсивность химического взаимодействия между компонентами и, соответственно, скорость процесса снижаются. Добавки каолина и бентонита при прохождении СВС-процесса образуют жидкую фазу, которая дает возможность перемещения кристаллических блоков в структуре, что способствует релаксации напряжений. Одновременно расплав заполняет поры, благодаря чему снижается пористость материала. Технический глинозем действует как инертный разбавитель, не образующий жидкую фазу.

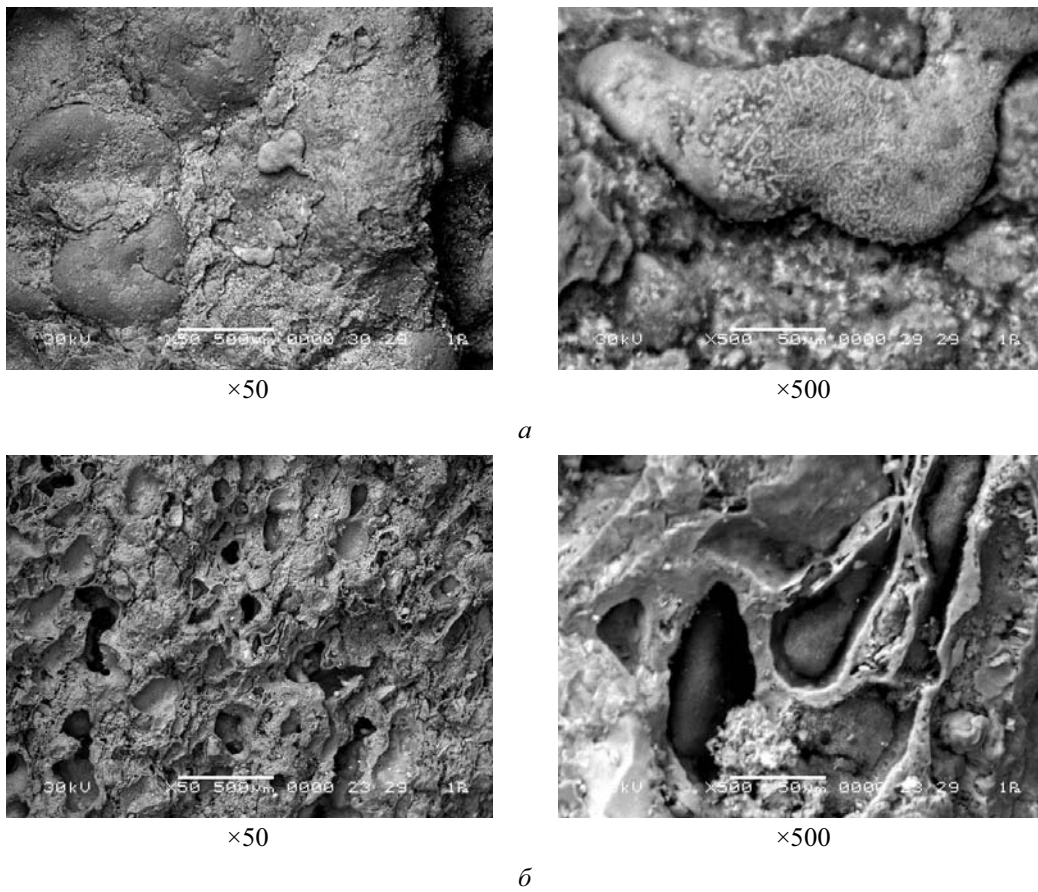


Рис. 2. Электронная микроскопия образцов при различных размерах частиц кварцевого песка:
а – фракция 0,50–0,63; *б* – фракция 0,0–0,1

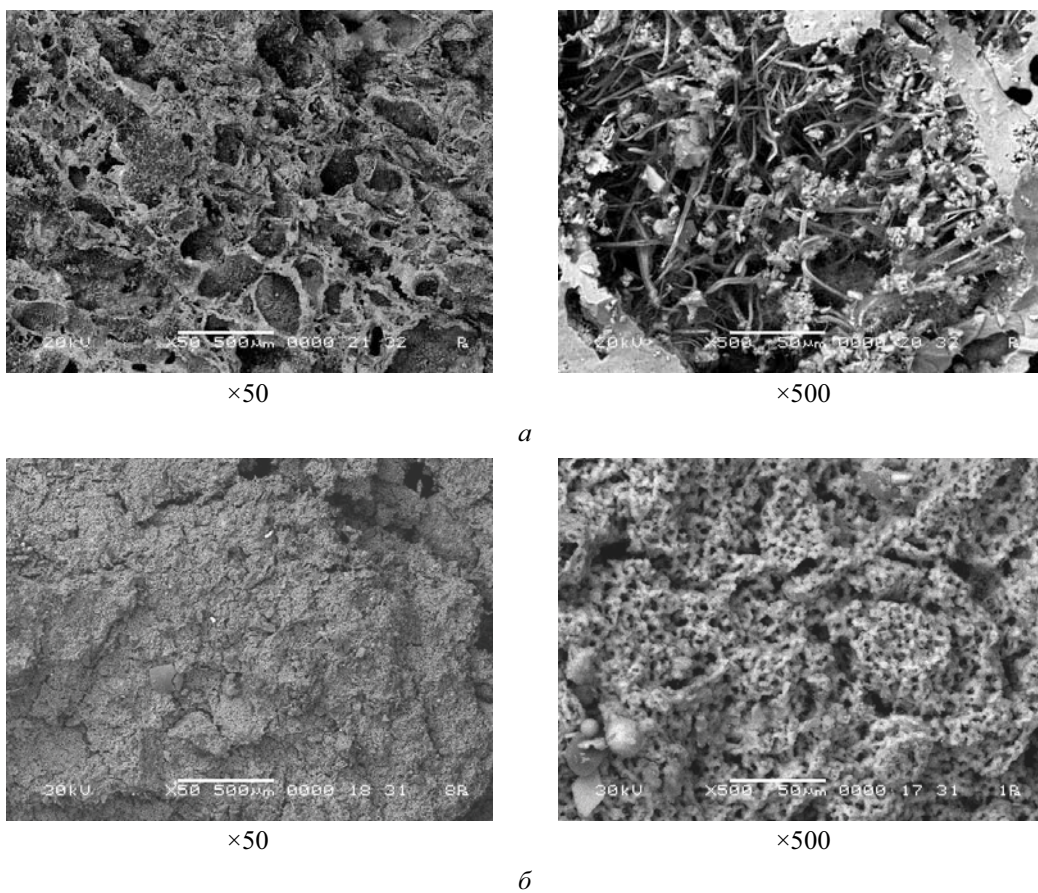


Рис. 3. Электронная микроскопия образцов: *а* – аморфный кремнезем; *б* – кремнегель

Актуальность регулирования скорости СВС с применением в качестве кремнеземсодержащего компонента молотого кварцевого песка ($S_{уд} = 500 \text{ см}^2/\text{г}$) обусловлена прежде всего тем, что при прохождении волны экзотермических реакций в образце без добавок из-за довольно высокой скорости процесса горения (4–6 мм/с) происходит растрескивание образцов, что объясняется возникающими при быстром нагревании напряжениями, а также резким увеличением давления газов, образующихся при сгорании некоторого количества сажи и испарения легкоплавких примесей. Кроме того, кварц подвержен полиморфным превращениям с изменением объема, что также способствует возникновению трещин.

Исследования показали, что при введении бентонита, каолина и технического глинозема возможно получение образцов материала практически без трещин. Важным показателем эффективности добавок в данном случае может служить скорость движения волны синтеза, которая тем меньше, чем эффективнее действие инертной добавки.

Проведенные измерения скорости горения смесей с использованием добавок показали ее снижение по сравнению с образцами без добавок, при этом количественные показатели зависят не только от количества, но и от вида добавки. Данные измерения скорости приведены на рис. 4. Как видно из графической зависимости, при введении в смесь бентонита в количестве 10% скорость горения замедляется в 1,4 раза, а добавка технического глинозема позволяет уменьшить скорость в 2,6 раза.

Во время исследований также установлено, что с увеличением содержания добавки кажущаяся плотность возрастает (рис. 5), а пористость полученных материалов снижается (рис. 6), при этом, как и в случае измерения скорости, наиболее сильное снижение пористости наблюдается при введении технического глинозема, наименьшее – бентонита.

Таким образом, по возрастанию степени влияния на скорость горения пористость и кажущуюся плотность добавки можно расположить в ряд: бентонит – каолин – технический глинозем.

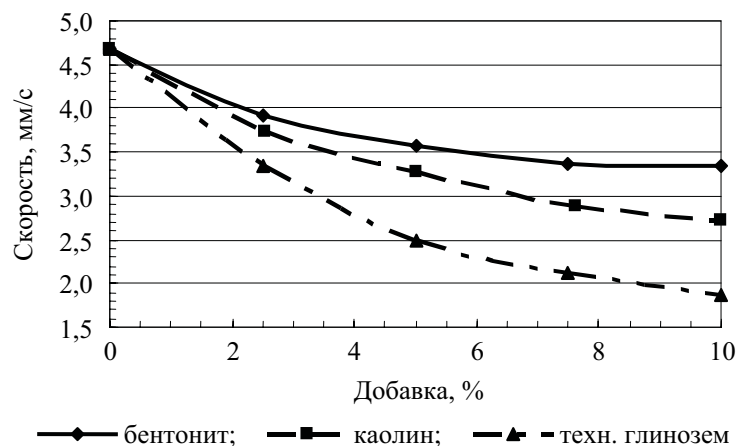


Рис. 4. Зависимость скорости горения от вида и количества добавки

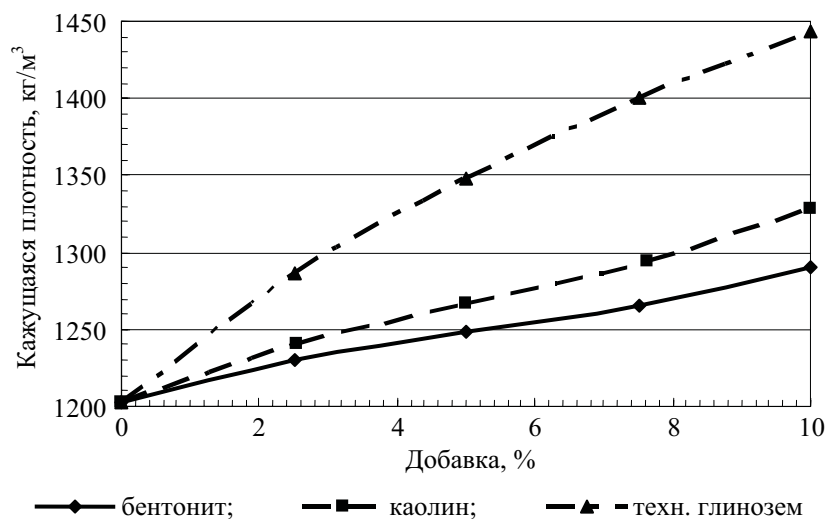


Рис. 5. Зависимость кажущейся плотности образцов от вида и количества добавки

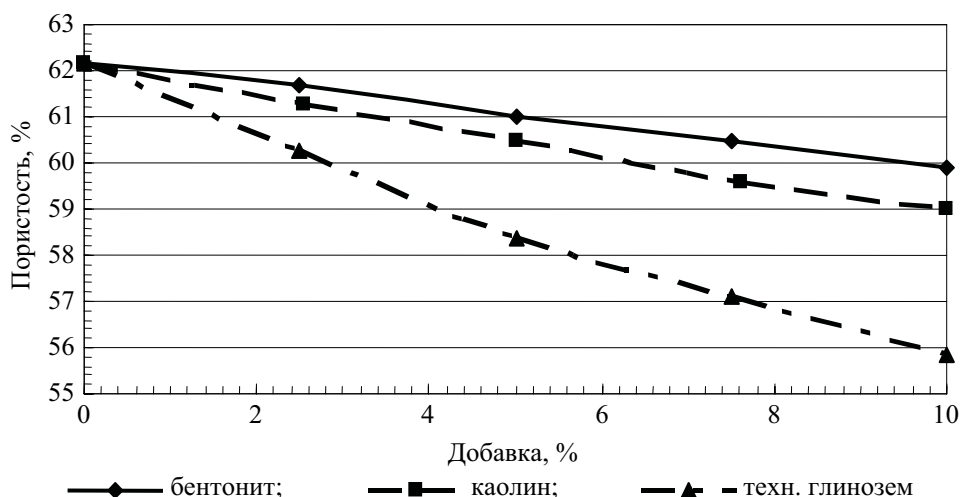


Рис. 6. Зависимость пористости образцов от вида и количества добавки

Этот факт, возможно, связан с декомпозицией глинистой составляющей (каолинита и монтмориллонита) в волне СВЧ на Al_2O_3 и SiO_2 с последующим экзотермическим взаимодействием SiO_2 с алюминием и образованием Al_2O_3 и Si . Можно заключить, что при использовании глинистых минералов они участвуют в процессах синтеза, несколько снижая эффект от разбавления исходных реагентов. Добавка глинозема, вероятно, не принимает участия в процессах синтеза, и наиболее эффективно снижает скорость горения. Изменения пористости и плотности материалов можно объяснить тем, что в случае глинистых добавок результирующий объем продуктов меньше, чем реагентов, и это приводит к образованию дополнительной пористости.

При проведении СВЧ с использованием кремнегеля без добавок, как отмечалось выше, образцы разрушаются из-за высоких термомеханических напряжений, связанных с очень резким подъемом температуры (примерно $2000\text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$) в результате реакционного взаимодействия – и измерение пористости и плотности затруднено. Введение добавок бентонита, каолина и технического глинозема в количестве 5 и 10% не привело к положительному результату. Поэтому была предпринята попытка введения до 50% технического глинозема с шагом 10%. При 40%-ном содержании глинозема интенсивность процесса падает настолько, что образцы разрушаются лишь частично, а положительный результат был получен только при 50%-ном содержании глинозема, образцы не разрушались и обладали достаточной механической прочностью. Однако введение такого количества глинозема экономически нецелесообразно, поэтому использование кремнегеля оправдано только в случае необходимости получения порошков, так как малая прочность образующегося СВЧ-материала снижает затраты на его дезинтеграцию. Кроме того, из-за вы-

соких скоростей нагрева компонентов и охлаждения продуктов синтеза процессы агрегации и спекания частиц СВЧ-материала не успевают пройти, поэтому становится возможным образование наноразмерных структур при определенных условиях.

Использование аморфного химически чистого кремнезема ($S_{уд} = 1\text{ м}^2/\text{г}$) в качестве кремнеземсодержащего компонента при СВЧ в исследуемой системе позволило получить образцы без видимых трещин, однако их пористость довольно высока. Для снижения пористости образцов в исходный состав вводилась добавка бентонита. Проведенные измерения свойств образцов выявили, что введение в состав 5% бентонита снижает пористость образцов на 8%, а плотность увеличивается на 28%.

Таким образом, исследования показали, что управление процессом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза возможно не только путем изменения дисперсности кремнеземсодержащего компонента, но и введением в исходную сырьевую композицию добавок.

Заключение. В результате проведенных исследований была показана возможность управления скоростью горения, структурой и свойствами продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе $Al - SiO_2 - C$ путем изменения размеров частиц кремнеземсодержащего реагента и введения добавок бентонита, каолина и технического глинозема. Установлена зависимость структуры от вида кремнеземсодержащего компонента и фракционного состава кварцевого песка, а также рассмотрены особенности формирования структуры СВЧ-продукта. Изучение физико-химических свойств продуктов горения в зависимости от вида и количества добавки показало, что по возрастанию степени влияния на скорость горения пористость и кажущуюся плотность добавки можно расположить в ряд: бентонит – каолин – технический глинозем.

Литература

1. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов [и др.]; под общ. ред. Е. А. Левашова. – М.: Бинум, 1999. – 176 с.
2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / А. Е. Сычев [и др.]; под общ. ред. А. Е. Сычева. – Черноголовка: Территория, 2001. – 432 с.
3. Мержанов, А. Г. Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов. – Черноголовка: ИСМАН, 2000. – 224 с.
4. Активированное горение системы $\text{SiO}_2 - \text{Al} - \text{C}$ и синтез композиционных порошков $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ / Л. Г. Абовян [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2000. – № 2. – С. 51–55.
5. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов для защиты фурм доменных печей / М. Д. Нерсисян [и др.]. – Черноголовка, 1985. – 26 с.
6. Горение оксидных систем на основе кварца, модифицированного органическими соединениями при механохимической обработке / Г. И. Ксандопуло [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2002. – № 1. – С. 61–67.
7. Yamada, Osamu. Self-propagating high-temperature synthesis of SiC / Osamu Yamada // J. Mater. Res. – 1996 – Vol. 1, № 2. – P. 275.
8. Синтез муллитового покрытия при локальном нагреве / Л. Б. Первухин [и др.] // Новые огнеупоры. – 2007. – № 1. – С. 45–47.
9. Characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ composite powder prepared by self-propagating high-temperature synthesis process and its sintering behavior / J. H. Lee [et al.] // Mater. Res. Bull. – 2000. – Vol. 35. – P. 945–954.
10. Новые огнеупорные и теплоизоляционные материалы и технологии их производства / В. С. Владимиров [и др.] // Новые огнеупоры. – 2002. – № 1. – С. 81–89.
11. Огнеупорные изделия, материалы и сырье: справ. изд. / А. К. Карклит [и др.]; под общ. ред. А. К. Карклита. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1990. – 416 с.

А. П. Подтероб, доцент (БГУ); Т. Н. Кийко, ассистент

ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ МОДЕЛИ ФРЕЙНДЛИХА ДЛЯ ОЦЕНКИ НАКОПИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

The sorption of metal cations (Na^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+}) and cationic surfactants (cetylpyridinium chloride and octadecylammonium chloride) has been investigated. The materials on the base of cellulose, lignin, peat and moss were the sorbents.

It was shown that the sorption of these cations submits to Freundlich sorption isotherm. The equation which interrelates the extract degree of cations with parameters Freundlich sorption was obtained. The supposition about role of the nature sorbing materials in metals accumulation was considered.

Введение. Сорбционные процессы играют важную роль в самоочищении экосистем от техногенных загрязнений, в выведении радионуклидов из организма человека и домашних животных, очистке сточных вод, извлечении ценных веществ из растворов и т. д.

Особенно выражена накопительная функция у верховых сфагновых болот, растительность которых (мхи) в процессе роста и отмирания захватывает из атмосферы загрязнители и переводит их в залежи торфа [1]. Известно, что торфяники активно накапливают металлы [2]. Болотные системы поэтому можно назвать естественными «очистными сооружениями».

Существует несколько адсорбционных моделей – Лэнгмюра, Фрейндлиха, Фрумкина – Фаулера – Гугенгейма, Хилла-де Бура, БЭТ, Арановича, Кисарова, Дубинина – Радужкевича – Астахова – и модель на основе модифицированного уравнения Лэнгмюра с ассоциативно-ионизационным множителем [3]. Большое количество накопившихся к настоящему времени данных по сорбции нуждается в их обобщении и систематизации, например, путем корреляционного анализа. Линейные соотношения более приемлемы для количественного описания и прогнозирования свойств практически любых систем. Кроме того, они позволяют проводить свертку экспериментальных графических данных в таблицу параметров линейных регрессий. Наиболее просто линеаризуются зависимости по Лэнгмюру и Фрейндлиху. Так, закон Фрейндлиха можно записать в виде [4]

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg [C], \quad (1)$$

где x и m – масса поглощенного компонента и сорбента соответственно, k и n – эмпирические коэффициенты, $[C]$ – равновесная концентрация компонента в растворе.

Следует, однако, отметить, что среди исследователей нет единого подхода в стандартизации и оценке сорбционных свойств природных материалов, а большинство данных о концентрационной зависимости сорбции металлов, как отмечают авторы работы [5], относится к интервалу $1-1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Цель настоящей работы заключается в систематизации с использованием адсорбционной модели Фрейндлиха экспериментальных данных по сорбции ряда металлов и некоторых катионных ПАВ из индивидуальных водных растворов их солей материалами, полученными на основе целлюлозы, лигнина, торфа и мха, и в оценке на базе полученных закономерностей металлонакопительных свойств природных сорбентов.

Основная часть. Сорбенты в форме Н-катионита получали окислением целлюлозы в монокарбоксилцеллюлозу (двуокисью азота в гексане), а также обработкой природных материалов (лигнина, торфа и мха) 0,1 н. раствором HCl с последующей отмывкой дистиллированной водой. В качестве целлюлозного материала использовали медицинскую марлю, лигнина – медицинский лигниновый энтеросорбент «Полифепан». Верховой слаборазложившийся торф *magellanicum* и мох *Sphagnum magellanicum* отбирали на болоте «Савский мох» Березинского биосферного заповедника. Полноту отмывки материалов от катионов металлов контролировали по реакциям с металлоиндикаторами, от остатков кислоты – по окраске метилового оранжевого. Из торфа получали образцы сорбента двух видов: последовательной обработкой 0,1 н. HCl и CHCl_3 (образец № 1) и обработкой 0,1 н. HCl, 0,1 н. NaOH и 0,1 н. HCl (образец № 2). Полученные сорбенты отжимали, высушивали при 105°C и измельчали в ступке.

Статическую обменную емкость (СОЕ) определяли классическим барий-ацетатным методом при $\text{pH} = 6,5$ [6] и рассчитывали относительно сухого сорбента. Сорбцию изучали также в статических условиях. Величины сорбции рассчитывали по изменению состава водной фазы после достижения состояния равновесия. В ходе предварительных исследований установлено, что при периодическом перемешивании сорбента и раствора равновесие достигается в течение 1–2 сут. Исходные и равновесные концентрации компонентов в растворах определяли методами титриметрии (Ag^+ , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}), атомно-абсорбционной спектрофотометрии (Pd^{2+}),

прямой потенциометрии и спектрофотометрии в УФ-области (катионные ПАВ).

Величину сорбции рассчитывали как количество ммоль экв поглощенных ионов в пересчете на 1 г сухого сорбента по формуле

$$\bar{C} = \frac{V}{m}(C_0 - [C]), \quad (2)$$

где \bar{C} – величина сорбции, ммоль экв/г; V – объем раствора, мл; m – навеска сухого сорбента, г; C_0 и $[C]$ – концентрации компонента в исходном и равновесном растворах, ммоль экв/мл.

Изотермы сорбции строили в координатах $\bar{C} = f([C])$. Все изотермы носили характер кривых, аналогичных приведенной на рис. 1.

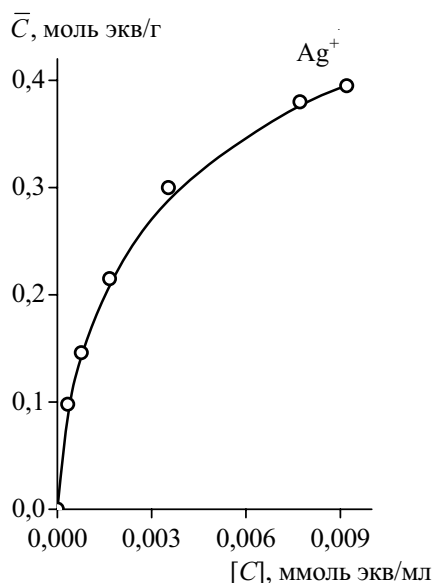


Рис. 1. Изотерма сорбции катионов Ag^+ сорбентом, полученным на основе мха *Sph. magellanicum*

После преобразования изотерм к виду $\lg K = f(\lg [C])$, где K – коэффициент межфазного распределения

$$K = \frac{\bar{C}}{[C]}, \quad (3)$$

все зависимости линейризовывались, как показано на рис. 2 и 3, что возможно благодаря подчинению сорбции закону Фрейндлиха.

Действительно, можно записать:

$$\bar{C} = a \cdot [C]^b, \quad (4)$$

$$K = \frac{\bar{C}}{[C]} = a \cdot [C]^{b-1}, \quad (5)$$

а после логарифмирования получим:

$$\lg K = \lg a + (b-1)\lg [C], \quad (6)$$

$$\lg K = A + B \lg [C], \quad (7)$$

где $A = \lg a$ и $B = b-1$ – новые эмпирические коэффициенты (параметры линейных регрессий).

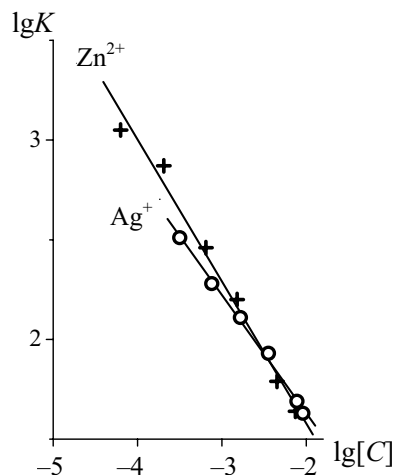


Рис. 2. Линейные билогарифмические зависимости коэффициентов межфазного распределения катионов Ag^+ и Zn^{2+} от равновесной концентрации ионов в растворе в системах с сорбентом на основе мха *Sph. magellanicum*

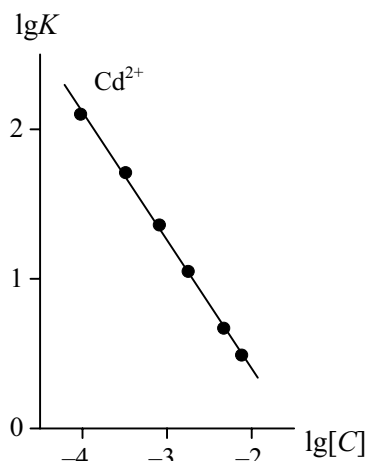


Рис. 3. Линейная билогарифмическая зависимость коэффициента межфазного распределения катиона Cd^{2+} от его равновесной концентрации в растворе в системе с сорбентом на основе лигнина

Последнее уравнение позволило большой массив графических данных представить в виде таблицы, включающей параметры линейных регрессий (см. таблицу).

Комбинирование выражений (2) и (4) с выражением (8)

$$q = \frac{C_0 - [C]}{C_0} \quad (8)$$

приводит к уравнению

$$-\lg \frac{(1-q)^{B+1}}{q} = A + B \lg C_0 - \lg \frac{V}{m}, \quad (9)$$

где q – степень извлечения (в долях от 1).

Параметры линейных регрессий A и B можно использовать для расчета степени извлечения компонента из раствора при однократном проведении процесса в статических условиях.

Экспериментальные данные по сорбции и параметры линейных регрессий: $\lg K = A + B \lg[C]$

Сорбенты, полученные на основе	СОЕ, ммоль экв/г	Состав солей		Параметры линейных регрессий			Диапазон [С], моль экв/л	lgK
		Kt ⁿ⁺	An ⁿ⁻	A	B	r		
целлюлозы	1,25	Cu ²⁺	SO ₄ ²⁻	+0,37	-0,72	0,999	1·10 ⁻⁴ –6·10 ⁻³	3,25
		Ag ⁺	NO ₃ ⁻	+0,31	-0,64	0,996	6·10 ⁻⁴ –1·10 ⁻²	2,87
		Ba ²⁺	Cl ⁻	+0,33	-0,68	0,988	2·10 ⁻⁵ –9·10 ⁻³	3,05
		Sr ²⁺	Cl ⁻	-0,10	-0,76	0,974	3·10 ⁻⁵ –1·10 ⁻²	2,94
		ТА ⁺	Cl ⁻	+1,46	-0,60	0,974	1·10 ⁻⁵ –5·10 ⁻⁴	3,86
лигнина	0,23	ТА ⁺	Cl ⁻	+0,07	-0,85	0,997	7·10 ⁻⁵ –7·10 ⁻⁴	3,47
		Cu ²⁺	Cl ⁻	-1,12	-0,86	0,998	7·10 ⁻⁴ –8·10 ⁻³	2,32
		Hg ²⁺	Cl ⁻	+0,91	-0,34	0,957	2·10 ⁻⁴ –8·10 ⁻³	2,27
		Cd ²⁺	NO ₃ ⁻	-1,32	-0,86	0,999	1·10 ⁻⁴ –8·10 ⁻³	2,12
		Zn ²⁺	SO ₄ ²⁻	-1,20	-0,79	0,977	2·10 ⁻⁴ –8·10 ⁻³	1,96
торфа (образец № 1)	1,06	Cu ²⁺	Cl ⁻	+0,12	-0,76	0,999	1·10 ⁻⁴ –4·10 ⁻³	3,16
		Hg ²⁺	Cl ⁻	-0,02	-0,70	0,997	3·10 ⁻⁴ –4·10 ⁻³	2,78
		Pd ²⁺	Cl ⁻	+0,36	-0,72	0,997	6·10 ⁻⁶ –2·10 ⁻⁴	3,24
		ЦП ⁺	Cl ⁻	+1,21	-0,64	0,996	3·10 ⁻⁶ –6·10 ⁻⁴	3,77
торфа (образец № 2)	1,34	Na ⁺	Cl ⁻	-0,23	-0,53	0,998	1·10 ⁻² –1·10 ⁻¹	1,89
		Cs ⁺	Cl ⁻	-0,39	-0,69	0,996	1·10 ⁻² –1·10 ⁻¹	2,37
		Ba ²⁺	Cl ⁻	-0,27	-0,76	0,999	4·10 ⁻² –2·10 ⁻¹	2,77
мха	1,23	Sr ²⁺	Cl ⁻	+0,50	-0,55	0,983	5·10 ⁻⁵ –1·10 ⁻²	2,70
		Ba ²⁺	Cl ⁻	-0,20	-0,84	0,992	2·10 ⁻⁴ –1·10 ⁻²	3,16
		Cu ²⁺	Cl ⁻	+0,50	-0,58	0,987	2·10 ⁻⁴ –8·10 ⁻³	2,82
		Hg ²⁺	Cl ⁻	+0,66	-0,43	0,940	2·10 ⁻⁴ –8·10 ⁻³	2,38
		Zn ²⁺	SO ₄ ²⁻	+0,16	-0,71	0,993	6·10 ⁻⁵ –6·10 ⁻³	3,00
		Cd ²⁺	NO ₃ ⁻	-0,02	-0,77	0,992	6·10 ⁻⁵ –6·10 ⁻³	3,06
		Ag ⁺	NO ₃ ⁻	+0,45	-0,59	0,998	3·10 ⁻⁴ –6·10 ⁻³	2,81
		Pd ²⁺	Cl ⁻	+0,09	-0,72	0,998	1·10 ⁻³ –3·10 ⁻³	2,97

Примечание. ТА⁺ – катион триметилоктадециламмония; ЦП⁺ – катион цетилпиридиния; lgK – логарифм коэффициента распределения при равновесной концентрации 1·10⁻⁴ моль экв/л; r – коэффициент корреляции.

Параметры A и B должны быть определены в тех же условиях, при которых проводится процесс извлечения. Как видно из последнего уравнения, степень извлечения q находится в неявном виде, и для решения уравнения отно-

сительно q необходимы численные методы. Интересно отметить, что решением данного уравнения в широком диапазоне концентраций исходного раствора является скачкообразная функция, примеры которой показаны на рис. 4.

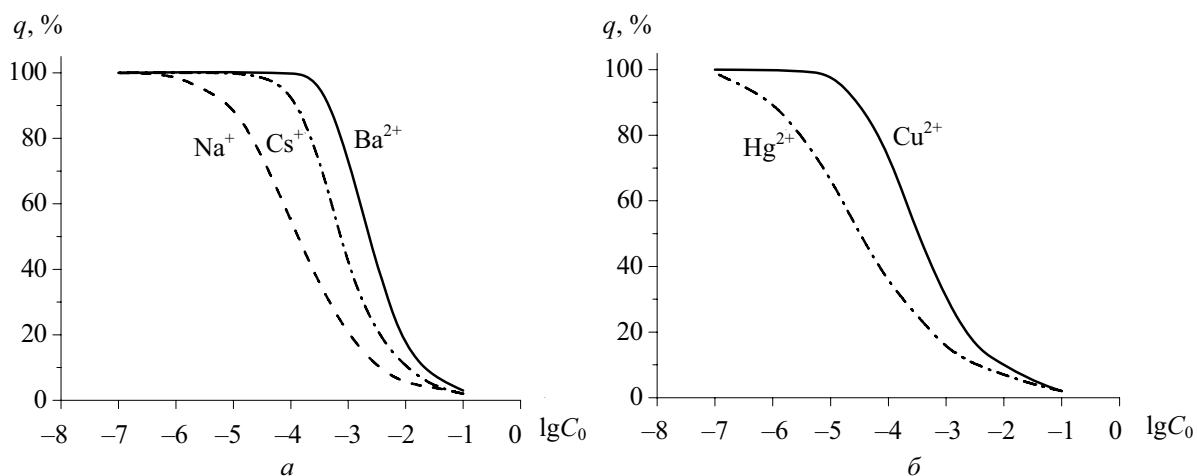
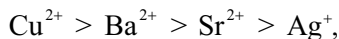


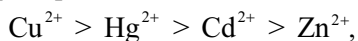
Рис. 4. Зависимость степени извлечения металлов из индивидуальных водных растворов хлоридных солей от логарифма концентрации исходного раствора, моль экв/л:
 а – сорбент на основе торфа (образец № 2) при соотношении масс сорбента и раствора 1 : 100;
 б – сорбент на основе мха при соотношении масс 1 : 500

Используя данные, приведенные в таблице, можно построить ряды избирательности сорбции катионов металлов различными материалами. Для этого необходимо расположить катионы в порядке убывания коэффициента распределения при фиксированной концентрации равновесного раствора, равной, например, $1 \cdot 10^{-4}$ моль экв/л. Данные ряды имеют вид:

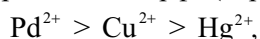
для монокарбоксилцеллюлозы



модифицированного лигнина



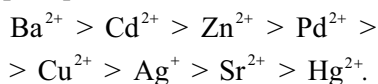
модифицированного торфа (образец № 1)



модифицированного торфа (образец № 2)



модифицированного мха



Как видно, расположение катионов щелочных и щелочноземельных металлов в рядах согласуется с представлениями о гидратации и влиянии ионного потенциала на данный процесс. В ряду равнозарядных катионов катион с меньшим радиусом образует большую по размеру гидратную оболочку, чем катион большего радиуса. В процессе сорбции гидратная оболочка катиона должна быть частично или же полностью разрушена, что компенсируется энергией образования связи с функциональной группой сорбента. Эта закономерность обуславливает так называемые нормальные ряды сорбции карбоксильными катионитами.

Как правило, двухзарядные катионы сорбируются лучше однозарядных. Однако сорбция катионов переходных металлов природными сорбентами осложнена процессами комплексообразования с разнообразными органическими лигандами в фазе сорбента. Поэтому ряды избирательности сорбции катионов на природных сорбентах в целом непостоянны и изменяются при переходе от одного сорбента к другому. Например, катионы стронция и серебра меняются местами в рядах при переходе от монокарбоксилцеллюлозы к модифицированному мху.

Очевидно, что отмеченные закономерности сорбции катионов в изученных модельных сорбционных системах имеют место и в окружающей среде.

Заключение. На основе полученных закономерностей по распределению катионов металлов и ПАВ между модифицированными природными материалами и водными растворами солей можно заключить, что природ-

ные сорбирующие материалы (торф, торфяные (сфагновые) мхи, гниющая древесина, лесная подстилка, сапропель и др.) обладают высокой поглотительной способностью по отношению к тяжелым металлам и катионным ПАВ и выполняют важную в биосфере функцию по ее самоочищению. Все полученные экспериментальные зависимости описывались законом Фрейндлиха.

Таким образом, адсорбционная модель Фрейндлиха адекватно отражает закономерности накопления некоторых экотоксикантов в окружающей среде. Она также может служить основой для оптимизации технологий сорбционного извлечения драгоценных металлов (серебра и палладия) из сильно разбавленных водных растворов. Выведенное в работе уравнение, основанное на зависимости Фрейндлиха, позволяет по предварительно найденным эмпирическим параметрам данной зависимости рассчитывать массу сорбента, необходимую, например, для 99%-ного извлечения компонента из раствора заданного объема и с известной исходной концентрацией.

Также полученные данные могут быть использованы при разработке новых технологий очистки сточных вод от тяжелых металлов и катионных ПАВ сорбентами на основе природных материалов.

Литература

1. Breuer, K. Heavy metal accumulation (lead and cadmium) and ion exchange in three species of *Sphagnaceae*. Main principals of heavy metal accumulation in *Sphagnaceae* / K. Breuer, A. Melzer // *Oecologia*. – 1990. – № 82. – P. 461–467.
2. Жуков, В. К. Новые аспекты получения и применения адсорбционных материалов на основе торфа / В. К. Жуков [и др.] // *Природопользование*. – 2002. – Вып. 8. – С. 167–182.
3. Проверка выполнимости модельных приближений при адсорбции катионных ПАВ из растворов / Н. А. Макаревич [и др.] // 10 Международный конф. «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии»: тез. докл. – М., 2006. – С. 201.
4. Даймант, Р. М. Е. Химия очистки сточных вод / Р. М. Е. Даймант // *Химия окружающей среды* / под ред. А. П. Цыганкова. – М.: Химия, 1982. – С. 71–89.
5. Композиционные сорбенты для извлечения металлов из сточных вод гальванических производств / С. А. Мечковский [и др.] // Всероссий. науч.-практ. конф. «Гальванотехника и обработка поверхности – 99»: тез. докл. / РХТУ им. Д. И. Менделеева. – М., 1999. – С. 80–81.
6. К вопросу определения полной обменной емкости карбоксилсодержащих целлюлоз / В. Е. Капуцкий [и др.] // *Вестник БГУ. Сер. 2*. – 1978. – № 1. – С. 15–18.

С. К. Протасов, доцент; В. Н. Марцуль, доцент; В. А. Ашуйко, доцент

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ УЛАВЛИВАНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРЕДПРИЯТИЙ

This work concerns investigation sewage composition and offers improved purification methods. The researchers studied the emission points of gaseous substances into the atmosphere and made up their inventory. The studies resulted in working out several variants of absorption cleaning of discharge with subsequent biological purifying of reused water. The authors offer a technological scheme of water recycling at an enterprise based on sewage purifying in bioreactor. The calculations of the absorber and the refrigerator of steam mixture, that proved the possibility of using vent pipe as absorber and refrigerator shell.

Введение. В последнее десятилетие к промышленным объектам устанавливаются все более жесткие лимиты на выбросы загрязняющих веществ в атмосферу, сбросы сточных вод, хранение и захоронение отходов. В первую очередь это касается предприятий, расположенных в пределах городов, особенно в границах жилых застроек. Как правило, такие предприятия функционируют более 40 лет, на момент строительства располагались за пределами города. Особенно актуальным для таких промышленных объектов является проведение работ по снижению валового выброса загрязняющих веществ в атмосферный воздух.

К предприятиям, для которых характерны перечисленные проблемы, относятся приборостроительные, деревообрабатывающие и др.

Крупными источниками выбросов, расположенными в черте города, являются обойные фабрики. Валовой выброс загрязняющих веществ может составлять более 100 т. Результаты обследования источников выбросов одной обойной фабрики показали, что в выбросах в основном представлены летучие органические соединения, среди которых преобладает этанол. Обычно на таких предприятиях имеется 8–10 крупных источников выбросов, на которые приходится более 80% валового выброса. Газовоздушные потоки, поступающие в атмосферу, имеют температуру до 65°C. Большинство из них представляет собой отработанный сушильный агент, удаляемый из сушилок. Кроме газов и паров в выбросах могут содержаться конденсационные аэрозоли (жидкие и твердые частицы). Это необходимо учитывать при выборе технологической схемы очистки выбросов.

Учитывая специфический состав выбросов, их очистка представляет собой сложную задачу, которая в настоящий момент не решена.

Целью исследований была разработка технологии очистки отходящих газов обоенных цехов, обеспечивающей соблюдение нормативов допустимых выбросов в атмосферу. Для достижения поставленной цели было проведено обследование источников выбросов предприятия с установлением качественного и количественно-

го состава выбросов; определены условия абсорбционной очистки выбросов; проведено сравнение на основе технико-экономических показателей термического и термо- и плазмокаталитического обезвреживаний, адсорбционной и абсорбционно-биохимической очистки.

Основная часть. Анализ данных по количественному и качественному составу парогазовых смесей, удаляемых на оборудовании для формования и сушки обоев, на краскоприготовительном участке показал, что возможными вариантами решений по снижению валового выброса в атмосферу могут быть адсорбционная очистка и абсорбция с последующей обработкой отработанного абсорбента.

Использование термического обезвреживания, термо- и плазмокаталитического обезвреживания связано со значительными капитальными (при оснащении нескольких источников) и эксплуатационными затратами (значительное энергопотребление и необходимость использования тепла отходящих газов). Учитывая проблемы предприятия, связанные с утилизацией избыточного низкопотенциального тепла, оснащение нескольких источников установками данного типа нецелесообразно.

Адсорбционная очистка требует большого расхода дорогостоящего адсорбента, регенерация которого при наличии в выбросах разнообразных веществ затруднительна. При отсутствии регенерации после использования адсорбент представляет собой отход, для которого требуется выбрать способ переработки или получить разрешение на размещение на полигоне. При использовании термической регенерации адсорбента с последующим дожиганием удаляемых при регенерации газов в дополнение к адсорберу газоочистная установка должна включать соответствующее устройство дожигания. Присутствие в выбросах аэрозольных частиц может значительно (примерно в 2 раза) уменьшить сорбционную емкость материала и увеличить его расход. Учитывая относительно высокие объемные расходы выбросов из рассматриваемых источников, адсорберы должны иметь диаметр до 3 м и высоту до 4 м.

Наиболее подходящим вариантом очистки, который может обеспечить значительное снижение валового выброса загрязняющих веществ является *абсорбционно-биохимическая очистка*. Она включает массообменный аппарат (абсорбер) и биореактор. В условиях предприятия абсорберами можно оснастить до 9 источников выделения загрязняющих веществ.

Для разработки проектных решений по очистке при выполнении работы проведено детальное обследование источников выбросов предприятия с использованием инструментальных и инструментально-лабораторных методов и выполнены необходимые расчеты для одного из источников, который составляет основную долю в валовом выбросе предприятия.

В ходе обследования установлено, что объемный расход газовой смеси соответствует данным экологической инвентаризации и составляет $4,5 \text{ м}^3/\text{с}$. Температура уменьшается по длине газохода с 62 до 41°C в устье источника (температура окружающего воздуха составляла в период измерений 25°C). Избыточное давление в газоходу на выходе из устья – $520\text{--}530 \text{ Па}$. Для обследуемого источника избыточное давление могло быть меньше (в $1,8\text{--}2,0$ раза), если бы на газоходу отсутствовало местное сопротивление (сужение диаметра газохода с 88 до 45 см). Это свидетельствует о том, что для данного источника выбросов при его оснащении газоочистной установкой, возможно, не потребуется установки дополнительного вентилятора или замены действующего.

Определение содержания этанола в газовой смеси, отходящей от обследуемого источника, проводили газохроматографическим методом по методике МВИ.МН 1820-2002 «Методика определения паров органических рас-

творителей в газовых выбросах промышленных предприятий». Условия хроматографического анализа на хроматографе «Цвет-800»: температура термостатируемых колонок – 90°C , испарителя – 150°C ; расход газонесителя (гелий) – $70 \text{ см}^3/\text{мин}$, водорода – $30 \text{ см}^3/\text{мин}$, воздуха – $300 \text{ см}^3/\text{мин}$; капиллярная колонка длиной 80 м , внутренним диаметром $0,5 \text{ мм}$, жидкой фазой CW-20M. Объем газовой пробы, вводимой в хроматограф, – 1000 мм^3 .

В результате измерений установлено, что в период проведения отбора проб (интервал времени – 90 мин) концентрация этанола в выбросах изменялась от $38,6$ до $80,1 \text{ мг}/\text{м}^3$. Средняя концентрация для источника выброса составила $59,3 \text{ мг}/\text{м}^3$, что значительно ниже концентрации, которая приведена для данного источника по результатам инвентаризации. Так как концентрация этанола подвержена значительным изменениям в течение времени, то требуется корректировка режима подачи абсорбента.

Для определения условий сорбции этанола водой непосредственно на источнике выброса проводился отбор газовой смеси с последующей абсорбцией (поглощением) водой. Данные по кинетике абсорбции этанола водой необходимы для расчета процесса абсорбции. Расход газовой смеси, подаваемой на абсорбер (поглотитель) составлял $15 \text{ дм}^3/\text{мин}$, объем жидкости – 250 см^3 . Средняя концентрация этанола в газовой смеси – $59,3 \text{ мг}/\text{м}^3$.

На рис. 1 приведена зависимость концентрации этанола в абсорбирующей жидкости от времени контакта жидкости с газовой смесью.

Полученная зависимость подтверждается данными по растворимости этанола в воде [1].

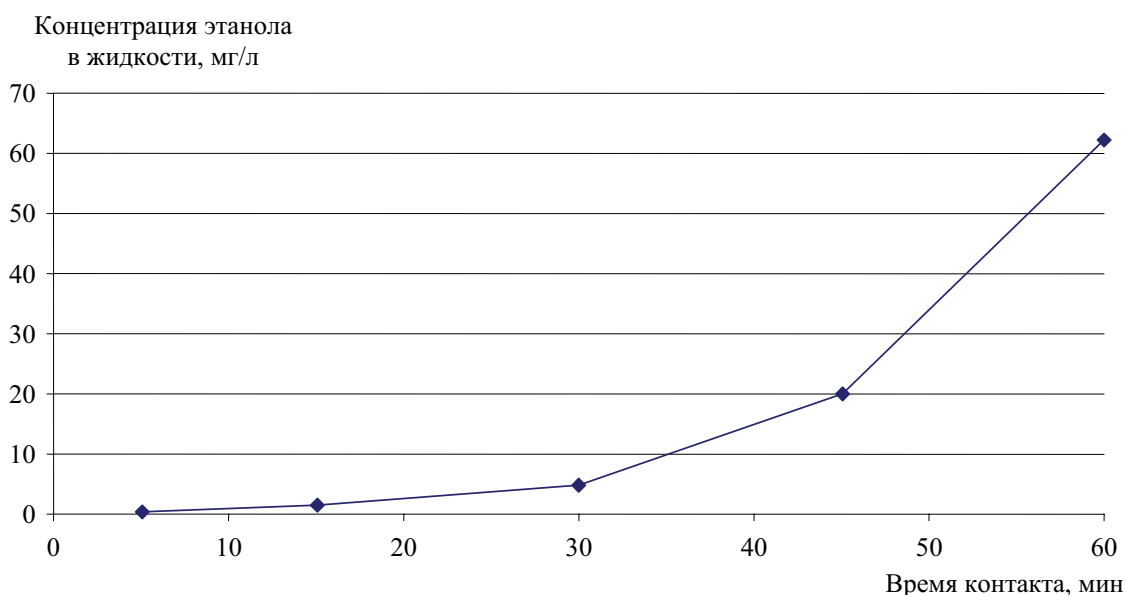


Рис. 1. Зависимость содержания этанола в абсорбирующей жидкости от времени абсорбции

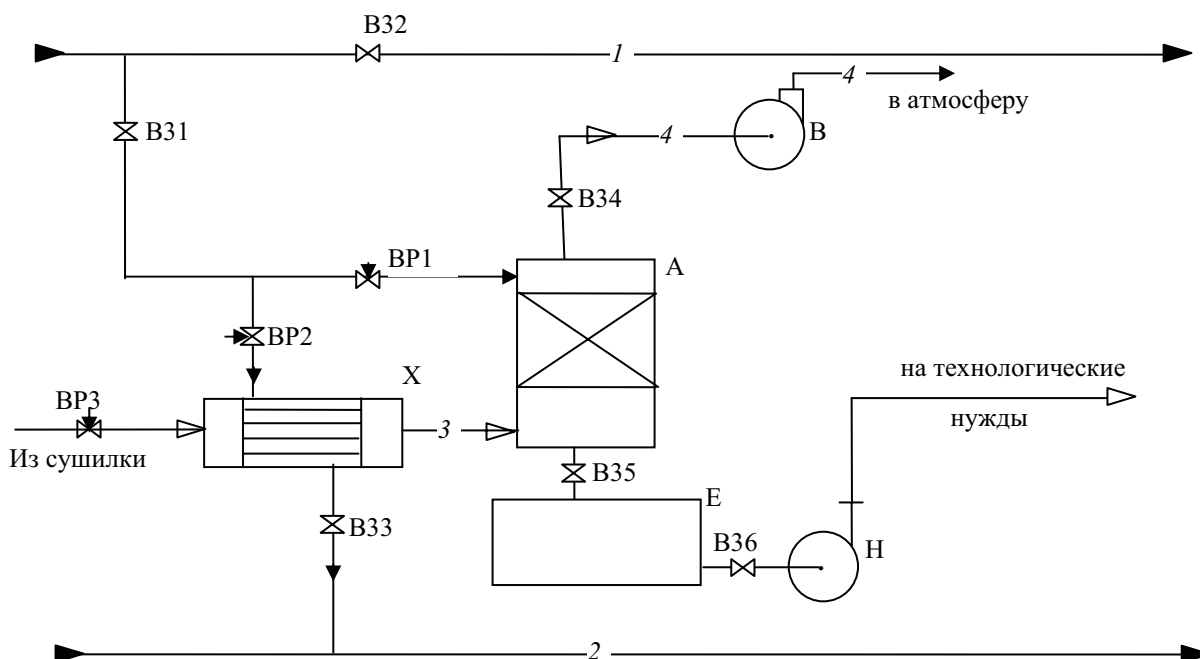


Рис. 2. Схема абсорбционной установки:

X – холодильник; A – абсорбер; B – вентилятор; E – емкость; H – насос;
B31–B36 – вентили запорные; BP1–BP3 – вентили регулирующие; 1–4 – последовательность процессов

Обоснование технологической схемы. Поскольку отработанный сушильный агент (паровоздушная смесь) выходит из сушилки при температуре 60°C и более, а процесс абсорбции протекает наиболее интенсивно при $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$, то первоначально необходимо эту смесь охладить. Для охлаждения в промышленности применяются теплообменники поверхностного типа (калориферы) либо теплообменники смешения, если это позволяет технологический процесс.

После охлаждения паровоздушной смеси ее необходимо направить на абсорбцию. Процесс абсорбции осуществляется чаще всего в абсорберах тарельчатого или насадочного типа, в которых смесь контактирует с абсорбентом. В качестве абсорбента используют воду, если она хорошо поглощает компоненты из смеси.

Отработанный абсорбент (поглотитель) собирают в емкости, а затем отправляют на регенерацию при повышенной температуре и пониженном давлении. После чего поглотитель возвращается обратно на абсорбцию [2]. Принципиальная схема абсорбционной установки представлена на рис. 2.

Паровоздушная смесь из сушилки поступает в холодильник X, где охлаждается оборотной водой до температуры абсорбции и направляется в нижнюю часть абсорбера A. В верхнюю часть абсорбера подается обратная вода, которая, стекая вниз, взаимодействует с поднимающейся паровоздушной смесью. Пары этилового спирта поглощаются водой, а очищенный воздух вентилятором B выбрасывается в атмосферу, отработанная вода поступает в емкость E. По мере необхо-

димости она направляется насосом H на технологические нужды.

В рассматриваемом случае для поглощения паров этилового спирта можно использовать оборотную воду.

Учитывая, что регенерация воды требует больших затрат энергии и расходов на оборудование, то предполагается отработанный абсорбент использовать для технологических нужд (мойки технологического оборудования) либо отправлять на биоочистку, а затем снова использовать в качестве оборотного.

Для транспортировки паровоздушной смеси необходимо установить вентилятор, который обеспечит компенсацию дополнительных гидравлических потерь в теплообменнике и абсорбере.

Расчет и выбор холодильника паровоздушной смеси. Для охлаждения паровоздушной смеси определяли возможность использования поверхностного теплообменника кожухотрубчатого типа либо теплообменника смешения.

В расчетах кожухотрубчатого холодильника в качестве охлаждающего агента принимали оборотную воду.

В результате расчетов получили поверхность холодильника площадью 810 м^2 , а расход охлаждающей воды – $1,29\text{ кг/с}$ ($4,64\text{ м}^3/\text{ч}$).

В теплообменнике смешения охлаждающая вода распыляется центробежной форсункой непосредственно в движущийся поток паровоздушной смеси.

При работе такого теплообменника-холодильника основное количество теплоты паровоздушной смеси будет затрачиваться на испарение воды. Поскольку эта смесь насыщается

парами воды, ее температура может достичь только температуры мокрого термометра. Для Минска температура мокрого термометра зимой $t_m = 24^\circ\text{C}$, а летом – $t_m = 28^\circ\text{C}$ [3].

Для расчета были приняты более сложные условия работы абсорбера – лето.

Количество влаги W_1 , которое находится летом в отработанном сушильном агенте (паровоздушной смеси) рассчитываем по формуле

$$W_1 = G_n x_n = 5,4 \cdot 0,012 = 0,0648 \text{ кг/с,}$$

где x_n – влагосодержание атмосферного воздуха в Минске летом при средней температуре 18°C и относительной влажности 80%, кг/кг_{с.в.}

Расход воды $G_{\text{вод}} = 0,07$ кг/с определяли из теплового баланса теплопередачи между паровоздушной смесью и испаряющейся водой.

Общее количество влаги

$$W_{\text{общ}} = W_1 + G_{\text{вод}} = 0,0648 + 0,07 = 0,135 \text{ кг/с.}$$

Влагосодержание x_k паровоздушной смеси после холодильника:

$$x_k \approx \frac{W_{\text{общ}}}{G_n} \approx \frac{0,135}{5,4} \approx 0,025 \text{ кг/кг}_{\text{с.в.}}$$

Влагосодержание паровоздушной смеси при полном насыщении $x_k^* = 0,026$ кг/кг_{с.в.}

Поскольку $x_k^* > x_k$, то возможность испарения в холодильнике рассчитанного количества воды подтверждается.

Для определения коэффициента теплопередачи K использовали критериальное уравнение для охлаждающегося насыщенного газа при контакте с жидкостью [3]:

$$K_i = 0,01 \text{Re}_r^{0,7} \text{Re}_j^{0,7} \text{Pr}_r^{1/3},$$

где $K_i = \frac{Kd_3}{\lambda_r}$ – критерий Кирпичева; K – коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·град); $d_3 = \frac{4V_{\text{св}}}{\sigma}$ – эквивалентный диаметр, м; $V_{\text{св}}$ – порозность; σ – удельная поверхность капель; λ_r – удельная теплопроводность паровоздушной смеси;

$\text{Re}_r = \frac{4\omega_0 \rho_r}{\sigma \mu_r}$ – критерий Рейнольдса для паровоздушной смеси; ω_0 – скорость смеси, м/с; ρ_r – плотность смеси, кг/м³; μ_r – вязкость смеси, Па·с; $\text{Re}_j = \frac{4G}{\sigma \mu_j}$ – критерий Рейнольдса для воды; $G = \frac{G_{\text{вод}}}{f}$ – удельный массовый расход воды, кг/(м²·с); f – площадь поперечного сечения холодильника, м²; μ_j – вязкость воды, Па·с; $\text{Pr}_r = \frac{c_p \mu_r}{\lambda_r}$ – критерий

Прандтля для смеси; c_p – удельная теплоемкость смеси, Дж/(кг·град).

В результате расчетов получили $K = 38$ Вт/(м²·град) и поверхность испарения $F = 304$ м².

Длину холодильника определяли исходя из объема смешения V .

Объем смешения, выраженный из диаметра трубы $d = 0,8$ м и ее длины $l_{\text{хол}}$:

$$V = \frac{\pi d^2}{4} l_{\text{хол}}.$$

Объем смешения, выраженный из удельной поверхности центробежной форсунки σ и поверхности испарения F , $V = F / \sigma$.

$$\text{Тогда } \frac{\pi d^2}{4} l_{\text{хол}} = \frac{F}{\sigma}, \text{ откуда } l_{\text{хол}} = \frac{4F}{\pi d^2} = \frac{4 \cdot 304}{450 \cdot 3,14 \cdot 0,8^2} = 1,3 \text{ м, где } \sigma = 450 \text{ м}^2/\text{м}^3 -$$

средняя удельная поверхность капель воды, которую создают центробежные форсунки.

Таким образом, для охлаждения паровоздушной смеси в кожухотрубчатом теплообменнике необходимо обеспечить поверхность теплопередачи $F = 810$ м² и расход оборотной воды $G_{\text{вод}} = 1,29$ кг/с.

Холодильник смешения с центробежной форсункой должен иметь диаметр 0,8 м и длину 1,3 м, а расход водопроводной воды $G_{\text{вод}} = 0,07$ кг/с.

В результате установки форсунки непосредственно в газоход диаметром 0,8 м гидравлическое сопротивление холодильника будет минимальным (порядка 20 Па).

Расчет и выбор абсорбера. Так как практического опыта использования абсорбции для очистки выбросов состава, аналогичного составу выбросов предприятия по производству обоев, нет, то в работе рассмотрены различные конструкции абсорберов, которые рекомендуются к использованию для очистки выбросов.

Для расчета использована методика, изложенная в источнике [2]. Равновесные данные были взяты из работы [1], которые хорошо согласуются с опытными результатами.

Исходные данные приняты на основании инструментальных замеров, выполненных на источнике выбросов.

Объемный расход паровоздушной смеси при нормальных условиях $V_n = 4,512$ м³/с.

Содержание этилового спирта в паровоздушной смеси $y_n = 0,289 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ = $0,151 \cdot 10^{-3}$ кмоль/кмоль_{см.}

Проведен расчет насадочного абсорбера с неподвижной (стационарной) насадкой и его основных характеристик для двух режимов работы: степень очистки – 98% (1-й режим); степень очистки – 50% (2-й режим).

В расчетах задавали пленочный режим работы насадки, в качестве которой использовали кольца Рашига размером 50×50×5 мм. При степени очистки 98% диаметр абсорбера составил 2,2 м, высота насадки – 10 м, расход воды – 5,25 кг/с, гидравлическое сопротивление орошаемой насадки – 1320 Па. При степени очистки 50%: диаметр – 2,2 м, высота насадки – 1,1 м, расход воды – 2,32 кг/с, гидравлическое сопротивление орошаемой насадки – 120 Па.

Выполнен также расчет тарельчатого абсорбера с ситчатыми тарелками и живым сечением 11%.

При степени очистки 98% диаметр абсорбера составил 2,2 м, расход воды – 4,56 кг/с, высота тарельчатой части – 5,1 м, гидравлическое сопротивление тарельчатой части абсорбера – 7620 Па.

Результаты расчетов показывают, что насадочный и тарельчатый абсорберы имеют относительно большие размеры. Учитывая дефицит свободных площадей для размещения абсорберов непосредственно на источнике выбросов, а также их высокое гидравлическое сопротивление, необходимо оценить возможность применения скоростных абсорберов. Самой простой конструкцией абсорбера, которая может быть смонтирована непосредственно в газоходе, по

которому паровоздушная смесь отводится от сушильной установки в атмосферу, является *скоростной форсуночный абсорбер*.

В расчетах скоростного абсорбера использовали часть результатов расчета насадочного абсорбера со степенью очистки 50%.

При заданном расходе паровоздушной смеси 4,512 м³/с и диаметре газохода 0,8 м рабочая скорость смеси составляет 9 м/с.

Для обеспечения рассчитанной поверхности контакта фаз ($F = 369 \text{ м}^2$) в скоростном абсорбере воспользуемся наиболее простыми центробежными форсунками, которые образуют среднюю удельную поверхность $\sigma = 450 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Тогда высота рабочей части скоростного абсорбера

$$H = \frac{4F}{\pi d^2 \sigma} = \frac{4 \cdot 369}{3,14 \cdot 0,8^2 \cdot 450} = 1,63 \text{ м.}$$

Поскольку диаметр и длина газохода не меняются, то его сопротивление практически не изменится при установке форсунок. Следовательно, запаса напора существующего вентилятора будет достаточно для обеспечения заданного расхода паровоздушной смеси.

На рис. 3 изображена принципиальная схема скоростного абсорбера.

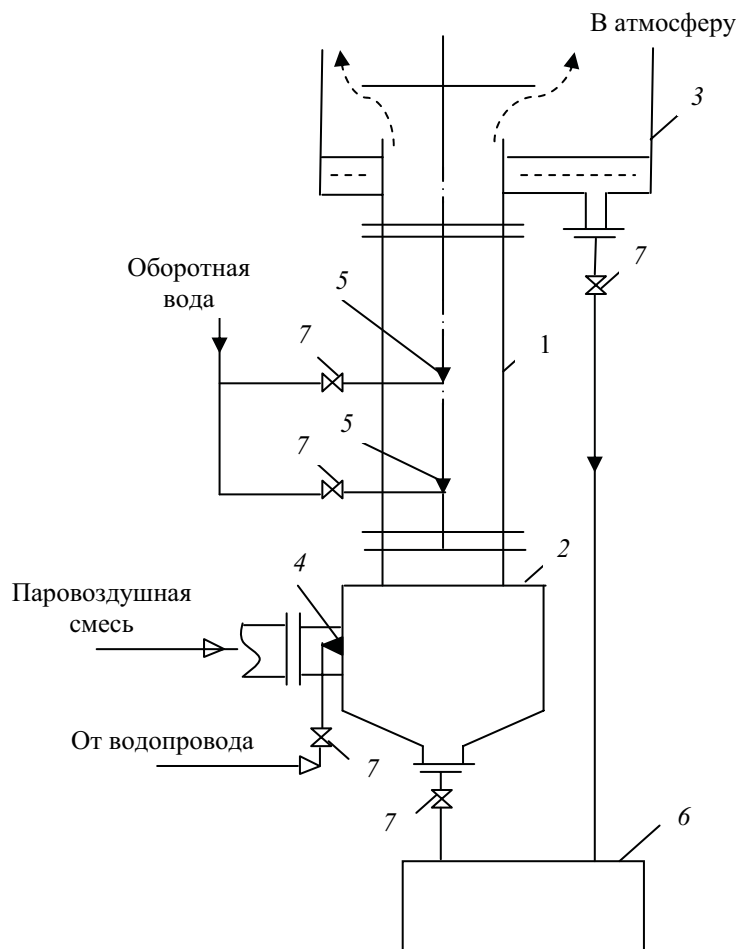


Рис. 3. Схема скоростного абсорбера: 1 – выхлопная труба; 2 – холодильник; 3 – каплеуловитель; 4, 5 – форсунки; 6 – емкость; 7 – вентили

При скорости паровоздушной смеси в абсорбере 9 м/с часть капель воды из форсунки осаждаются на внутренней поверхности корпуса и стекает по нему вниз. Другая часть мелких капель уносится потоком паровоздушной смеси и выбрасывается в атмосферу. Учитывая эти потоки жидкости, в верхней части абсорбера необходимо установить каплеуловитель, а в нижней – холодильник смешения. При этом отработанный поглотитель из каплеуловителя и холодильника стекает в емкость, расположенную ниже холодильника.

По высоте абсорбера на расстоянии 1,8 м от холодильника и друг от друга располагаются две центробежные форсунки, создающие две зоны контакта паровоздушной смеси с водой.

Использование вертикальной части газохода в качестве цилиндрического корпуса скоростного абсорбера позволяет существенно снизить гидравлическое сопротивление абсорбера и затраты на изготовление.

Установка центробежных форсунок по высоте абсорбера обеспечивает создание необходимой поверхности контакта фаз и достижение 50%-ной степени очистки.

Применение холодильника смешения, в котором контакт теплоносителей осуществляется за счет диспергирования воды форсункой с большой поверхностью испарения, позволяет затрачивать небольшое количество воды и снизить гидравлическое сопротивление до минимума.

Простота конструкции холодильника смешения позволяет использовать часть газохода в качестве корпуса, что уменьшит затраты на его изготовление.

Низкое гидравлическое сопротивление абсорбера, каплеуловителя и холодильника не требует установки дополнительного вентилятора для транспортировки паровоздушной смеси.

Отработанная обратная вода имеет низкое содержание этилового спирта, поэтому ее целесообразно направлять на биологическую очистку, а затем снова использовать для абсорбции.

Установка биохимической очистки может использоваться как для очистки воды в системе

оборотного водоснабжения газоочистных установок, так и для доочистки сточных вод, что позволит решить проблему превышения допустимых концентраций по растворенным веществам (показателю ХПК).

Работа биореактора обеспечивается подачей раствора, содержащего азот и фосфор (например, раствора фосфата аммония), и воздуха с помощью вентилятора. Очищенная вода отводится в сборник очищенной воды, откуда подается для использования на технологические нужды (промывка оборудования) и орошение абсорберов. Балансовая схема водопотребления и водоотведения при использовании биологической очистки должна быть уточнена с учетом безвозвратных потерь (унос с очищенными газами, осадком сточных вод, избыточной биомассой и др.) и объема водопотребления в условиях оборотного водоснабжения.

При выборе проектных решений по биохимической очистке необходимо с учетом количества очищаемой воды определить количество избыточной биомассы (осадка), которая будет образовываться при работе установки.

Стоимость установки может составить до 80 млн. руб.

Заключение. Таким образом, наилучшими технико-экономическими показателями применительно к условиям обойной фабрики характеризуется абсорбционно-биохимическая газоочистная установка, которая обеспечивает не только снижение выбросов в атмосферу до необходимых пределов, но и решает проблему очистки сточных вод.

Литература

1. Шервуд, Т. Массопередача: пер. с англ. / Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки. – М.: Химия, 1982. – 696 с.
2. Рамм, В. М. Абсорбция газов / В. М. Рамм. – М.: Химия, 1976.
3. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии / П. Г. Романов [и др.]. – СПб.: Химия, 1983. – 496 с.

Д. И. Кушель, мл. науч. сотрудник (ИТМО НАНБ); Л. И. Красовская, профессор

РАСЧЕТ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ ДИМЕРА УГЛЕРОДА В СТЕНКЕ ОДНОСЛОЙНОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ ТИПА (10, 10)

Classical molecular dynamic modeling based on the REBO potential was used for the investigation of the processes of the migration of carbon dimers in the wall of (10, 10) carbon nanotube in the range of temperatures of 1500–3250 K. The modeling showed that it was very hard for dimer to incorporate into the structure of carbon nanotube at the given temperatures and dimer connected with nanotube was able only to migrate along surface of the nanotube. The migration had the character of quick transitions among four types of relatively long-dwelling metastable states. The rate constants of these processes were approximated with the Arrhenius equation and the parameters of the equation were calculated by means of least-squares method.

Введение. Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают уникальными физико-химическими свойствами и являются перспективными для широкого применения [1, 2]. В последние годы достигнуты значительные успехи на пути выращивания ОУНТ при постоянном контроле за их размером и структурой, однако уровень такого контроля все еще не достаточен для того, чтобы широко использовать нанотрубки в промышленности. Затруднения во многом вызваны плохим пониманием механизмов и внутренних законов роста углеродных наноструктур, в связи с чем знания о процессах их синтеза носят во многом эмпирический, рецептурный характер.

Предложены различные схемы, в которых рассматривается рост нанотрубок как с открытым, так и с закрытым концом [3–7]. Можно предположить, что при синтезе нанотрубок в условиях электродугового разряда, их рост происходит в результате присоединения к ним преобладающих в плазме разряда низкомолекулярных углеродных компонентов – мономеров, димеров и тримеров углерода. Присоединение может происходить к кромке (особенно в случае роста с открытым концом) или к боковой стенке нанотрубки. Углеродные частицы, присоединившиеся к боковой стенке, могут либо встраиваться в структуру нанотрубки с образованием дефекта, либо мигрировать к кромке нанотрубки и там достраивать ее регулярную структуру. Понимание механизмов и кинетики этих процессов очень важно для создания отсутствующей в настоящее время детальной модели роста углеродных нанотрубок.

В данной работе с помощью методов молекулярной динамики исследованы процессы диффузии димера углерода (C_2) в стенке углеродной нанотрубки, обусловленные тепловым движением атомов, выявлены их особенности и предложена кинетическая модель, в рамках которой рассчитаны константы скоростей данных процессов. Аналогичные исследования для мономеров углерода проведены в работе [8].

Методика работы. В качестве начальной структуры использовалась armchair нанотрубка с индексами (10,10), закрытая двумя полуфуллереновыми шапками и состоящая из 960 атомов. Димер углерода располагался посередине нанотрубки (с внешней стороны), образуя ковалентную связь с одним из ее атомов (рис. 1).

Перед выполнением расчетов задавали температуру системы, координаты всех атомов нанотрубки, включая атомы димера, и значения скоростей атомов.

Для задания начальных значений скоростей выбрано распределение Максвелла. Затем выполнялось численное интегрирование уравнений движения атомов системы при условии, что ее температура постоянна.

Численное интегрирование уравнений движения атомов системы осуществлялось по алгоритму Верле [9]:

$$\vec{r}_{i+1} = 2\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1} + \vec{F}_i \Delta t^2, \quad (1)$$

где \vec{r}_{i+1} , \vec{r}_{i-1} , \vec{r}_i – радиус-векторы атомов на $i+1$, $i-1$ и i -м шаге моделирования; \vec{F}_i – суммарная сила, действующая на атом со стороны остальных частиц на i -м шаге моделирования; Δt – временной шаг, равный 0,5 фс.

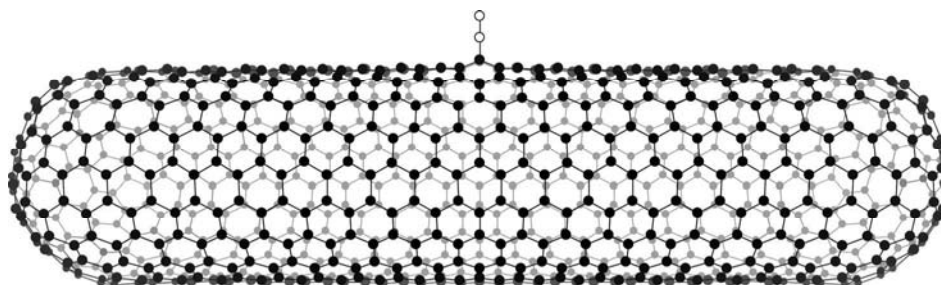


Рис. 1. Исходная конфигурация нанотрубки с присоединенным димером углерода

Расчет динамики системы осуществлялся для начальных температур в диапазоне 1500–3250 К (соответствующим условиям электродугового синтеза нанотрубок) с шагом 250 К. Для соблюдения при расчетах условия постоянства температуры, определявшейся по средней кинетической энергии системы, использовалась корректировочная процедура ренормализации скоростей атомов. Условием прекращения расчета было приближение димера к концу нанотрубки.

В качестве потенциала, описывающего межатомные взаимодействия, взят потенциал REBO [10] с изменениями в параметризации, предложенными в источнике [11].

В вычислительной программе было предусмотрено фиксирование состояний системы в моменты времени, соответствующие разрыву или образованию связей. Согласно принятой аппроксимации для потенциальной функции предельная длина связи C–C равна 2 Å. Анализ последовательностей зафиксированных состояний выполнялся с помощью специально разработанной подпрограммы, включающей визуализацию и распознавание промежуточных структур.

Результаты и их обсуждение. Результаты расчетов показали, что в системе преобладает колебательный характер движения атомов с кратковременным (менее 1 пс) нарушением структуры решетки нанотрубки.

При температурах расчетов (1500–3250 К) сохранялась регулярная структура нанотрубки с присоединенным димером, испытывающим стохастические перемещения, которые можно интерпретировать как прыжки димера с коротким временем перехода и относительно долгоживущими метастабильными состояниями, в которых димер углерода расположен так, как это показано на рис. 2.

Всего было выделено четыре основных типа метастабильных состояний: *M* – когда один (и только один) атом димера связан ковалентной связью с одним атомом нанотрубки; *T* и *L* – когда один атом димера связан ковалентными связями с двумя соседними атомами нанотрубки, в свою очередь, связанными соответственно поперечной (относительно оси нанотрубки) или

продольной ковалентной связью; *D* – когда оба атома димера углерода связаны ковалентными связями с несмежными атомами нанотрубки. Между этими метастабильными состояниями можно выделить шесть типов переходов – *MT*, *TM*, *ML*, *LM*, *MD*, *DM*. Первая буква в названии типа перехода обозначает метастабильное состояние, из которого происходит переход, вторая – метастабильное состояние, в которое осуществляется переход.

Переходы типа *TM*, *LM* и *DM* можно представить как происходящие из-за разрыва одной из ковалентных связей, соединяющих димер углерода с атомами нанотрубки, а переходы типа *MT*, *ML* и *MD* как обратные к ним, т. е. реализующиеся благодаря образованию дополнительной ковалентной связи с одним из атомов нанотрубки.

Совокупность определенных по расчетам значений τ для промежутков времени между переходами может быть подразделена на шесть подгрупп в соответствии с шестью типами происходящих переходов $ab \in \{MT, TM, ML, LM, MD, DM\}$. Для каждой из подгрупп можно найти среднее значение $\bar{\tau}_{ab}$:

$$\bar{\tau}_{ab} = \frac{\sum_{i=1}^{N_a} \tau_i}{N_{ab}}, \quad (2)$$

где N_a – общее число переходов всех возможных типов из данного метастабильного состояния a ; N_{ab} – число переходов, относящихся к данной подгруппе ab .

Величина $\bar{\tau}_{ab}$ – среднее время жизни системы с определенным начальным состоянием (положением димера) по отношению к данному типу перехода (например, состояния *M* относительно перехода *ML*). Величина $1/\bar{\tau}_{ab}$ дает число переходов данного типа в единицу времени, рассчитанное для одного исходного метастабильного состояния, и является константой скорости для данного типа перехода:

$$k_{ab} = \frac{1}{\bar{\tau}_{ab}}. \quad (3)$$

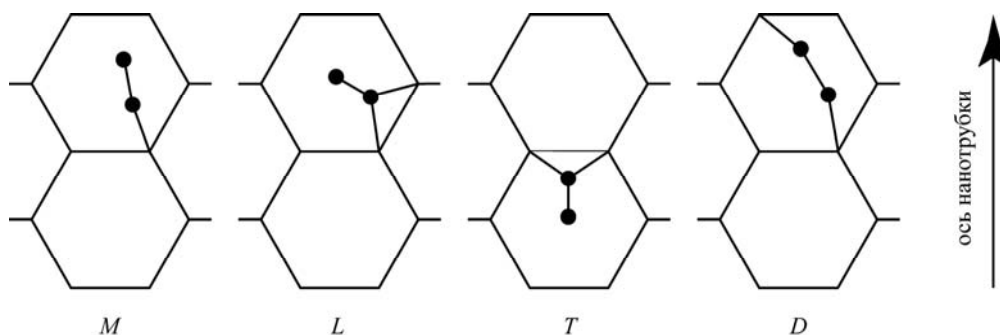


Рис. 2. Основные метастабильные состояния димера углерода, мигрирующего в стенке нанотрубки

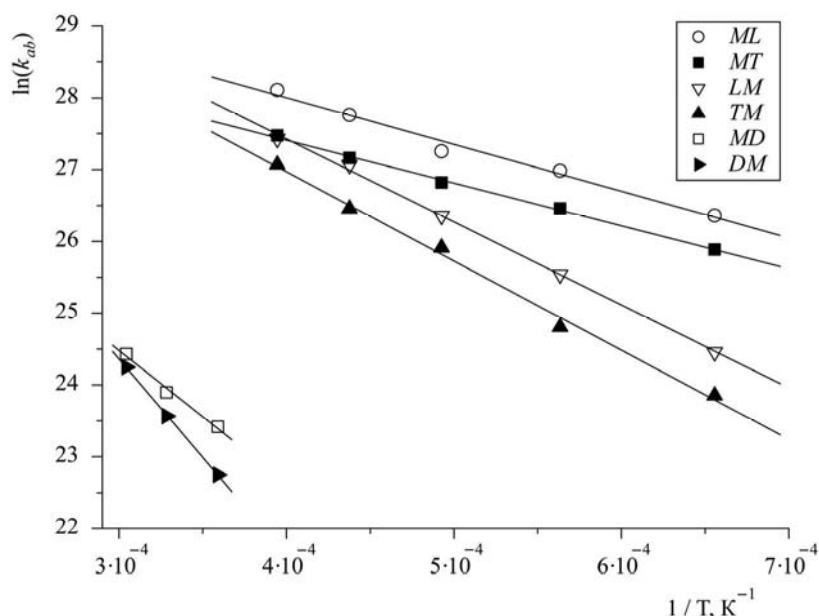


Рис. 3. Зависимость констант скоростей переходов между метастабильными состояниями димера углерода, диффундирующего в стенке углеродной нанотрубки типа (10, 10), от обратной температуры нанотрубки $1/T$. Различные типы значков соответствуют различным типам переходов

Скорости переходов и соответственно константы скорости зависят от температуры. Температурная зависимость констант скоростей переходов представлена на рис. 3.

Полученные данные с использованием метода наименьших квадратов были аппроксимированы выражениями типа уравнения Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E}{k_B T}}, \quad (4)$$

где A и E – постоянные параметры, значения которых для шести типов переходов приведены в таблице; k_B – постоянная Больцмана; T – температура.

Таблица

Параметры уравнения Аррениуса для констант скоростей переходов димера углерода между метастабильными состояниями в углеродной нанотрубке

Тип перехода	ML	MT	MD	LM	TM	DM
$A \cdot 10^{-13}, \text{c}^{-1}$	1,964	0,8702	1,09	8,306	7,425	14,1
$E, \text{эВ}$	0,5614	0,5139	1,59	0,9961	1,070	2,36

Можно видеть, что главную роль в миграции димера углерода играют переходы типа ML , LM , TM и MT . Переходы типа MD , наоборот, тормозят диффузию димера, так как приводят к возникновению долгоживущего метастабильного состояния D , в котором миграция как бы приостанавливается (так, при температуре 2750 К на один переход типа MD приходится несколько сотен переходов ML и MT , од-

нако димер в состоянии D проводит 45% времени диффузии).

Необходимо упомянуть некоторые допущения и приближения, сделанные в данной работе, обусловленные ограниченностью вычислительных ресурсов. При диффузии димера в стенке углеродной нанотрубки можно наблюдать небольшое количество (не более 1–2%) переходов типа LL , LT и TL , которые идут через короткоживущие промежуточные состояния, отличные от метастабильного состояния M . Данные переходы трактовались как пары переходов $LM - ML$, $LM - MT$ и $TM - ML$, а время жизни промежуточного состояния – как время жизни состояния M относительно соответствующего типа перехода.

В ходе моделирования наблюдались также переходы типа TD и LD , DT и DL (в соотношении приблизительно 1 : 10 с переходами типа MD и DM при температуре 3000 К). К сожалению, их малая частота в сочетании с упомянутой выше ограниченностью вычислительных возможностей не позволили заключить данные в статистику, достаточную для расчета констант скоростей таких переходов. Поэтому для учета их влияния на кинетику миграции димера они регистрировались как переходы типа MD и DM соответственно. Таким образом, константы скорости переходов типа MD , рассчитанные по данным, приведенным в таблице, будут несколько завышенными, тем самым точнее отражая частоту возникновения метастабильного состояния типа D при диффузии димера в стенке углеродной нанотрубки.

Следует отметить, что при моделировании не наблюдалось встраивания димера в стенку

нанотрубки с образованием структурного дефекта, как об этом сообщалось в работе [12]. Можно предположить, что такое расхождение вызвано тем, что авторы [12] использовали при расчетах редуцированный потенциал Бреннера [13], характер упрощений в котором заметно ухудшает описание радикальных углеродных групп, что, в частности, проявляется в существенном снижении кинетических барьеров при моделировании многих реакций.

Заключение. Таким образом, в данной работе методом молекулярной динамики исследованы процессы миграции димера углерода в стенке углеродной нанотрубки. Установлено, что миграция носит характер быстрых переходов между относительно долгоживущими метастабильными состояниями, рассчитаны константы скоростей данных процессов.

Литература

1. Елецкий, А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А. В. Елецкий // УФН. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401–438.
2. Baughman, R. H. Carbon nanotubes – the route toward applications / R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. Heer // Science. – 2002. – Vol. 297. – P. 787–792.
3. Lee, Y. H. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes: an *ab initio* study / Y. H. Lee, S. G. Kim, D. Tománek // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 78. – P. 2393–2396.
4. Louchev, O. A. Morphological stabilization, destabilization, and open-end closure during carbon nanotube growth mediated by surface diffusion / O. A. Louchev, Y. Sato, H. Kanda // Phys. Rev. E. – 2002. – Vol. 66. – P. 011601(17).
5. Root-growth mechanism for single-wall carbon nanotubes / J. Gavillet [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 87. – P. 2755041–2755044.
6. Nucleation of single-walled carbon nanotubes / X. Fan [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 90. – P. 145501(14).
7. Harris, P. J. F. Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes / P. J. F. Harris // Carbon. – 2007. – Vol. 45. – P. 229–239.
8. 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(5).
9. Verlet, L. Computer «experiments» on classical fluids. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 159. – P. 98–103.
10. A second generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons / D. W. Brenner [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – Vol. 14. – P. 783–802.
11. Кушель, Д. И. Моделирование процессов взаимодействия атомов углерода с углеродными нанотрубками / Д. И. Кушель // Молодежь в науке – 2007: прил. к журн. Вес. НАН Беларуси. – 2008. – Ч. 3. – С. 147–151.
12. Growth and defect formation of single-wall carbon nanotubes / Y. Xia [et al.] // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – P. 11088–11092.
13. Yamaguchi, Y. Molecular dynamics simulation of the fullerene formation process / Y. Yamaguchi, S. Maruyama // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 286. – P. 336–342.

Д. Д. Полюко, аспирант; Л. А. Башкиров, профессор; С. В. Труханов, ст. науч. сотрудник (Научно-производственный центр НАН Беларуси по материаловедению); Л. С. Лобановский, ст. науч. сотрудник (Научно-производственный центр НАН Беларуси по материаловедению)

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ ФЕРРИТОВ $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$,
($Sr_{0,85}Ca_{0,15}$) $_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 6–300 К
В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ ДО 14 Т**

Crystal structure of $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$, ($Sr_{0,85}Ca_{0,15}$) $_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($x \leq 0,5$) ferrites is investigated. Hysteresis curve is obtained in the temperature ranger 6–300 K at the magnetic fields to 14 T and defined dependence saturation magnetization, coercive force, residual magnetization from temperature and composition.

Введение. Феррит стронция $SrFe_{12}O_{19}$ со структурой магнетоплюмбита является магнитотвердым материалом и из него изготавливают керамические постоянные магниты, которые широко используются в различных областях науки и техники [1]. До конца 20 в. улучшение магнитных свойств постоянных магнитов из ферритов $BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$ в основном достигалось за счет модификации технологии их изготовления. Поэтому большое количество опубликованных работ посвящено изучению влияния качества оксида железа, методов смешения и помола исходной шихты, температуры и времени ферритизации и спекания изделий, введения различных добавок, в том числе оксидов редкоземельных элементов, методов текстуррирования, а также выбору оптимального соотношения оксидов $BaO(SrO)$, Fe_2O_3 в составе феррита бария, стронция на величину остаточной индукции, коэрцитивной силы и энергетического произведения $(BH)_{max}$. В работе [2] впервые приведены результаты исследования магнитных свойств твердых растворов на основе феррита стронция $SrFe_{12}O_{19}$, в котором часть ионов Sr^{2+} замещена ионами La^{3+} и для сохранения условия электронейтральности эквивалентное количество ионов Fe^{3+} замещено двухвалентными ионами Zn^{2+} . Было показано, что постоянный анизотропный магнит, изготовленный из твердого раствора $Sr_{0,7}La_{0,3}Fe_{11,7}Zn_{0,3}O_{19}$ имеет величину энергетического произведения $(BH)_{max} = 41$ кДж/м³, что значительно больше, чем у магнитов, изготовленных из $SrFe_{12}O_{19}$. В системе ферритов $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ высокое значение $(BH)_{max}$ при $x = 0,3$ получено при более низком значении коэрцитивной силы и поля анизотропии, чем у феррита стронция $SrFe_{12}O_{19}$, и обусловлено более высокой намагниченностью из-за склонности ионов Zn^{2+} располагаться в тетраэдрических позициях кристаллической структуры магнетоплюмбита. В последние годы опубликован ряд работ [3–5], посвященных в основном изучению кристаллической структуры, спектров Мессбауэра и в меньшей степени исследованию магнитных свойств ферритов $Sr_{1-x}Ln_xFe_{12-x}Fe_x^{3+}O_{19}$,

$Sr_{1-x}Ln_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ($Ln - Pr, Nd$). Целью настоящей работы является изучение кристаллической структуры, намагниченности насыщения, коэрцитивной силы таких ферритов, как $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$, ($Sr_{0,85}Ca_{0,15}$) $_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ в магнитных полях до 14 Т при температурах 6–300 К.

Методика эксперимента. Керамические образцы феррита $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$, а также ($Sr_{0,85}Ca_{0,15}$) $_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) синтезированы твердофазным методом из оксидов неодима, железа, цинка и карбонатов стронция, кальция. Все реактивы имели квалификацию ч.д.а. Перемешивание и помол исходных соединений, взятых в необходимом соотношении, проводили в планетарной мельнице «Pulverizette 6» фирмы Fritsch, с добавлением этанола. Полученную шихту (с добавлением этанола для улучшения прессуемости) прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 19 мм и высотой 5–7 мм, которые затем сушили на воздухе при 373 К и обжигали на подложках из оксида алюминия при температуре 1473 К на воздухе в течение 8 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, мололи, прессовали и обжигали при 1473 К в течение 8 ч.

Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов получены на дифрактометре Bruker D8 (излучение CuK_{α}) при комнатной температуре. Намагниченность насыщения и параметры петли гистерезиса намагниченности образцов ферритов цилиндрической формы длиной 5,0–5,4 мм и диаметром 1,0–1,2 мм были измерены вибрационным методом в Объединенном институте физики твердого тела и полупроводников «Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению» при температурах 6–300 К в магнитном поле до 14 Т на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 41S).

Результаты и их обсуждение. Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1, 2) показал, что в системах $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$, ($Sr_{0,85}Ca_{0,15}$) $_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ однофазными являются образцы при $x \leq 0,3$.

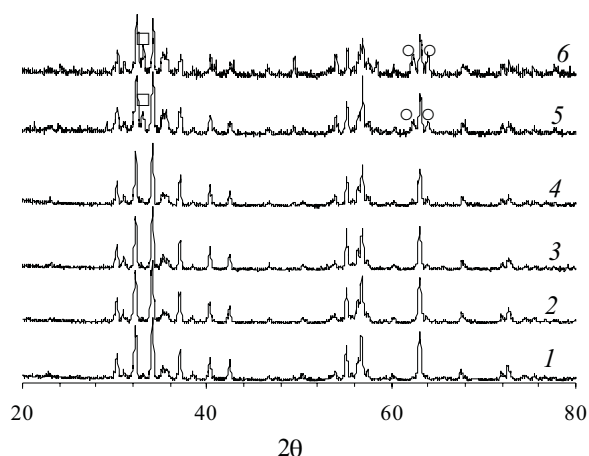


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$: $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6); □ – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; ○ – ZnFe_2O_4

На рентгеновских дифрактограммах образцов ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при значениях $x \geq 0,4$, кроме рентгеновских линий, принадлежащих гексагональной структуре магнетоплюмбита, присутствуют также самые интенсивные линии $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и ZnFe_2O_4 . Однако если в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ небольшое количество фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается для образца при $x = 0,3$ (рис. 1, кривая 4), то в кальцийсодержащей системе самый интенсивный рентгеновский рефлекс фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ присутствует на дифрактограмме образца при $x = 0,5$ (рис. 2, кривая б).

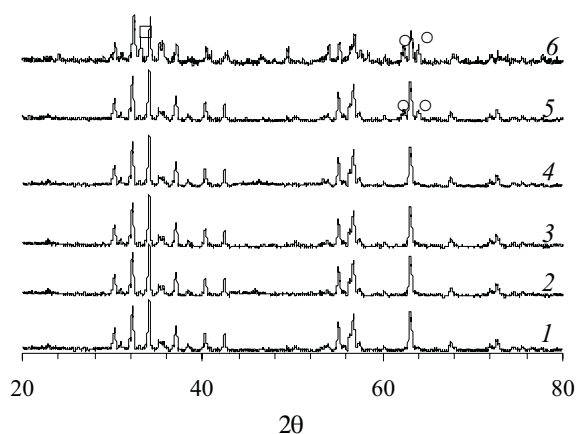


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов системы $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$: $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6); □ – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; ○ – ZnFe_2O_4

В области однофазности параметр кристаллической решетки a образцов ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$, рассчитанный по рефлексу (220), при увеличении степени замещения x до 0,3 уменьшается

линейно (рис. 3) по уравнениям $a = 5,8870 - 0,00836x$, $a = 5,8828 - 0,008345x$ соответственно, у которых коэффициент при x практически одинаков. При дальнейшем увеличении x до 0,5 параметр a сначала незначительно увеличивается, а затем практически не изменяется, что связано с неоднородностью этих образцов. Параметр кристаллической решетки c , рассчитанный по рефлексу (205), при увеличении степени замещения x до 0,2 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$), 0,3 ($(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$), уменьшается линейно (рис. 4) по уравнениям $c = 23,027 - 0,1270x$, $c = 23,105 - 0,1270x$, у которых коэффициенты при x имеют одинаковые значения.

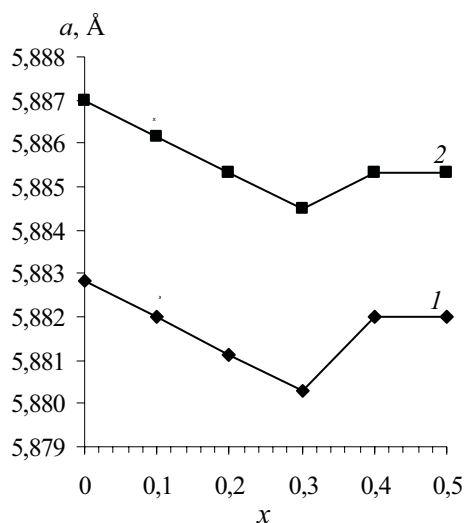


Рис. 3. Зависимость параметра кристаллической решетки a от степени замещения x образцов ферритов систем $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ (1), $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ (2)

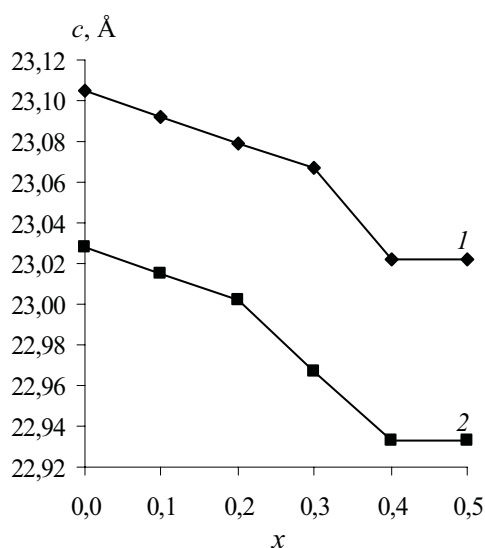


Рис. 4. Зависимость параметра кристаллической решетки c от степени замещения x образцов ферритов систем $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ (1), $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ (2)

При дальнейшем увеличении x до 0,5 параметр c сначала резко уменьшается, а затем практически не меняется. При этом следует отметить, что для кальцийсодержащих ферритов параметр кристаллической решетки a больше, а параметр c меньше, чем параметры a и c ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$. Для феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ полученные значения параметров a , c , объема элементарной кристаллической ячейки V , а также рассчитанная рентгеноструктурная плотность ρ равны $5,8870 \text{ \AA}$, $23,027 \text{ \AA}$, $691,128 \text{ \AA}^3$, $5,101 \text{ г/см}^3$ соответственно. Эти значения хорошо согласуются с литературными данными ($a = 5,8844(6) \text{ \AA}$, $c = 23,05(3) \text{ \AA}$, $V = 691,20 \text{ \AA}^3$, $\rho = 5,102 \text{ г/см}^3$) [6].

На рис. 5 в качестве примера приведена петля гистерезиса намагниченности для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при температуре 6 К в магнитном поле до 8 Т (80 кЭ). На нем видно, что намагниченность насыщения достигается в полях около 3 Т (30 кЭ), выше которого небольшое безгистерезисное возрастание намагничивания происходит за счет парапроцесса.

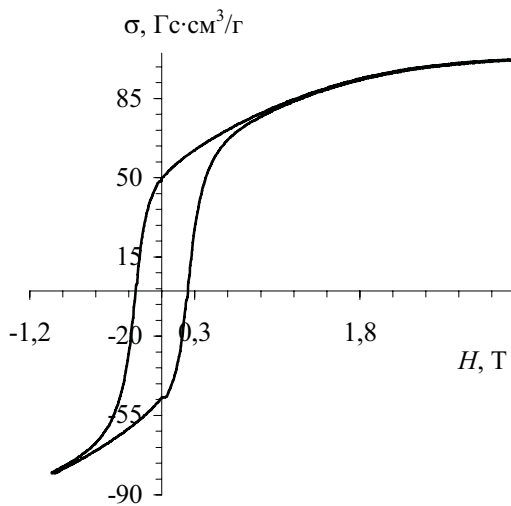


Рис. 5. Гистерезис намагниченности феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при температуре 6 К в полях до 8 Т (80 кЭ)

Подобные петли гистерезиса намагничивания получены для всех исследован-

ных ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ и $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ в интервале температур 6–300 К с шагом 50 К, по которым были определены удельные намагниченности насыщения σ_s , остаточная намагниченность σ_r и коэрцитивная сила σH_c по формуле (1):

$$n_s = \frac{\sigma_s M}{5585}, \quad (1)$$

где n_s – намагниченность насыщения, выраженная в магнетонах Бора на одну формульную единицу; M – молярная масса соответствующего феррита; 5585 – величина, равная произведению магнетона Бора (μ_B) на число Авогадро. По этой же формуле с использованием величин удельной остаточной намагниченности рассчитаны также значения остаточной намагниченности n_r , выраженной в магнетонах Бора.

Полученные значения n_s , n_r , σH_c , отношения n_r/n_s при температурах 6 и 300 К для ферритов систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ приведены в табл. 1, 2. В соответствии с двухподрешеточной моделью Гортера [1] намагниченность n_s одной формульной единицы ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при температурах 0 К теоретически равна $20 \mu_B$ и определяется разницей магнитных моментов двух антиферромагнитно ориентированных подрешеток B и A , в которых расположены соответственно 8 и 4 иона Fe^{3+} , магнитный момент которых равен $5 \mu_B$ ($n_s = (8 - 4)5 = 20 \mu_B$). В подрешетке B семь ионов Fe^{3+} находятся в октаэдрических позициях $12k$, $2a$ и один ион Fe^{3+} окружен пятью ионами кислорода (позиция $2b$). В подрешетке A два иона Fe^{3+} находятся в тетраэдрических и два в октаэдрических позициях, которые принято обозначать как $4f_1$ и $4f_2$ соответственно. В ферритах со структурой шпинели диамагнитные ионы Zn^{2+} предпочитают располагаться в тетраэдрических положениях. В связи с этим, если предположить, что ионы Zn^{2+} в структуре магнетоплюмбита так же предпочитают располагаться в тетраэдрических положениях, то при частичном замещении ионов Fe^{3+} в феррите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ионами Zn^{2+} намагниченность насыщения n_s должна возрастать.

Таблица 1

Намагниченность насыщения n_s , остаточная намагниченность n_r , коэрцитивная сила σH_c при температуре 6, 300 К и температура Кюри T_c ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

x	$T = 6 \text{ К}$			$T = 300 \text{ К}$				$T_c, \text{ К}$
	n_s, μ_B	$\sigma H_c, \text{ Э}$	n_r, μ_B	n_s, μ_B	$\sigma H_c, \text{ Э}$	n_r, μ_B	n_r/n_s	
0	19,67	2010	7,97	13,37	3070	6,29	0,470	710
0,1	19,68	2080	8,23	13,60	3154	6,40	0,470	705
0,2	19,65	2012	9,59	13,94	3114	7,18	0,515	700
0,3	19,16	1096	9,49	13,27	3042	7,23	0,545	690
0,4	16,35	1901	7,48	11,41	1901	5,51	0,483	680
0,5	14,73	1821	6,33	9,91	1812	4,40	0,444	–

Намагниченность насыщения n_s , остаточная намагниченность n_r , коэрцитивная сила σH_c при температуре 6, 300 К ферритов системы $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

x	T = 6 К			T = 300 К			
	n_s, μ_B	$\sigma H_c, \text{Э}$	n_r, μ_B	n_s, μ_B	$\sigma H_c, \text{Э}$	n_r, μ_B	n_r / n_s
0	19,41	2601	10,35	12,39	3937	6,25	0,504
0,1	19,72	2560	9,75	13,42	3964	6,34	0,472
0,2	19,41	2377	9,37	11,87	3789	6,07	0,511
0,3	19,18	2734	9,33	12,08	3560	6,10	0,505
0,4	16,31	2340	7,98	10,33	3940	5,12	0,496
0,5	13,00	3380	6,29	8,47	4289	4,15	0,492

Однако данные, приведенные в табл. 1, показывают что при температуре 6 К намагниченность насыщения ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при степенях замещения $0 \leq x \leq 0,2$ практически не меняется и при $x = 0; 0,1; 0,2$ равна 19,67; 19,68; 19,65 μ_B соответственно. Отсюда следует, что в твердых растворах ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при $0 \leq x \leq 0,2$ распределение ионов Zn^{2+} по А- и В-подрешеткам равновероятно. При дальнейшем увеличении степени замещения x от 0,2 до 0,3 без нарушения однофазности происходит уменьшение намагниченности насыщения n_s на 0,49 μ_B , а при $x = 0,4; 0,5$ образцы ферритов не являются однофазными и намагниченность насыщения n_s этих образцов уменьшается на значительную величину (2,81 и 1,62 μ_B).

Следует отметить, что полученная величина намагниченности насыщения для феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при 6 К на 0,33 μ_B меньше теоретического значения 20 μ_B . Это можно объяснить наличием незначительного количества (1,65%) немагнитной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Данные табл. 2 показывают, что при температуре 6 К намагниченность насыщения n_s кальцийсодержащих ферритов $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при $x = 0; 0,2$ на 1,32% меньше величины n_s для ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при таких же значениях x , а при $0,3 \leq x \leq 0,4$ намагниченность n_s в схожих ферритах $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$, $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ одинакова. При температуре 300 К увеличение степени замещения x от 0 до 0,2 для ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ приводит к увеличению намагниченности насыщения на 4,26%, а при дальнейшем увеличении x до 0,3 намагниченность n_s уменьшается на 4,8%. При этом величина коэрцитивной силы σH_c ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при $0 \leq x \leq 0,2$ изменяется незначительно и для $x = 0; 0,1; 0,2$ равна 3070, 3154, 3114 Э. По данным табл. 2 намагниченность на-

сыщения n_s при температуре 308 К для ферритов системы $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ несколько меньше, а коэрцитивная сила σH_c больше, чем для ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$.

Закключение. Ввиду того, что намагниченность насыщения n_s , остаточная намагниченность n_r при комнатной температуре для ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ при увеличении степени замещения x до 0,2 увеличиваются на 4,2 и 12,14% соответственно, а коэрцитивная сила σH_c не уменьшается, то можно полагать, что постоянные магниты из ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,1-0,2$) будут иметь энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ выше, чем магниты из ферритов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Литература

1. Технология производства материалов магнито-электроники / Л. М. Летюк [и др.]; под общ. ред. Л. М. Летюка. – М.: Металлургия, 1994. – 416 с.
2. High Energy Ferrite Magnets / H. Taguchi [et al.] // 7th International Conference on Ferrites, Bordeaux, 3–6 september 1996 / Bordeaux Convention Center France. – Bordeaux, 1996. – P. 3–4.
3. Structural and magnetic properties of hydrothermally synthesised $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrites / H. Mocuta [et al.] // J. of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 364, iss. 1–2. – P. 48–52.
4. Influence of the presence of Co on the rare earth solubility in M-type hexaferrite powders / L. Lechevallier [et al.] // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 316, iss. 2. – P. e109–e111.
5. On the solubility of rare earths in M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite compounds / L. Lechevallier [et al.] // J. of Phys: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 175203–175212.
6. ICDD JCPDS № 84-1531.

Л. С. Ещенко, гл. науч. сотрудник; В. А. Салоников, науч. сотрудник;
Г. М. Жук, мл. науч. сотрудник; Л. Ю. Малицкая, науч. сотрудник

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОСАДКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД НА РУП «МТЗ»

Composition and properties initial, modified, slimes heat treatment as secondary raw material for reception of technical materials, in particular, flux additive, pigments, pigments-fillers are investigated. It is shown, that the deposits obtained at sewage treatment by means of ferroferrhydrosol (FFG) represent a mix oxide oxyhydroxide iron with the zinc, nickel, chrome, phosphorus adsorbed compounds. It is positioned, that modifying of slimes by a phosphoric acid result ins to fall off of the contents of the water-soluble salts, including, chromates in products of slimes heat treatment and to change of their dispersible composition: the number and the size of agglomerates decreases.

Введение. Ежегодно в результате деятельности предприятий Республики Беларусь образуются тысячи тонн шламов, которые необходимо перерабатывать или утилизировать, чтобы предотвратить экологическое загрязнение и обеспечить полное использование природных ресурсов.

На РУП «МТЗ» в результате очистки сточных вод с помощью золя оксигидратов железа (II) и (III) (феррофериригидрозоля ФФГ) образуются осадки, которые в настоящее время не находят применения и являются отходами. В то же время имеется ряд данных [1–3], согласно которым железосодержащие гальваношламы могут использоваться как флюсующая добавка при производстве керамзита, керамических изделий; наполнитель строительных материалов; сырье для получения пигментов с оттенками красно-коричневого цвета. Ранее установлено [4], что цветовые и молярно-технические характеристики пигментных материалов, полученных термообработкой осадков, осажденных из модельных сточных вод, существенно зависят от их химического состава, т. е. содержания соединений цинка, никеля, хрома, меди, которое может составлять 5,0–15,0% в зависимости от природы сточных вод. Таким образом, использование шламов очистных сооружений предприятий как вторичного сырья для получения технических материалов по-прежнему является актуальной и важной задачей. Целью данной работы явилось исследование состава и свойств исходных, модифицированных, термообработанных шламов, образующихся при очистке сточных вод с помощью ФФГ на РУП «МТЗ», как потенциального вторичного сырья.

Методика эксперимента и методы исследования. Исходными объектами исследования явились осадки, получаемые после их отделения от сточных вод методом фильтрации на барабанном вакуум-фильтре. Пробы осадков отбирали периодически в течение двух месяцев. Образцы представляли собой пастообразные грязно-зеленого, коричнево-черного или коричневого цвета продукты, которые высушивали до постоянной массы и анализировали на

содержание основных компонентов в пересчете на оксиды. Содержание Fe_2O_3 и ZnO определяли комплексометрическим, P_2O_5 – колориметрическим, Cr_2O_3 – весовым методами [5], а также атомно-абсорбционным методом с использованием прибора «Avanta» фирмы GBC Scientific Equipment PTY LTD. Для определения содержания растворимых в воде веществ применяли метод горячей экстракции [6]. Определение размеров и формы частиц образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM–5610LV».

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 представлен химический состав образцов шламов, полученных при очистке сточных вод гальванических производств в течение декабря – января 2008–2009 гг. Согласно табличным данным содержание воды, удаляемой из шлама при $100^\circ C$, составляет 78,5–85,2%, т. е. основная масса H_2O находится в свободном состоянии. На долю H_2O , выделяющейся при повышении температуры от 100 до $850^\circ C$ приходится не более 3,5%. Водная суспензия шлама имеет слабощелочную среду.

По своему химическому составу осадки, полученные при очистке сточных вод с помощью ФФГ, можно представить как смесь оксигидратов железа с адсорбированными на них соединениями цинка, никеля, хрома, фосфора. На основании ряда данных, опубликованных в литературе, можно полагать, что взаимодействие между компонентами осадка сопровождается образованием ферритов типа шпинели $MeFe_2O_4$, хромитов $MeCr_2O_4$ и, очевидно, гидроксофосфатов $Me_3(OH)_3PO_4$. Согласно [7] возможно образование аморфных гетерополи-соединений, имеющих молекулярные звенья, включающие $Fe(Me)OH-O-$, а также фосфатные группы, содержащиеся в сточной воде. Как следует из данных табл. 1, значительная доля в шламе приходится на соединения цинка: мольное соотношение $ZnO : Fe_2O_3$ может достигать 0,8 и выше. Химическое количество хрома в пересчете на Cr_2O_3 находится на уровне 0,06–0,13 моля на 1 моль Fe_2O_3 , тогда как соединений никеля примерно в десять раз меньше.

Результаты исследования химического состава шламов

№ образца	Потери массы ¹ при 100°C, мас. %	Потери массы при нагревании до 850°C, мас. %	Содержание водорастворимых веществ, мас. %	Содержание основных компонентов ² в пересчете на оксиды, мас. %							Мольное соотношение основных компонентов – Fe ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : Cr ₂ O ₃ : NiO : ZnO : FeO
				Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	FeO	
1	84,7	86,9	0,46	54,1	2,89	3,07	0,33	0,070	16,94	1,80	1 : 0,06 : : 0,06 : 0,012 : : 0,62 : 0,07
2	85,2	87,5	0,57	53,7	2,80	3,22	0,32	0,075	16,40	2,16	1 : 0,06 : : 0,06 : 0,012 : : 0,59 : 0,09
3	82,6	85,8	0,38	44,5	4,33	5,15	0,29	0,110	18,75	2,07	1 : 0,11 : : 0,12 : 0,013 : : 0,82 : 0,10
4	81,5	85,2	0,31	44,5	6,10	5,06	0,33	0,110	19,76	2,59	1 : 0,14 : : 0,11 : 0,013 : : 0,81 : 0,12
5	83,8	87,1	0,35	47,4	3,53	5,31	0,36	0,094	18,68	2,47	1 : 0,09 : : 0,12 : 0,018 : : 0,83 : 0,12
6	78,5	82,3	0,43	47,8	3,43	5,90	0,28	0,079	16,27	2,10	1 : 0,08 : : 0,13 : 0,012 : : 0,66 : 0,10
7	81,7	84,9	0,36	45,0	3,03	5,27	0,33	0,080	16,04	2,05	1 : 0,07 : : 0,12 : 0,014 : : 0,70 : 0,10

¹ Сушка в изотермических условиях.

² Образцы высушены при 100°C до постоянной массы.

Шлам характеризуется непостоянством качественного и количественного состава (табл. 1), что связано с условиями образования сточных вод. Характерно, что наиболее значительные колебания отмечены для содержания в шламе соединений железа, которое достигает 9,0 мас. %, а также фосфатов. Содержание соединений меди, никеля находится практически на одном уровне для всех отобранных проб.

Согласно рентгенофазовому анализу шламы не содержат кристаллических фаз, при-

сутствующие в них соединения являются рентгеноаморфными. Результаты электронно-микроскопических исследований высушенного при 100°C шлама показали, что он представляет собой высокодисперсный материал, склонный к агломерации. Как видно на рисунке, *a*, исходные частицы образуют агломераты неправильной формы размером от 0,5 до 10,0 мкм. Кроме того, исследуемый материал содержит значительное количество более мелкой фракции.

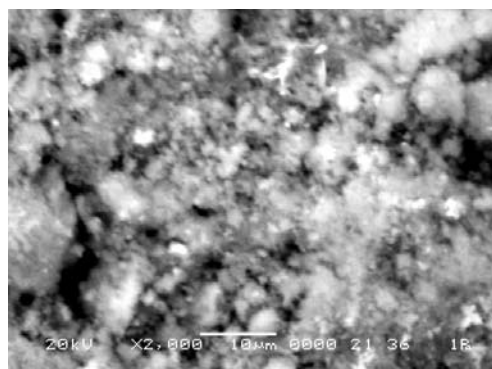
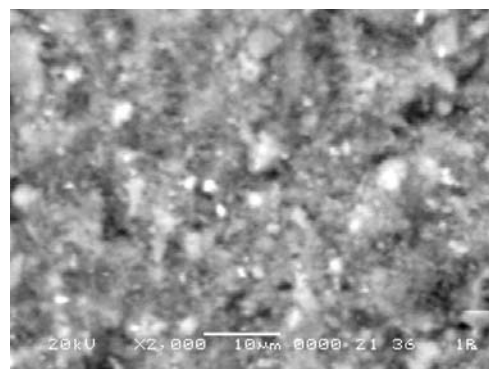
*a**б*

Рисунок. Результаты электронно-микроскопического анализа
a – исходный высушенный шлам; *б* – модифицированный высушенный шлам

**Зависимость содержания растворимых хроматов и солей
от мольного соотношения $P_2O_5 : Cr_2O_3$ в шламе**

№ образца	Температура термообработки, °С	Мольное соотношение $P_2O_5 : Cr_2O_3$ в шламе	Мольное соотношение $P_2O_5 : Cr_2O_3$ в шламе после модификации	Содержание, мас. %			
				хромсодержащих соединений		водорастворимых соединений	
				до модифицирования	после модифицирования	до модифицирования	после модифицирования
2	400	0,93 : 1,0	2,0	0,75	0,11	6,69	5,01
	600			0,26	0,02	4,25	1,19
	800			0,03	отсутствуют	1,09	0,03
4	400	1,29 : 1,0	2,5	0,84	0,17	4,17	3,01
	600			0,13	0,01	2,22	1,57
	800			0,07	отсутствуют	1,81	0,01
5	400	0,71 : 1,0	2,5	1,43	0,33	3,68	2,07
	600			0,43	отсутствуют	2,19	1,57
	800			0,07	отсутствуют	0,32	0,04

Примечание. Номера образцов соответствуют номерам в табл. 1.

Основной технологической стадией получения технических материалов на основе шлама является термообработка, при которой протекает ряд химических и физико-химических превращений. Так, при термической обработке шлама содержащийся в нем Cr (III) может окисляться до Cr (VI). Имеются данные, что присутствие гидратированных оксидов цинка, меди, никеля оказывает каталитическое действие, увеличивая скорость окисления Cr (III). Образование хроматов, растворимых в воде, приводит к увеличению содержания водорастворимых соединений, легко вымываемых из материалов и являющихся экологически опасными. Исходя из этого изучено содержание в продуктах термообработки водорастворимых соединений, включая хроматы, в зависимости от температуры термообработки.

Согласно экспериментальным данным (табл. 2) с увеличением температуры термообработки до 400°С содержание водорастворимых соединений достигает максимального значения, затем, по мере роста температуры, уменьшается. Данная закономерность характерна для всех исследованных образцов. Содержание водорастворимых хроматов в термообработанных образцах колеблется в зависимости от температуры и химического состава образцов. Характерно, что практически при одинаковом химическом количестве Cr_2O_3 в образцах шлама содержание хроматов в продуктах термообработки отличается, что может быть связано с влиянием на процесс окисления Cr (III) в Cr (VI) других компонентов, в частности ортофосфатов, присутствующих в шламе. Уменьшение количества растворимых хроматов с увеличением фосфат-ионов в шламе может быть связано с тем, что хром, входящий в состав полиядерных полимеров, в результате отщепления H_2O связывается с фосфат-ионами, образуя прочные, устойчивые, смешанные

хромфосфатные комплексы, что предотвращает окисление хрома при термообработке шлама. Исходя из этого было проведено модифицирование шлама фосфорной кислотой. Как описано ранее в работе [8], мольное соотношение $P_2O_5 : Cr_2O_3$ при этом в шламе составляло (2,0–2,5) : 1,0. Зависимость содержания растворимых хроматов и солей от мольного соотношения $P_2O_5 : Cr_2O_3$ в шламе показана в табл. 2.

Модифицирование шлама фосфорной кислотой, количество которой в пересчете на P_2O_5 составляет 2 моль на 1 моль Cr_2O_3 , приводит к резкому снижению содержания водорастворимых хроматов. При этом уже при температуре 400°С содержание CrO_3 уменьшается в несколько раз. При повышении температуры до 800–900°С полностью отсутствуют растворимые хроматы в продуктах термообработки шлама, в то время как в продуктах термообработки немодифицированных шламов обнаруживается 0,03–0,07 мас. % CrO_3 в зависимости от содержания в них фосфатов и соединений хрома.

Модифицирование шлама фосфорной кислотой значительно сокращает и общее содержание водорастворимых солей в термообработанных шламах (табл. 2). На основании анализа результатов исследований можно заключить, что наличие в шламе фосфат-ионов, химическое количество которых выше химического количества хрома в пересчете на Cr_2O_3 , предотвращает процесс окисления Cr (III) до Cr (VI), т. е. содержание растворимых хроматов в продуктах термообработки шлама зависит от мольного соотношения в нем $P_2O_5 : Cr_2O_3$. При мольном соотношении $P_2O_5 : Cr_2O_3$, равном (2,0–2,5) : 1,0, в продуктах, термообработанных при 800–900°С, растворимые хроматы практически отсутствуют. Общее содержание водорастворимых солей при этом не превышает 0,04 мас. %. Модифицирование шламов

фосфорной кислотой, как показали результаты электронно-микроскопического анализа, приводит к существенному изменению их дисперсного состава. На рисунке, *б* видно, что модифицированный продукт, как и исходный, состоит из мелких частиц, образующих значительное число агломератов. Однако по их размерам и количеству модифицированный шлам значительно отличается от исходного. Структура продукта после обработки фосфорной кислотой характеризуется большей однородностью, меньшим числом и размерами агломератов (0,3–3,0 мкм). Введение в шлам экстракционной фосфорной кислоты показало увеличение общего содержания водорастворимых солей за счет сульфатов, фторидов, присутствующих в кислоте.

Заключение. Шлам, образующийся при очистке сточных вод с помощью ФФГ, является высокодисперсным композиционным материалом с выраженной основностью, содержит хромофоры и может представлять после модифицирования ценное вторичное сырье для получения на его основе технических продуктов (пигментов, флюсуемых добавок, наполнителей).

Литература

1. Тимофеева, С. С. Современное состояние технологии регенерации и утилизации метал-

лов сточных вод гальванических производств / С. С. Тимофеева // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 3. – С. 237–245.

2. Зубарева, Г. И. Утилизация шламов гальванических производств / Г. И. Зубарева // Химическая промышленность. – 1999. – № 5. – С. 296–300.

3. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств / Л. Д. Скрылев [и др.] // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 2. – С. 168–170.

4. Красители органические и пигменты неорганические. Методы определения содержания веществ, растворимых в воде: ГОСТ 2111.9.2-75. – Введ. 28.08.75. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 5 с.

5. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – М.: Химия, 1965. – 976 с.

6. Беленький, Б. Ф. Химия и технология пигментов / Б. Ф. Беленький, Н. В. Рискин. – Л.: Химия, 1977. – 656 с.

7. Гидроксильное комплексообразование хрома (III) и железа (III) при совместном присутствии в нейтральных и слабощелочных растворах / О. Н. Чудновская [и др.] // Вес. АН БССР. Сер. хім. навук. – 1988. – № 5 – С. 7–10.

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

Л. С. Ещенко, профессор; А. В. Лис, аспирант БГЭУ; А. И. Сумич, магистрант

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ И ИХ КАЧЕСТВА

The state of the world detergent industry and detergent manufacturing in Belarus is outlined. It is noticed, that now in Belarus is available over ten detergent manufacturers among whom the in the lead place occupies Open Society «Barhim». The literature data regarding production of tableted, granulated, scaly, pastelike and gelatinous detergents are analysed. Classification of detergents is resulted, composition and way of obtaining of technical and a household purpose detergents are characterised. The role of fillers, their type in manufacture of phosphatic, low-phosphatic and non-phosphatic detergents is shown. Necessity of scientific bases development of filler producing for detergents in the Republic of Belarus is shown. Perspective directions of detergent manufacture at the present stage are noted.

Введение. Одним из направлений развития бытовой химии является разработка энерго-, ресурсосберегающих технологий, позволяющих создать конкурентоспособные синтетические моющие средства (СМС) различного целевого назначения. В последние годы ассортимент и объем производства СМС значительно расширился. Производство синтетических моющих средств в мире исчисляется десятками миллионов тонн в год, и согласно общемировым тенденциям рынок СМС будет продолжать расти. В настоящей работе приведены оценка состояния производства СМС в Республике Беларусь, классификация СМС и характеристика их состава. Отмечены перспективные направления НИР, связанные с разработкой новых составов СМС.

Состояние производства синтетических моющих средств. На рынке СМС Республики Беларусь наблюдается устойчивая тенденция дальнейшего расширения зоны коммерческого присутствия ведущих мировых производителей: американского «Procter&Gamble» и европейского «Henkel», – посредством их украинских и российских дочерних предприятий «Проктер энд Гембл Украина», «Хенкель – Ужгород», ОАО «Пемос», ОАО «Оливия Бета» и др. Также на отечественном рынке широко представлена продукция российских компаний «Нэфис Косметикс», «Сода», «Аист» и др.

Основными белорусскими производителями СМС являются ОАО «Бархим», ОАО «Брестский завод бытовой химии», ОАО «Калинковичский завод бытовой химии», ОАО «Борисовский завод пластмассовых изделий», СП ООО «Аквасан», ООО «Флир», ПООО «Белкас», ООО «Научно-производственная компания “Навигатор”», Минский химический завод «ГДхемикс», УП «Адентина», ООО НПКФ «ВЭЛТ» и др.

ОАО «Бархим» является основным в республике производителем синтетических моющих средств, на долю которого приходится 80% совокупных объемов производства продукции в стране. Предприятие осуществляет выпуск более 20-ти видов продукции, ассортимент которой превышает 100 наименований,

составляющих весь спектр синтетических моющих средств бытового назначения, а также технических моющих средств на основе сырья из России, Прибалтики, Польши, Чехии, Германии, Голландии.

Белорусско-швейцарское СП ООО «Аквасан» – крупнейшее предприятие негосударственной формы собственности в Республике Беларусь, производящее известные белорусским потребителям товары бытовой и промышленной химии. По результатам проведенной потребительской и экспертной оценки уровня конкурентоспособности стиральных порошков, представленных на отечественном рынке, стиральный порошок «Виксан» производителя ООО «Аквасан» выгодно отличается от других отечественных торговых марок более высоким уровнем качества.

Многообразие форм СМС, выпускаемых производителями, показано на рисунке. Согласно классификации все СМС можно разделить на СМС технического и бытового назначения. Технические моющие средства (ТМС) – это многокомпонентные системы, состав которых включает обезжиривающие, диспергирующие, эмульгирующие и противокоррозионные средства, а также растворители, стабилизаторы, дезодоранты, противовспениватели. В качестве составляющих данных средств чаще всего используют силикаты, фосфаты, хроматы, нитраты, карбонаты натрия, кислоты, щелочи, различные поверхностно-активные вещества. ТМС применяются для обезжиривания металлических поверхностей, для мытья и очистки промышленного оборудования, для мытья и очистки технологических и транспортирующих средств, для обработки металлических поверхностей перед покраской и др. Недостатком многих ТМС является необходимость нагревания их рабочих растворов с целью увеличения степени очистки поверхностей, что требует значительных энергозатрат. Поэтому особо актуальной задачей является разработка составов для холодного обезжиривания металлических поверхностей.

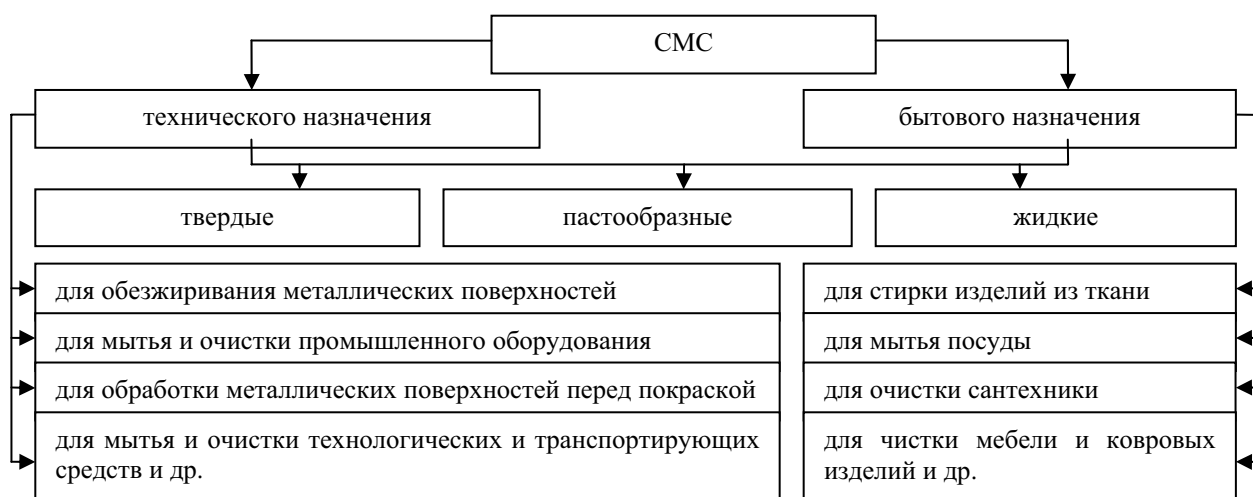


Рисунок. Классификация синтетических моющих средств

Имеется ряд патентов, в которых предложены [1–3] составы моющих средств для очистки емкостей и металлических поверхностей от нефти, нефтепродуктов и масел в химической, нефтехимической, нефтяной, нефтеперерабатывающей, машиностроительной и других отраслях промышленности, которые отличаются высокой моющей способностью при температурах 20–30°C. На кафедре ТНВ и ОХТ БГТУ разработан моющий состав [4], который можно применять для обезжиривания и очистки металлических изделий при комнатной температуре. Результаты испытания данного состава на РУП «ММЗ» показали, что разработанное порошкообразное моющее средство обладает моющей способностью при низкотемпературном обезжиривании деталей двигателя. При промывке деталей двигателя рабочим моющим составом загрязнения в виде индустриального масла и абразивного шлама удаляются полностью. Коррозия на поверхности деталей, промытых моющими составами в диапазоне исследованных концентраций, не обнаружена.

СМС бытового назначения отличаются разнообразием видов и применения. Их используют для стирки изделий из ткани, мытья посуды, очистки сантехники, чистки мебели и ковровых изделий и др. Предъявляется ряд требований к показателям качества СМС бытового назначения. Особенно важны показатели моющей, пенообразующей и отбеливающей способности, инкрустации и др. Показатель инкрустации в РБ в отличие от западных стран является необязательным. По агрегатному состоянию все СМС можно разделить на твердые (порошкообразные, таблетированные, гранулированные, чешуйчатые), пастообразные (пасты, мази) и жидкие (гелеобразные). Ведущие позиции в структуре производства и потребления занимают порошкообразные СМС. Порошкообразные СМС – это многокомпо-

нентные системы, которые обычно включают мицеллообразующие поверхностно-активные вещества (ПАВ), а также ряд наполнителей: силикаты, фосфаты, карбонаты, гидрокарбонаты и сульфат натрия, карбоксиметилцеллюлоза, парфюмерная отдушка, энзимы и др. На отечественном рынке преобладают гранулированные порошкообразные СМС, размер гранул которых зависит от способа производства. Использование распылительной сушки при производстве СМС позволяет получать заданный гранулометрический состав выпускаемой продукции. Недостатком метода распылительной сушки является высокая энергоемкость, поэтому распространение получает технология сухого смешения компонентов, которая и является основной на предприятиях республики. Недостатком СМС, получаемых методом смешения, является во многих случаях низкая степень грануляции и, следовательно, наличие частиц разного размера, вследствие чего отечественные СМС уступают по качеству продукции западных производителей.

Пастообразные СМС как средство для стирки изделий используются весьма ограничено: их основным применением является очистка сантехнических изделий. Производителями пастообразных СМС являются ОАО «Брестский завод бытовой химии» и ОАО «Калинковичский завод бытовой химии». В отношении гелеобразных СМС наблюдается устойчивая тенденция роста объема их производства. Отечественные производители СП ООО «Аква-сан», ОАО «Бархим» и ОАО «Брестский завод бытовой химии» активно осваивают их выпуск.

Несмотря на агрегатное состояние, все СМС многокомпонентные. Основную долю в их составе представляют неорганические наполнители, роль которых заключается в придании порошкам сыпучести, улучшении моющей способности, предохранении ткани от повторного осаждения на ней загрязнений, стабилизации

pH раствора, понижении пылеобразования моющих порошков, улучшении их товарных качеств, обеспечении слабого дезинфицирующего действия. В зависимости от содержания фосфатов различают бесфосфатные, малофосфатные и фосфатные СМС. Основным компонентом фосфатных СМС является триполифосфат, который при попадании со сточными водами в водоемы вызывает эвтрофикацию – массовое развитие микроскопических водорослей, бактерий и других микроорганизмов. Именно поэтому одной из тенденций развития мирового рынка СМС является замещение фосфатов в составе СМС. В бесфосфатных СМС фосфаты замещают карбонатными, силикатными и алюмосиликатными наполнителями. Например, разработан растворимый наполнитель, который не оставляет отложений на текстильных изделиях [5]. Он включает в свой состав карбонат, силикат щелочного металла при соотношении $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : (2,0-2,8)$, лимонную кислоту и др. Предложен состав из наполнителей, полученный термообработкой кристаллического слоистого силиката [6], изучены физические и химические свойства α - и δ -слоистых дисиликатов натрия, а также их емкость по ионам Ca^{2+} [7]. Предложены наполнители СМС на основе алюмосиликатов, в том числе и цеолитов.

В настоящее время производителями Республики Беларусь осуществляется выпуск фосфатных и малофосфатных СМС, однако наблюдается тенденция роста производства малофосфатных. Так, СП ООО «Аквасан» освоено производство малофосфатного стирального порошка на основе цеолит-карбонатного наполнителя. Основная доля СМС, выпускаемых ОАО «Бархим», фосфатная. Содержание фосфатов в них не более 22%. Особого внимания заслуживают наполнители, получаемые на основе жидкого стекла и фосфор-, карбонатсодержащих соединений с использованием зольгель метода, позволяющего создавать и регулировать заданное соотношение между компонентами с целью создания малофосфатных СМС. Исследования, проводимые в данном направлении, выполняются в БГТУ на кафедре ТНВ и ОХТ и кратко охарактеризованы ранее [8].

Таким образом, в мире наблюдается тенденция увеличения выпуска бесфосфатных и малофосфатных (массовая доля фосфатов 7–8%) наполнителей на основе цеолитов, алюмосиликатов или силикатов щелочных и щелочноземельных металлов. Это обусловлено, во-первых, тем, что силико- и цеолитсодержащие СМС более экологически безопасны, чем фосфаты, и, во-вторых, их производство менее энергоемко, чем производство триполифосфата натрия. Также силикатные наполнители значительно улучшают потребительские свойства СМС.

Заключение. Из оценки состояния производства СМС в Республике Беларусь и анализа литературы следует, что мировыми и отечественными производителями активно решается ряд проблематичных вопросов, таких как сокращение производства фосфорсодержащих СМС, применение энерго- и ресурсосберегающих технологий, создание новых видов продукции, отвечающей требованиям мировых стандартов по моющей способности, биохимической разлагаемости, гранулометрическому составу и др. Однако на сегодняшний день белорусские СМС не занимают лидирующих позиций на отечественном рынке, основной причиной этого является использование традиционных рецептур и способов производства СМС, в то время как ведущие производители активно внедряют инновационные технологии. Отсутствие эффективной концепции продвижения выпускаемой продукции на рынок также является причиной ограниченности спроса на отечественные СМС.

Литература

1. Моющая композиция для очистки металлической поверхности: заявка 2254366 Рос. Федерация / Х. Х. Гильманов, А. М. Екимова, Д. Х. Сафин, О. В. Софронова, О. С. Матросов, В. А. Шеепелин, И. С. Кудрявцева. – Заявл. 19.01.2004; опубл. 20.06.2005.
2. Техническая моющая композиция «Эффект»: заявка 2229503 Рос. Федерация / М. М. Маннапов. – Заявл. 27.12.2002; опубл. 27.05.2004.
3. Моющий раствор для очистки и обезжиривания металлической поверхности: заявка 2247142 Рос. Федерация / Б. М. Лебошкин, В. П. Тумбина, И. В. Протопоров, В. Я. Чинкалов, А. Ю. Пронякин, А. М. Пелих. – Заявл. 14.10.2003; опубл. 27.02.2005.
4. Моющее и чистящее средство для мытья и очистки поверхностей: заявка 20070987 Респ. Беларусь / Л. С. Ещенко, Г. М. Жук, А. И. Сумич; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – Заявл. 02.08.2006; опубл. 30.04.2009.
5. Soluble builder system: заявка 10354561 Германия / Gonzalez Rene Artiga, Schirmer-Ditze Heike, Schnepf-Hentrich Kathrin, Voelkel Heinz-Juergen. – Заявл. 21.11.2003; опубл. 14.07.2005.
6. Builder composition prepared by heat-treating crystalline layered Na silicate: заявка 6908896 США / Harald Bauer, Josef Holz, G黠nder Schimmel. – Заявл. 16.04.2002; опубл. 21.06.2005.
7. Du Zhi-gang. Сопоставление свойств слоистых дисиликатов натрия / Du Zhi-gang. – Taiyuan University of Technology, 2005. – Vol. 35, № 3. – С. 153–156.
8. Ещенко, Л. Синтетические моющие средства, их состав и получение / Л. Ещенко, В. Касилович // Наука и инновации. – 2007. – № 5 (51). – С. 47–50.

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

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРОДУКЦИИ
ОАО «ГОМЕЛЬСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД»,
ЭКСПОРТИРУЕМОЙ В СТРАНЫ ЕВРОПЕЙСКОГО СОЮЗА,
В СООТВЕТСТВИИ С ТРЕБОВАНИЯМИ РЕГЛАМЕНТА REACH**

The results of researches of JSC «Gomel Chemical Plant» products composition, exported to the European Union countries, are presented. The qualitative and quantitative composition of chemical substances, entering in the complement of products of enterprise such as technical fluoride of aluminium, artificial technical cryolite, waterless sulphite of sodium, NPK-complex fertilizers of brands 10:19:25, 16:16:16, 7:16:31 (B), ammoniated superphosphate, ammophos, and also bulk blending fertilizers, containing ammonia nitrate as the nitrogen component, is defined. Chemical, phase, quantitative and mineralogical composition of products are set and specified, physical, structural-mechanical and physical-chemical properties of products are studied with the use of methods of X-ray analysis, IR spectroscopy, thermal, electronic-microscopic, grain-size, mass spectroscopic analyses and also calculations of balances on separate cations and anions taking into account their charges.

Введение. Качество химической продукции, производимой на ОАО «Гомельский химический завод», а также на всех других предприятиях отрасли стран СНГ регламентируется соответствующей нормативной документацией – ГОСТами, ТУ. Основными показателями, регламентируемыми этими документами, являются содержание основных компонентов (для удобрений – главных питательных элементов, микроэлементов и ряда примесей, для технических продуктов – содержание основных компонентов), а также физические свойства продукта (гранулометрический состав, статическая прочность, рассыпчатость).

Согласно требованиям, вступившим в действие на территории стран Европейского Союза (ЕС), для выхода продукции на рынки этих стран продукты (вещества) подлежат процедуре «пре-регистрации» в период с 1 июня по 1 декабря 2008 г. в соответствии с нормативным документом – регламентом REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals). Принципиальным отличием требований регламента REACH от требований действующих нормативных документов является необходимость указания всех идентификационных показателей веществ, включая полный химический состав (в т. ч. примеси и добавки), молекулярную и структурную формулу одно- и многосоставных веществ, ЕС-наименование и другие идентификаторы веществ (для веществ с переменным составом).

На кафедре технологии неорганических веществ и общей химической технологии в рамках договора с ОАО «Гомельский химический завод» (ОАО ГХЗ) выполнен комплекс исследований по определению химического и фазового состава веществ, подлежащих предварительной регистрации в соответствии с регламентом REACH. В проведении исследований, помимо авторов, принимали участие научные сотрудники лаборатории физико-химических

методов исследования БГТУ Т. И. Баранникова, В. М. Кононович, Р. Я. Мельникова.

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования использовали следующую химическую продукцию ОАО ГХЗ:

- криолит искусственный технический (стандартный образец и образец из технологического процесса) – ГОСТ 10561-80;

- алюминий фтористый технический (стандартный образец и образец из технологического процесса) – ГОСТ 19181-78;

- сульфит натрия безводный – ТУ РБ 400069905.031-2006;

- суперфосфат аммонизированный (на основе хибинского и ковдорского апатитов) – ТУ РБ 400069905.023-2004;

- аммофос (на основе хибинского и ковдорского апатитов) – ТУ ВУ 400069905.030;

- удобрение азотно-фосфорно-калийное комплексное сложносмешанное марок 10:19:25, 7:16:31 (на основе хибинского апатита) – ТУ РБ 400069905.022-2003;

- удобрение азотно-фосфорно-калийное комплексное сложносмешанное марки 16:16:16 (на основе хибинского и ковдорского апатитов) – ТУ РБ 400069905.022-2003.

Для установления фазового состава указанных продуктов выполнен их рентгенофазовый и ИК-спектральный анализы. Рентгенографическое исследование проводили с использованием рентгеновского дифрактометра «D8 Advance» фирмы «Bruker» (США). ИК-спектроскопические исследования осуществляли на инфракрасном Фурье спектрометре NEXUS компании NICOLET (США). ИК-спектры осадков записывали в области $300\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. При расшифровке данных рентгенофазового анализа использовали базу данных JCPDS International Centre for Diffraction Data, отнесение полос ИК-спектров проводили с использованием справочной литературы [1, 2]. Определение количественного содержания отдельных фаз выполня-

лось согласно разработанной авторами методики путем составления балансов по катионам и анионам с учетом их заряда и интенсивности рефлексов, на основании данных анализа химического состава.

Изучение гранулометрического состава образцов удобрений по фракциям и форме гранул проводили на анализаторе частиц с цифровой обработкой изображений CAMSIZER (Германия). Исследования однородности гранул удобрений и поэлементного распределения отдельных компонентов в гранулах – на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610LV (Япония) с использованием системы электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа марки JED 22-01. Дериватографические исследования образцов комплексных удобрений выполнялись с использованием системы термического анализа METTLER TOLEDO STAR^e (модели TG-50 и DSC-30) с программным обеспечением STAR^e (Швейцария).

Содержание тяжелых металлов в образцах продуктов определяли согласно «Методике выполнения измерений содержания мышьяка, кадмия, хрома, кобальта, меди, свинца, никеля, селена, сурьмы, ванадия, марганца, олова, молибдена, цинка, железа в водных и твердых матрицах методом атомно-абсорбционной спектроскопии» (МВИ.МН 1137-99). Анализ подготовленных проб проводили на спектрометрах GBC Avanta GM и «Сатурн-3-П1» с электротермической атомизацией проб, обработку результатов – с использованием программного обеспечения спектрометров.

Результаты исследований и их обсуждение. Полученные результаты показали, что фазовый состав продуктов и распределение компонентов между отдельными фазами отличается как от данных, указанных в заводской технической документации – регламентах цехов, так и от показателей, определенных нормативными документами (ГОСТами, ТУ). Доказано протекание процессов обменного взаимодействия между компонентами систем с получением двойных солей и аддуктов при получении комплексных удобрений, которые оказывают существенное влияние на физические и физико-химические свойства продуктов.

В статье представлены результаты исследования криолита искусственного технического и сложносмешанных минеральных удобрений (ССМУ) различных марок.

Согласно ГОСТ 10561-80 криолит технический представляет собой двойную соль фтористого натрия и фтористого алюминия с химической формулой $AlF_3 \cdot nNaF$. Важным показателем качества является криолитовый модуль, представляющий отношение числа молекул NaF к числу молекул AlF_3 . При мо-

дуле 1,5–1,7 обеспечивается получение криолита, соответствующего требованиям ГОСТа.

Результаты химического анализа состава стандартного образца криолита ОАО ГХЗ, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав криолита (стандартного)

Компоненты	Содержание, мас. %
F	52,50±0,55
SiO ₂	1,28±0,08
Al	18,97±0,24
Na	20,46±0,36
H ₂ O	0,630
P ₂ O ₅	0,190
Fe ₂ O ₃	0,057

Сравнительный анализ данных по фазовому составу и количественному содержанию отдельных фаз, входящих в состав криолита, предоставленных Центральной заводской лабораторией (ЦЗЛ) ОАО ГХЗ, а также данных, полученных авторами в результате исследований (табл. 2), позволил сделать вывод, что фазовый состав выпускаемого на предприятии криолита практически по всем основным компонентам не соответствует известным литературным данным, а также данным, приведенным в нормативной документации.

Наличие в составе продукта криолита при модуле выше 1,5 подтверждается литературными данными. Присутствие в составе продукта кремнефторида алюминия подтверждается данными химического анализа (содержание SiO₂ составляет 1,28%), а фторида гидроксоалюминия – и данными ИК-спектрального анализа. В частности, полоса поглощения 3650 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям OH-группы (рис. 1). Кроме того, возможность образования данного соединения в указанной системе отмечена в [3]. В составе продукта имеется некоторое количество соединений фосфора и железа (табл. 1), однако поскольку их содержание не превышает 0,1–0,2%, то соответствующие соединения не могут быть идентифицированы физико-химическими методами, а указываются по брутто-формуле на основании балансовых расчетов.

Для установления фазового и минералогического состава комплексных удобрений был выполнен рентгенофазовый и ИК-спектральный анализ образцов, предоставленных ЦЗЛ завода. Основными фазами аммонизированного суперфосфата марок 8:30, 8:33 являются дигидрофосфат аммония, гидратированный сульфат кальция (табл. 3). Присутствие фосфора в продукте в составе фосфатов аммония принципиально отличает аммонизированный суперфосфат, производимый на ОАО ГХЗ от традиционных марок

суперфосфатов, в которых фосфор присутствует в виде дигидро- и гидрофосфатов кальция. Это различие обусловлено особенностью технологического процесса, разработанного при участии авторов статьи и предусматривающего использование в качестве исходного фосфорсодержащего сырья нерасфильтрованной фосфорнокислой суспензии, образующейся на стадии экстракции в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Суммарное содержание полуторных оксидов по данным химического анализа достигает 3%, поэтому на рентгено-

грамме имеются рефлексы, характерные для средних фосфатов железа и алюминия (рис. 2). Обращает внимание отсутствие рефлексов, характерных для сульфата аммония (в пределах чувствительности метода), что является неожиданным, поскольку традиционно $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ считается одной из основных примесей в составе аммонизированного суперфосфата. В то же время имеются четкие рефлексы, характерные для двойных солей кальция-аммония, в частности коктаита $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По нашему мнению, это обусловлено следующими причинами.

Таблица 2

Сравнительный качественно-количественный состав криолита искусственного технического

Химические вещества, входящие в состав продукта, включая примеси $\geq 1\%$ (по данным завода)	Содержание в продукте, %	Химические вещества, входящие в состав продукта, включая примеси $\geq 1\%$ (по результатам исследований)	Содержание в продукте, %
$\text{AlF}_3 \cdot 1,5\text{NaF}$ – тринатрий гексафтороалюминат	87	Na_3AlF_6 – криолит	14
		$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ – хиолит	65
		$\text{Al}(\text{OH}, \text{F})_3$ – фторид гидроксоалюминия	16
		$\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$ – кремнефторид алюминия	3,4
		H_2O – вода	0,6
AlPO_4 – фосфат алюминия	<1	AlPO_4 – фосфат алюминия	<1
FePO_4 – фосфат железа	<1	FePO_4 – фосфат железа	<1
SiO_2 – оксид кремния	1,5	SiO_2 – оксид кремния	<1
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат алюминия	<1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат алюминия	<1
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат железа	<1	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат железа	<1

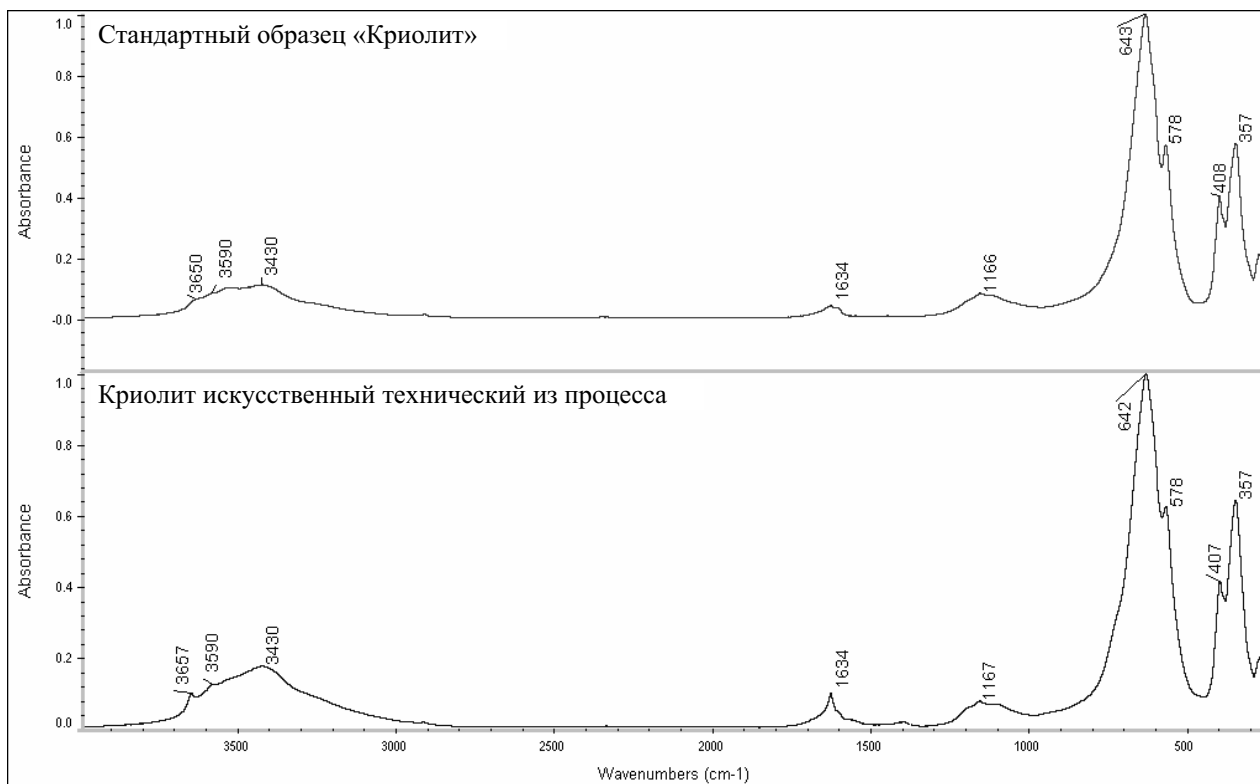


Рис. 1. ИК-спектр образца криолита «стандартного»

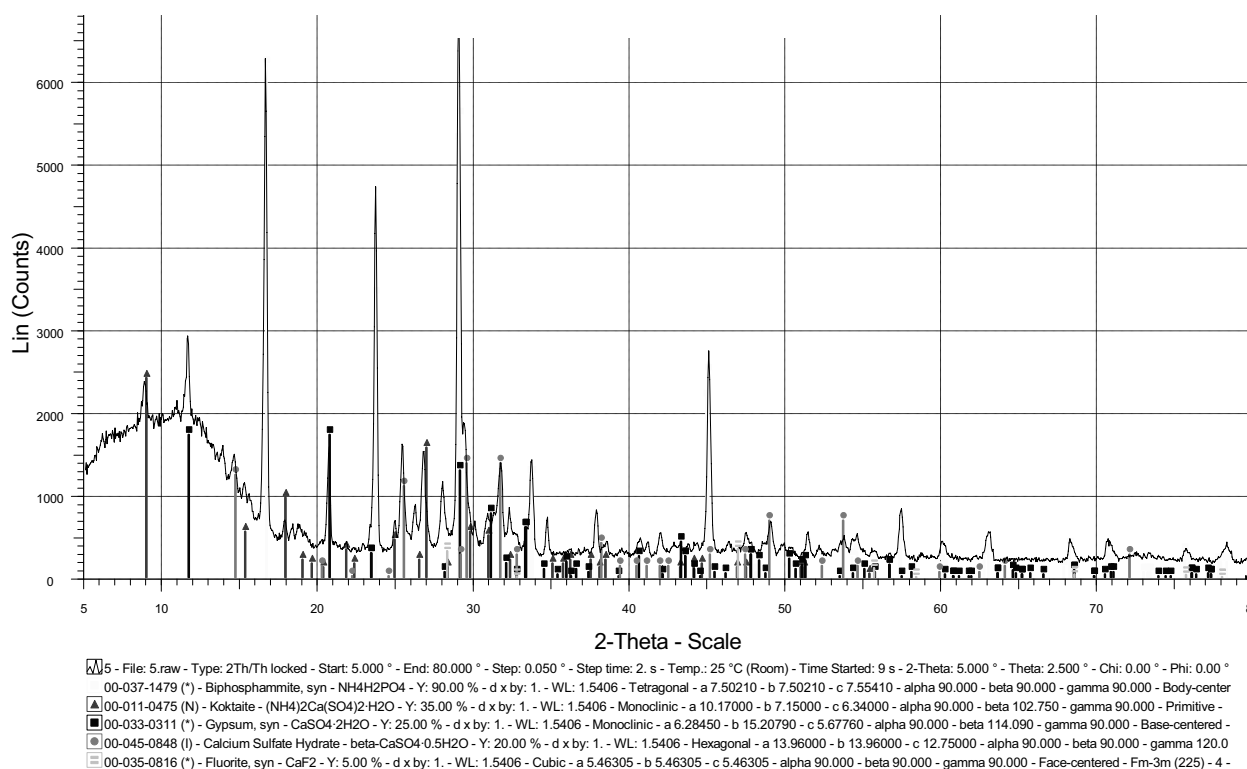


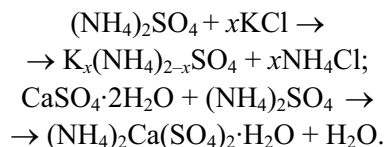
Рис. 2. Рентгенограмма суперфосфата аммонизированного из хибинского апатита марки 8:30

Таблица 3
Качественно-количественный состав суперфосфата аммонизированного из хибинского апатита марки 8:30

Все химические вещества, входящие в состав продукта (включая примеси ≥1%)	Содержание в продукте, %
NH ₄ H ₂ PO ₄ – дигидрофосфат аммония	45,1
CaSO ₄ ·2H ₂ O – гипс	7,4
CaSO ₄ ·0,5H ₂ O – сульфат кальция полугидрат	17,0
(NH ₄) ₂ Ca(SO ₄) ₂ ·H ₂ O – коктаит	24,2
CaF ₂ – фторид кальция	3,5
CaF ₂ – фторид кальция	3,5
AlPO ₄ – фосфат алюминия	1,0
FePO ₄ – фосфат железа	1,8
(NH ₄) ₂ SO ₄ – сульфат аммония	–
CaHPO ₄ – гидрофосфат кальция	–

Двойная соль кальция аммония является *инконгруэнтно растворимой* в воде, и в процессе растворения в раствор переходит только одна из солей – сульфат аммония, который и идентифицируется методами химического анализа. В то же время сульфат кальция, как труднорастворимое соединение, остается в твердой фазе. Присутствие в составе аммонизированного суперфосфата, а также ком-

плексных NPKS удобрений на его основе, двойных солей кальция аммония было установлено авторами ранее и детально описано в публикациях [4, 5]. Результаты исследований образца NPKS удобрения марки 10:19:25 представлены в табл. 4 (в скобках указано содержание компонентов по заводским данным). Обращает внимание отсутствие рефлексов, характерных для сульфата аммония, как и в случае с аммонизированным суперфосфатом. В то же время имеются четкие рефлексии, характерные для двойных солей калия-аммония, в частности для аммонийного арканита – (K, NH₄)₂SO₄. Возможность образования указанных соединений в исследуемой системе ранее описана авторами в работе [4]. Образование указанных двойных солей свидетельствует о протекании процесса конверсии хлорида калия с образующимся на стадии аммонизации сульфатом аммония по следующей схеме:



Присутствие рефлексов, отвечающих хлориду аммония, подтверждает протекание процесса конверсии и в случае введения хлорида калия совместно с ретуром в аммонизатор-гранулятор. Образование гидрофосфата аммония подтверждается значением pH водной

вытяжки, равным 7. Данные ИК-спектрального анализа подтверждают отсутствие сульфата аммония и присутствие группы HPO_4^{2-} .

Таблица 4

Качественно-количественный состав стандартного образца ССМУ марки 10:19:25

Все химические вещества, входящие в состав продукта (включая примеси $\geq 1\%$)	Содержание в продукте, %
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – дигидрофосфат аммония	16,9 (42)
KCl – хлорид калия	33,7
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – гидрофосфат аммония	13,7 (12)
$\text{K}_{0,5}(\text{NH}_4)_{1,5}\text{SO}_4$ – арканит	26,1
NH_4Cl – хлорид аммония	4,9
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – сульфат кальция полугидрат	0,5 (2)
CaHPO_4 – гидрофосфат кальция	0,4
CaF_2 – фторид кальция	0,8
AlPO_4 – фосфат алюминия	1,0
FePO_4 – фосфат железа	1,1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – сульфат аммония	следы (38)

Основными фазами удобрения марки 16:16:16 являются: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – дигидрофосфат аммония (25,1%); $[\text{K}_{0,5}(\text{NH}_4)_{0,5}]_2\text{SO}_4$ – аммонийный арканит (35,3%); KCl – хлорид калия (9,0%); $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – карбамид (8,8%); NH_4Cl – хлорид аммония (8,0%); $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ – аддукт карбамида с хлоридом аммония (9,2%).

Полученные данные подтверждают протекающие конверсионные процессы между хлоридом калия и другими компонентами системы, приводящих к образованию ряда двойных солей, а также хлорида аммония и его аддукта с карбамидом. Технология, лежащая в основе получения исследуемых марок ССМУ, предполагает введение хлорида калия по ретурному тракту на стадии гранулирования и сушки, поэтому до настоящего времени считалось, что в этом случае конверсионные процессы фактически не протекают, а весь введенный калий находится в продукте в виде хлорида калия. Таким образом, в результате выполненного комплекса исследований получены результаты, имеющие практическую значимость и научную новизну.

Результаты электронно-микроскопических исследований образцов гранулированных комплексных удобрений позволили получить данные об особенностях протекания процесса гранулирования, качестве гранул продукта и выдать практические рекомендации по его улучшению.

На микрофотографии ССМУ марки 10:19:25 (рис. 3) отчетливо видны вкрапления, а также зоны различной интенсивности. Анализ поэлемент-

ного распределения отдельных компонентов в гранулах ССМУ марки 10:19:25 (рис. 4) подтвердил факт значительной неоднородности состава гранул, неравномерности распределения основных элементов – фосфора, калия, азота – и позволил установить ее причину. Наибольшее содержание хлора и калия отмечается в местах вкраплений (зона 1), в то же время в отдельных зонах (зона 2) хлор и калий практически отсутствуют (рис. 3). Как показали исследования количественного поэлементного состава гранулы ССМУ марки 10:19:25 в зонах 1 и 2, выполненные с использованием системы электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа марки JED 22-01, состав гранулы в зоне 1 полностью соответствует хлориду калия. Состав гранул в зоне 2 существенно различается по содержанию основных элементов. Это подтверждает ранее сделанные выводы о неравномерности распределения хлорида калия в составе гранул, что является следствием недостатков стадии гранулирования, обусловленных существующей технологией введения хлорида калия в технологический процесс. Наблюдаемая на микрофотографиях ССМУ марки 16:16:16 и аммонизированного суперфосфата однородность поверхности гранул подтверждается данными их поэлементного состава. В частности, состав гранул ССМУ марки 16:16:16 в различных зонах имеет незначительные различия в пределах погрешности измерений, что свидетельствует о хорошем протекании закатки гранул.

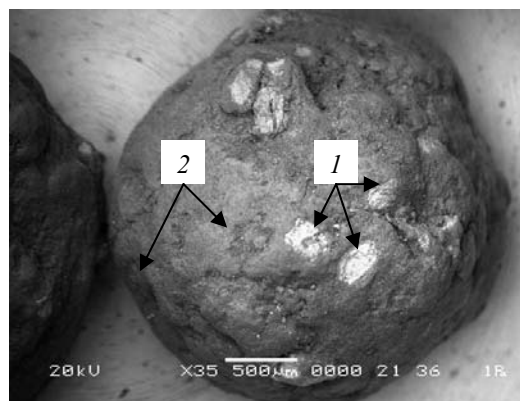


Рис. 3. Микрофотография гранулы ССМУ марки 10:19:25

Данные атомно-абсорбционной спектроскопии свидетельствуют о том, что содержание примесных элементов тяжелых, радиоактивных и других экологически вредных элементов в продукции предприятия не представляет какой-либо опасности и соответствует санитарным нормам. Дериватографические исследования образцов комплексных удобрений позволили сделать вывод об их хорошей термической стабильности. В температурном интервале до 150–160°C потеря массы не превышает 2–3%.

Для образцов комплексного удобрения марки 16:16:16 заметная потеря массы начинается в температурном интервале свыше 120°C, что обусловлено протеканием процесса разложения исходного карбамида.

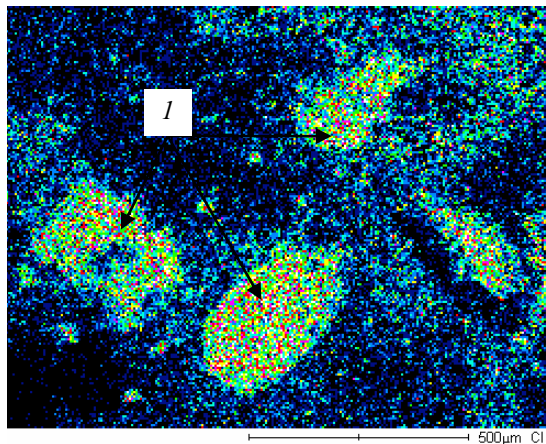


Рис. 4. Количественное распределение хлора на поверхности гранулы ССМУ марки 10:19:25

Заключение. В результате выполненного комплекса исследований установлен состав основных и примесных компонентов продукции ОАО ГХЗ. Полученные результаты позволили сделать вывод, что фазовый состав продуктов и распределение компонентов между отдельными фазами отличается как от данных, указанных в заводской технической документации – регламентах соответствующих цехов, так и от данных, приведенных в технической литературе. Доказано протекание процессов обменного взаимодействия между хлоридом калия, вводимым в технологический процесс при получении комплексных удобрений по сухому тракту стадии гранулирования, и другими компонентами

систем, приводящих к образованию ряда двойных солей, а также хлорида аммония и его аддукта с карбамидом, которые оказывают существенное влияние на свойства продуктов.

С помощью методов дериватографического, электронно-микроскопического с использованием системы электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа, гранулометрического, масс-спектрометрического анализов изучены физические, структурно-механические и физико-химические свойства продукции и выданы рекомендации по улучшению ее качества.

Литература

1. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии / И. М. Жарский [и др.]. – Минск: Фонд фундамент. исслед., 1996. – 372 с.
2. Накомото, И. Инфракрасные спектры неорганических координационных соединений / И. Накомото; пер. с англ. А. И. Григоров, Э. Г. Тетерин. – М.: Мир, 1966. – 290 с.
3. Зайцев, В. А. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья / В. А. Зайцев, А. А. Новиков, В. И. Родин. – М.: Химия, 1982. – 248 с.
4. Дормешкин, О. Б. Малоотходная технология получения новых видов серосодержащих комплексных NPKS удобрений / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 3–8.
5. Дормешкин, О. Б. Ресурсосберегающие технологии получения комплексных удобрений на основе многокомпонентных водно-солевых систем: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.01 / О. Б. Дормешкин. – Минск, 2008. – 398 с.

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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СИРИЙСКИХ ФОСФОРИТОВ И ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ

The results of acid decomposition researches of alternative kinds of the phosphatic raw materials are presented. The obtained data has allowed to establish physical and chemical features of acid decomposition of Karatau and the Syrian phosphorites, caused by distinction in mineralogical structure and properties of formed crystals of phosphogypsum.

The optimum technological conditions of acid decomposition process of the specified kinds of the phosphatic raw materials, providing achievement of the maximum degree of decomposition is proved at a minimum quantity of the liquid phase entered into process that allows to lower considerably power expenses at the subsequent stages of granulation and drying in obtaining phosphorus complex NP and NPK fertilizers.

Введение. Производство и применение комплексных удобрений является наиболее перспективным направлением, как в ведущих европейских странах, так и в мире вообще. Использование комплексных форм минеральных удобрений позволяет существенно снизить затраты на их подготовку, транспортировку, внесение, повысить равномерность распределения по площади поля. В условиях дефицита фосфорных удобрений применение комплексных удобрений позволяет решить проблему сбалансированности минерального питания для отдельных культур или групп культур. Сегодня производство комплексных удобрений должно быть ориентировано на получение максимального эффекта от их использования, что возможно при сбалансированном соотношении элементов минерального питания с учетом биологических особенностей возделываемых культур и состояния плодородия почв.

Следует отметить, что на фоне негативных общемировых тенденций, связанных с непрерывным удорожанием фосфатного сырья и сложностями в обеспечении его поставок, дефицитом апатитового концентрата, одной из важнейших задач, стоящих перед учеными и производителями фосфорсодержащих удобрений республики является поиск альтернативных источников сырья, таких как фосфориты.

С учетом вышеизложенного особый интерес представляет изучение особенностей процесса кислотного разложения Сирийских фосфоритов и фосфоритов Каратау, теоретическое и экспериментальное обоснование оптимального технологического режима разложения этих фосфоритов. Выбор данных источников сырья обусловлен тем, что в ходе переговоров, проведенных правительством Республики Беларусь с руководством Сирии, а также прямых переговоров руководства ОАО «Гомельский химический завод» (ГХЗ) в Сирии достигнута договоренность о заключении контракта на поставку указанных фосфоритов в республику. Кроме того, в настоящее время ведутся переговоры о

возможности поставки фосфоритов Каратау в страну. Данное сырье является для предприятия новым, поэтому в рамках заключенного хоздоговора кафедры с предприятием перед нами была поставлена задача изучить особенности кислотного разложения указанных видов сырья для условий ГХЗ.

Для решения обозначенной задачи рассмотрено влияние концентрации серной кислоты, продолжительности процесса разложения и соотношения реагирующих компонентов (нормы кислоты) на коэффициент разложения фосфатного сырья.

Результаты исследований и их обсуждение. При изучении влияния концентрации серной кислоты на процесс разложения фосфорита Каратау норма серной кислоты принималась равной 105% в расчете на фосфорную кислоту. Массовая доля H_2SO_4 в жидкой фазе, изменялась в интервале от 30 до 65% по массе. Разложение проводили при температуре $(80 \pm 0,5)^\circ C$.

Результаты химического анализа, полученные в процессе разложения фильтратов и осадков, а также рассчитанные коэффициенты разложения фосфатного сырья представлены на рис. 1.

На рисунке видно, что изохрона зависимости коэффициента разложения фосфорита Каратау от концентрации исходной серной кислоты $X_p = f(C(H_2SO_4))$ при $80^\circ C$ имеет экстремумы в области концентраций серной кислоты 30–65%. Максимальный коэффициент разложения фосфорита Каратау достигается при использовании серной кислоты с концентрацией 50–55%.

Другим технологическим параметром, определяющим характер протекания процесса разложения, является продолжительность процесса кислотного разложения. С увеличением продолжительности коэффициент разложения резко увеличивается в течение первых 2,0–2,5 ч, при дальнейшем протекании процесса увеличение коэффициента разложения носит незначительный характер, что представляется закономерным. Таким образом, оптимальным режимом сернокислотного разложения фосфорита

Каратау при 80°C является: использование серной кислоты концентрацией 50–55%, продолжительность кислотного разложения 2,0–2,5 ч. В этих условиях коэффициент разложения достигает 97%.

При изучении особенностей процесса сернокислотного разложения Сирийского фосфорита (с учетом его большей активности по сравнению с апатитом) норма серной кислоты принималась равной 90% от стехиометрической на связывание всех основных и полуторных оксидов, присутствующих в фосфорите. Разложение проводили при тех же условиях, что и для фосфорита Каратау. Результаты химического анализа фильтратов и осадков, а также рассчитанные коэффициенты разложения фосфатного сырья представлены на рис. 2.

Как видно, кривая зависимости коэффициента разложения Сирийского фосфорита от концентрации исходной серной кислоты $X_p = f(C(H_2SO_4))$ при 80°C имеет два максимума и один минимум в области концентраций серной кислоты 30–65%. Наибольший коэффициент разложения достигается при использовании

серной кислоты с концентрацией 35 и 55%, а при использовании 45%-ной серной кислоты наблюдается минимум.

При изучении влияния соотношения исходных компонентов (нормы кислоты) на коэффициент разложения Сирийского фосфорита установлено, что при увеличении нормы кислоты с 90 до 110% коэффициент разложения фосфорита увеличивается в среднем на 5%.

На основании результатов исследований можно сделать вывод о незначительном влиянии нормы серной кислоты на коэффициент разложения фосфорита по сравнению с влиянием концентрации кислоты. Для разработки технологического режима разложения фосфорита серной кислотой большой интерес представляет более детальное изучение области концентраций, близких ко второму максимуму на кривой зависимости $X_p = f(C(H_2SO_4))$. Дополнительные результаты исследований подтверждают, что оптимальным значением концентрации серной кислоты, обеспечивающим достижение максимальной степени разложения при минимальном количестве введенной в процесс жидкой фазы является 55%.

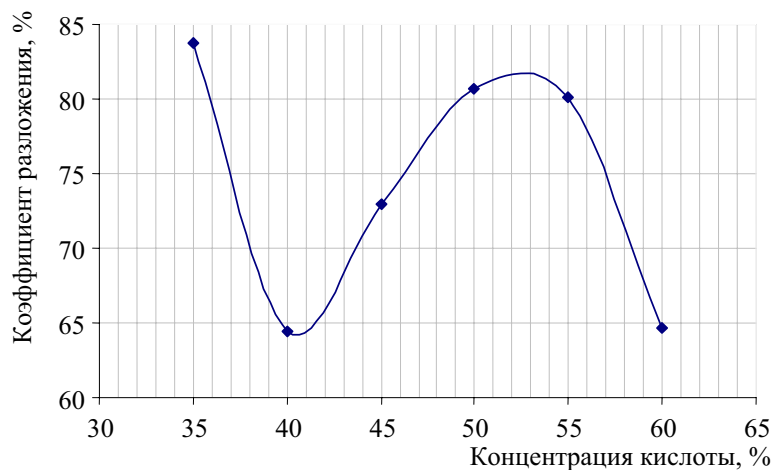


Рис. 1. Зависимость коэффициента разложения фосфорита Каратау от концентрации серной кислоты

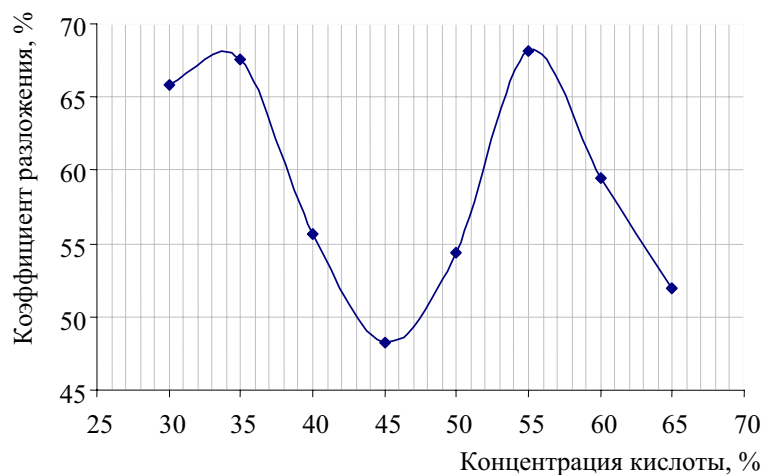


Рис. 2. Зависимость коэффициента разложения Сирийского фосфорита от концентрации серной кислоты

C-35 & C-45 & C-55

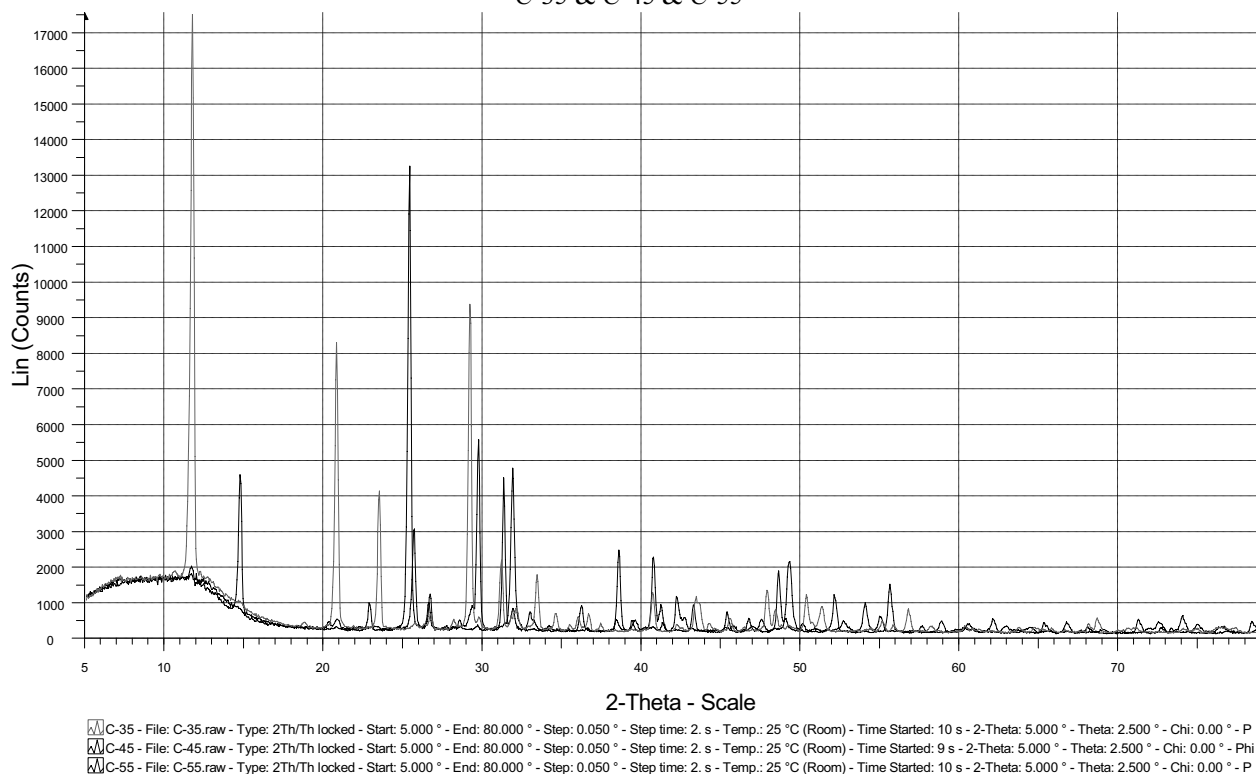


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, полученных при концентрации серной кислоты 35, 45 и 55%

Максимальный коэффициент разложения (87,3%) достигается при использовании кислоты с концентрацией 55% и продолжительности разложения 2 ч.

Для объяснения механизма процесса сернокислотного разложения и теоретического обоснования полученных экспериментальных результатов выполнен рентгенофазовый, электронно-микроскопический и ИК-спектральный анализ образцов твердой фазы, образующейся при различных условиях ведения процесса. Результаты ИК-спектрального и рентгенофазового анализов свидетельствуют о значительном различии фазового и минералогического состава твердой фазы, образующейся при использовании серной кислоты в интервале изменения ее концентрации от 35 до 55 мас. %.

Данные рентгенофазового анализа образцов, полученных в процессе разложения твердой фазы согласно JCPDS International Centre for Diffraction Data, показали (рис. 3), что фаза представлена сульфатом кальция различной степени гидратности, а также α -кварцем. Установлено, что изменение концентрации серной кислоты при проведении процесса разложения в изотермических условиях (80°C) ведет к существенному изменению характера кристаллизации и фазового состава образующегося осадка. Так, при использовании серной кислоты концентрацией 35% сульфат кальция кристаллизуется преимущественно в виде гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), при использовании кислоты

концентрацией 45% – преимущественно в виде полугидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), а при использовании серной кислоты концентрацией 55% – в виде ангидрита (CaSO_4). Полученные данные значительно отличаются от известных литературных данных характером кристаллизации сульфата кальция в процессе сернокислотного разложения в присутствии оборотной фосфорной кислоты применительно для условий получения экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Известно, что основной фазой, образующейся при получении ЭФК в производственных условиях в температурном интервале 65–85°C, является гипс [1], тогда как кристаллизация ангидрита наблюдается при температурах свыше 100°C.

Результаты ИК-спектроскопии осадков (рис. 4) подтверждают выводы рентгенофазового анализа о присутствии в образцах C-35, C-45, C-55 сульфата кальция преимущественно в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 [2, 3]. На это указывают полосы поглощения в областях 3600–3200 и 1700–1600 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям ОН-групп и деформационным колебаниям H_2O . Из анализа ИК-спектров осадков следует, что в образце C-55 присутствует адсорбционная вода и небольшое количество $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (плечи при 3600–3560 cm^{-1}). Кроме того, полосы при 1456, 1430 и 865 cm^{-1} указывают на присутствие карбонат-иона, входящего в состав исходного фосфорита. Интенсивность этих полос выше

в осадке C-45, что согласуется с данными о значительно меньшей степени разложения фосфорита при использовании серной кислоты концентрацией 45%. Присутствие в исследуемых образцах SiO_2 (α -кварца), установленное методом рентгенофазового анализа, подтверждается наличием в ИК-спектрах слабых полос при $800\text{--}780\text{ см}^{-1}$.

Результаты исследований физико-химических особенностей кислотного разложения фосфоритов, а также основные выводы о характере влияния условий разложения на основные технологические показатели процесса, полученные на основании данных химических, рентгенофазовых и ИК-спектральных исследований, наглядно подтверждены электронно-микроскопическим анализом. В частности, размер, форма и морфология кристаллов осадков, образующихся при сернокислотном разложении, существенно различаются в зависимости от концентрации применяемой серной кислоты.

Оптимальные условия кристаллизации наблюдаются при использовании серной кислоты концентрацией 35%. При этом сульфат кальция осаждается в виде отдельных, достаточно крупных призматических монокристаллов ромбической сингонии, сильно развитых вдоль вертикальной единичной оси, размером до 100 мкм (рис. 5). При этом состав осадка достаточно однороден по форме и размерам кристаллов. Характер образующихся в этих условиях кристаллов в значительной степени

обуславливает хорошие реологические свойства образующихся фосфорнокислых суспензий, их высокую текучесть и низкую вязкость.

Полугидрат сульфата кальция кристаллизуется в виде призматических игольчатых кристаллов, образующих отдельные сростки, продольный размер которых не превышает $2\text{--}5\text{ мкм}$. Значительное ухудшение процесса разложения при использовании серной кислоты концентрацией 45% подтверждается данными рис. 5, на котором идентифицируются отдельные зерна неразложившегося фосфатного сырья. Данные электронно-микроскопических исследований позволили установить, что значительное ухудшение процесса разложения является следствием протекания процесса пассивации зерен фосфатного сырья, в частности осаждения кристаллов полугидрата сульфата кальция на отдельных зернах фосфорита с образованием плотного слоя, существенно затрудняющего диффузионные процессы. Образующиеся в этих условиях фосфорнокислые суспензии характеризуются максимальной вязкостью и наименьшей текучестью.

При использовании кислоты концентрацией 55% образующиеся кристаллы ангидрита имеют прямоугольную форму, размер $\sim 10\text{ мкм}$. В процессе кристаллизации происходит их срашивание с появлением неизометричных прочных сростков (рис. 5), что облегчает условия протекания диффузионных процессов и приводит к существенному улучшению реологических свойств фосфорнокислых суспензий.

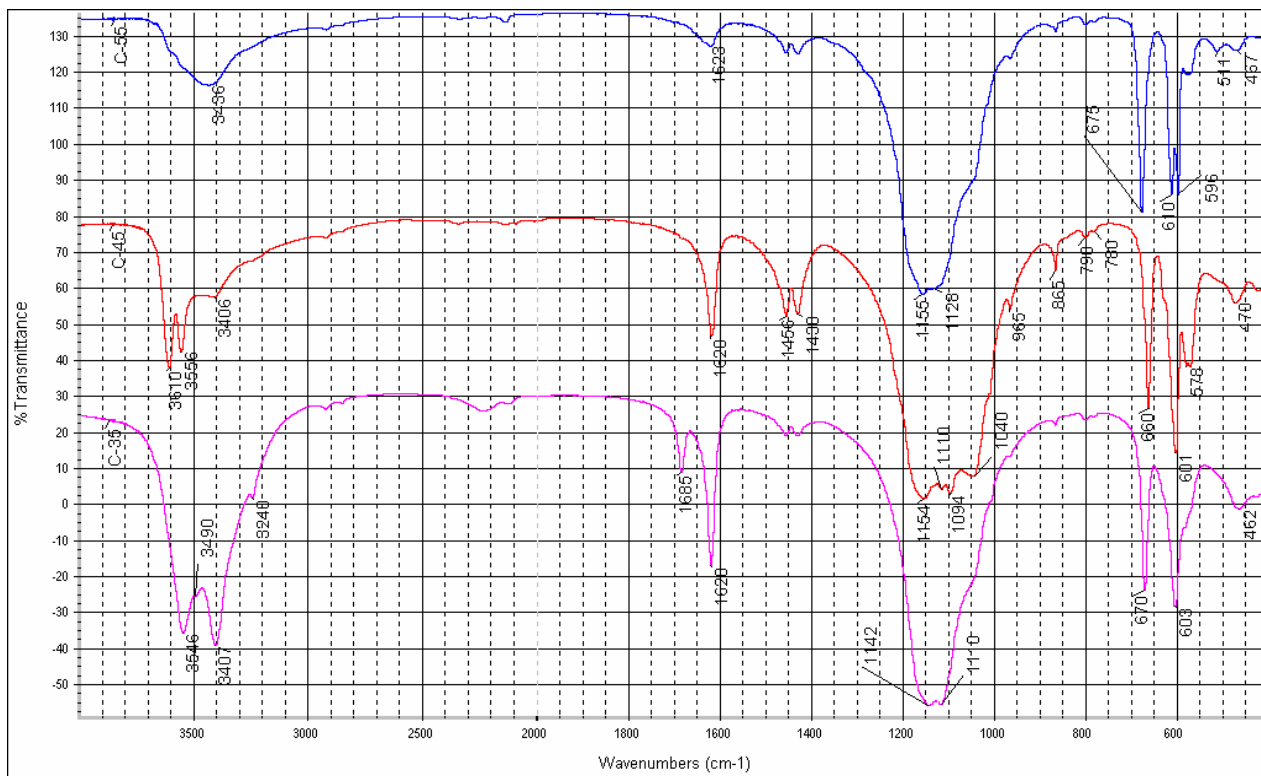


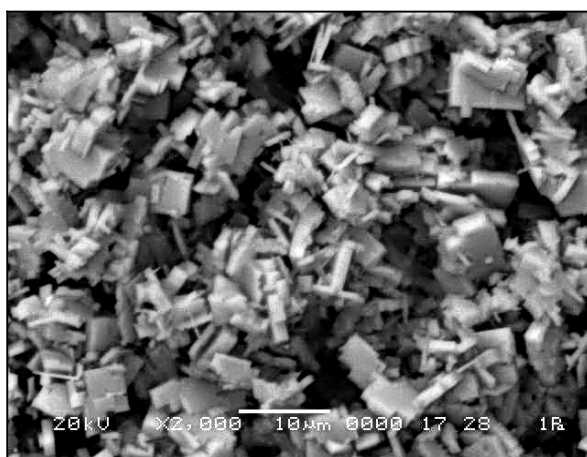
Рис. 4. ИК-спектры образцов, полученных при концентрации серной кислоты 35, 45 и 55%



a



б



в

Рис. 5. Микрофотографии образцов осадков, полученных при сернокислотном разложении Сирийских фосфоритов (увеличение 2000). Концентрация серной кислоты, мас. %:
a – 35; *б* – 45; *в* – 55

Заключение. Полученные с использованием физико-химических методов исследований данные позволили установить физико-химические особенности кислотного разложения альтернативных видов фосфатного сырья Сирийских фосфоритов и фосфоритов Каратау, обусловленные различием в минералогическом составе и свойствах образующихся кристаллов фосфогипса.

Обоснован оптимальный технологический режим процесса кислотного разложения указанных видов фосфатного сырья, обеспечивающий достижение максимальной степени разложения при минимальном количестве введенной в процесс жидкой фазы, что позволит значительно снизить энергетические затраты на

последующих стадиях гранулирования и сушки при получении комплексных фосфорсодержащих NP и NPK удобрений.

Литература

1. Копылев, Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Б. А. Копылев. – Л.: Химия, 1981. – 222 с.
2. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии / И. М. Жарский [и др.]. – Минск: Фонд фундамент. исслед., 1996. – 372 с.
3. Накомто, И. Инфракрасные спектры неорганических координационных соединений / И. Накомто, пер. с англ. А. И. Григоров, Э. Г. Тетерин. – М.: Мир, 1966. – 290 с.

В. О. Шабловский, зав. сектором неорганических сорбентов и антикоррозионных покрытий; А. В. Тучковская, ст. науч. сотрудник;
В. А. Рухля, науч. сотрудник; О. Г. Пап, мл. науч. сотрудник;
О. В. Ивашина, мл. науч. сотрудник (НИИ ФХП БГУ);
А. С. Стромский, зав. научно-исследовательским технологическим отделом (ОАО «Белгорхимпром»)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ ИЗ ОБОРОТНЫХ ЩЕЛОКОВ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРИДА КАЛИЯ

The extraction techniques of alkaline-earth metal bonds from reverse leach (potash fertilizer manufacture of CJS «Belaruskali») are considered. Conditions which are necessary for separate extraction of calcium and magnesium compounds have been established. Calcium compounds are precipitated in the calcium hydrophosphate form, and magnesium compounds – in the magnesium hydroxide form. These products are characterized by high cleanliness. Calcium hydrophosphate is harmful impurity free and it can be used as the fodder additive. Magnesium hydroxide can be used for magnesium oxide production. The pilot plant for separate extraction of calcium and magnesium compounds from reverse leach was developed.

Введение. В процессе производства калийных удобрений из сильвинито-галитовых пород Старобинского месторождения на галургической фабрике четвертого рудоуправления ОАО «Беларуськалий» в оборотных солевых растворах (щелоках), содержащих хлориды калия и натрия, происходит существенное накопление сопутствующих примесных солей: хлоридов кальция и магния. Указанные примеси понижают растворимость сильвина, что приводит к снижению его выхода, а гигроскопичный хлорид магния, соосаждаясь с хлоридом калия, вызывает комковатость и слеживаемость конечного продукта. Сами соединения магния и кальция являются востребованными в различных отраслях промышленности. Так, оксид магния используют для производства огнеупорных материалов, магнезиального цемента и строительных материалов на его основе, в качестве вулканизирующего агента в резиновой промышленности, в медицине и в фармацевтике [1]. Фосфаты кальция являются ценными минеральными добавками в корма сельскохозяйственных животных и птицы, способствующие их росту, улучшению качества мяса, жирности молока [2]. По этим причинам задача выделения соединений магния и кальция из оборотных щелоков галургического производства является актуальной, особенно учитывая недостаточность сырьевой базы Беларуси.

Основная часть. В литературе известны следующие способы очистки солевых растворов от соединений кальция и магния [3, 4, 5]:

- 1) содовый;
- 2) известково-содовый;
- 3) известково-сульфатно-содовый;
- 4) содово-каустический;
- 5) катионообменный.

В содовом способе в щелок добавляют соду, осаждающую карбонат кальция и частично магний в виде гидроксида. Этот метод, будучи наиболее простым и экономичным, не обеспе-

чивает полноту осаждения магния и пригоден только для щелоков с невысоким (до 1 мас. %) его содержанием [3].

В известково-содовом способе в щелок одновременно прибавляют соду и известь, при этом достаточно полно удаляются и кальций в виде карбоната и магний в виде гидроксида [3].

Известково-сульфатно-содовый способ очистки щелоков от соединений кальция и магния осуществляют в две стадии. Сначала в щелок вводят сульфат натрия и известь, в результате чего магний осаждается в виде гидроксида, а кальций переходит в гипс. На второй стадии гипс превращают в карбонат кальция, пропускавая через раствор углекислый газ (дымовые газы) или добавляя соду. Недостатками обоих известково-содовых способов являются необходимость применения нескольких осадителей, а также необходимость длительного отстаивания солевых растворов для их осветления и выпадения осадков [4].

При осуществлении содово-каустического способа в щелок одновременно добавляют кальцинированную и каустическую соду. В осадок выпадает гидроксид магния и карбонат кальция. Данный способ обеспечивает высокую степень удаления соединений магния и кальция из щелоков (остаточные концентрации не превышают 4–5 мг/дм³), образующиеся осадки выпадают быстрее, чем в способах с применением извести [4, 5].

Катионообменный способ очистки щелоков с помощью катионита в натриевой форме не нашел распространения из-за высокой стоимости расходных материалов, недостаточной механической стойкости смол и трудностей с утилизацией стоков.

Следует отметить, что недостатком всех существующих способов очистки щелоков от соединений кальция и магния является то, что они обеспечивают совместное осаждение, в то время как практическую ценность представляет именно раздельное выделение необходимых

для промышленного использования соединений кальция и магния. По этой причине целью данной работы являлось исследование способов раздельного выделения соединений кальция и магния из оборотных щелоков калийного производства ОАО «Беларуськалий» для последующего использования образующихся осадков в промышленности. В НИИ физико-химических проблем были изучены процессы осаждения соединений магния и кальция из оборотных щелоков с помощью различных осадителей в виде гидроксидов, карбонатов, фосфатов. Для исследования использовали оборотный щелок следующего состава (мас. %): KCl – 10,31, NaCl – 16,98, MgCl₂ – 2,55, CaCl₂ – 2,17, CaSO₄ – 0,05, H₂O – остальное. Суммарная концентрация удаляемых примесей кальция и магния составляла 4,72 мас. %. Щелок характеризовался плотностью 1,33 г/дм³ и концентрациями хлоридов магния и кальция соответственно 0,23 и 0,20 моль/дм³, рН щелока был равен 6,97.

С целью определения условий осаждения гидроксидов кальция и магния было проведено потенциометрическое титрование щелока гидроксидом натрия концентрации 5 моль/дм³. К 0,1 дм³ щелока при постоянном перемешивании по каплям добавляли натриевую щелочь, а значения рН раствора фиксировали с помощью рН-метра «Hanna рН 211». Кривая потенциометрического титрования щелока приведена на рис. 1, на ней отчетливо наблюдаются два скачка, соответствующие образованию сначала гидроксида магния как менее растворимого, а затем гидроксида кальция. Поскольку скачки достаточно удалены друг от друга, можно утверждать, что осаждение гидроксида магния заканчивается раньше, чем начинается осаждение гидроксида кальция.

Концентрации магния и кальция, рассчитанные по кривой потенциометрического титрования, составляют 0,26 и 0,24 моль/дм³, что удовлетворительно согласуется с данными по составу щелока, а значит метод потенциометрического титрования может использоваться для оперативного анализа солей магния и кальция при совместном присутствии.

Результаты потенциометрического титрования свидетельствуют, что из оборотных щелоков с помощью расчетного количества гидроксида натрия можно осаждать либо гидроксид магния, либо смесь гидроксидов кальция и магния. Анализ сухого, не отмытого дистиллированной водой осадка, проведенный методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре ААС-5, показал для случая осаждения гидроксида магния, что, помимо основного компонента (69,90 мас. %), соосаждаются KCl (9,00 мас. %), NaCl (21,00 мас. %) и следовые количества соединений кальция. При осаждении смеси гидроксидов в сухом, не отмытом дис-

тиллированной водой остатке обнаруживают Mg(OH)₂ (51,90 мас. %), Ca(OH)₂ (43,20 мас. %) и примеси KCl и NaCl. После отмывки осадков водой примеси хлоридов калия и натрия удаляются и остаются чистые гидроксиды кальция и магния. Полученные осадки являются хорошо окристаллизованными, творожистыми по внешнему виду, быстро фильтрующимися. Следует отметить, что при осаждении гидроксидов практически весь кальций и магний удаляются из щелока. Так, остаточные концентрации хлоридов кальция и магния в фильтрате щелока, определенные спектрометром ААС-5, составляют соответственно 4 и 5 мг/дм³, что менее 0,02% от их исходного количества.

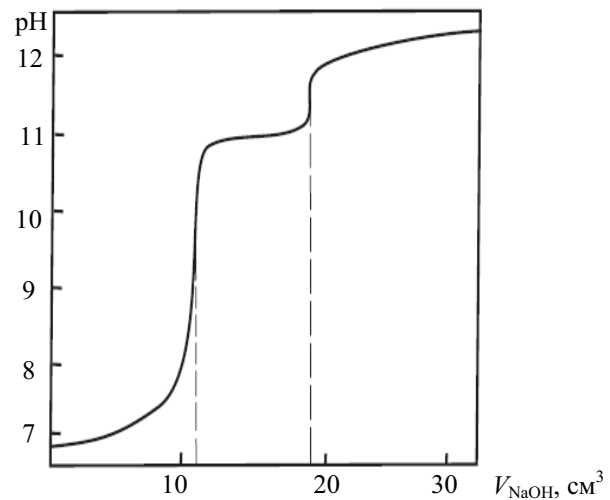


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования щелока 5 М NaOH

Поскольку при щелочном осаждении осадок гидроксида магния содержит незначительное количество гидроксида кальция, целесообразным было опробовать другие варианты их раздельного выделения. Нами было установлено, что при обработке щелока раствором дигидрофосфата натрия происходит полное осаждение кальция в виде гидрофосфата, а магний остается в растворе, так как кислые фосфаты магния, равно как и дигидрофосфат кальция, являются растворимыми в воде. После отделения осадка гидрофосфата кальция щелок обрабатывают раствором гидроксида натрия и отделяют гидроксид магния. В результате из магния и кальция щелока получают два ценных продукта: кормовой фосфат кальция и гидроксид магния.

На основе этого варианта выделения магния и кальция из щелоков нами разработана принципиальная схема опытной установки, изображенная на рис. 2. Процесс на опытной установке осуществляется следующим образом: часть оборотного щелока перед теплообменниками с температурой 50–60°C отбирается и подается в реактор (3), в него дозируется из мешалки (1) раствор дигидрофосфата натрия NaH₂PO₄.

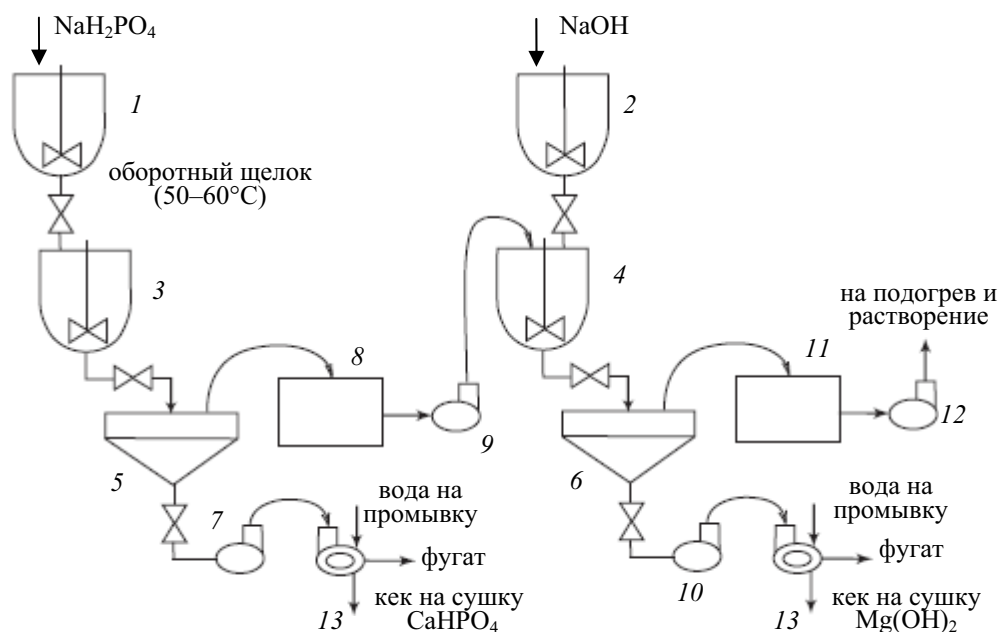


Рис. 2. Принципиальная схема опытной установки выделения солей кальция и магния из оборотных щелоков:

- 1, 2 – мешалка (63 дм³); 3, 4 – реактор с мешалкой (250 дм³);
 5 – сгуститель (пилотная установка AKASET); 6 – сгуститель; 7, 9, 10, 12 – насос;
 8, 11 – бак щелока (0,5 м³); 13 – центрифуга типа ОГШ

В реакторе (3) происходит осаждение кормового фосфата CaHPO_4 , который направляется на сгущение в сгуститель (5), для чего может использоваться пилотная установка AKASET. Сгущенный продукт насосом (7) подается на центрифугу (13) для обезвоживания и промывки осадка (может быть использована пилотная центрифуга или другая типа ОГШ). Обезвоженный осадок далее отправляется на сушку. Слив сгустителя с низкой концентрацией Ca^{2+} осуществляется в бак (8), затем для осаждения ионов Mg^{2+} насосом (9) подается в реактор (4), в который из мешалки (2) дозируется раствор гидроксида натрия. В реакторе (4) происходит осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$, после чего пульпа поступает на осаждение в сгуститель (6).

Сгущенный продукт насосом (10) направляется на обезвоживание в центрифугу (13). При отсутствии второй центрифуги процесс можно осуществлять периодически с обезвоживанием осадка на одной центрифуге. Для промывки осадка в центрифугу (13) подается вода. Полученный кек из центрифуги отправляется на сушку.

Заключение. Проведенное исследование показало возможность отдельного выделения соединений кальция и магния из оборотных щелоков калийного производства в виде важных химических продуктов: гидрофосфата

кальция и гидроксида магния. Полученные продукты характеризуются высокой чистотой, отсутствием вредных загрязнений, что позволяет использовать гидрофосфат кальция в качестве кормовой добавки, а гидроксид магния – для получения оксида магния. Предложена принципиальная схема опытной установки для отдельного извлечения магния и кальция из оборотных щелоков.

Литература

1. Рипан, Р. Неорганическая химия. Химия металлов: в 2 т. / Р. Рипан, И. Четяну; под ред. В. И. Спицына, И. Д. Колли. – М.: Мир, 1971. – Т. 1. – 560 с.
2. Корма и биологически активные вещества / Н. А. Попков [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2005. – 881 с.
3. Позин, М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот): в 2 ч. / М. Е. Позин. – 4-е изд. – Л.: Химия, 1974. – Ч. 1. – 792 с.
4. Позин, М. Е. Технология минеральных удобрений: учеб. пособие для вузов / М. Е. Позин. – 6-е изд. – Л.: Химия, 1989. – 352 с.
5. Крашенинников, С. А. Технология соды: учеб. пособие для вузов / С. А. Крашенинников. – М.: Химия, 1988. – 304 с.

В. О. Шабловский, зав. сектором неорганических сорбентов и антикоррозионных покрытий; А. В. Тучковская, ст. науч. сотрудник;
В. А. Рухля, науч. сотрудник; О. Г. Пап, мл. науч. сотрудник;
О. В. Ивашина, мл. науч. сотрудник (НИИ ФХП БГУ)

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ АЛЮМО-ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Based on the results of investigation of aluminum-vanadium catalyst interactions with orthophosphoric acid, the possibility of complex processing of this catalyst and utilization of obtained products has been demonstrated. The composite consisted of used aluminum-vanadium catalyst АВК-10 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 81,1\%$ and $\text{V}_2\text{O}_5 \sim 11,9\%$ by weight) and ortho-phosphoric acid was thermally treated under special regimes. This gave a solid polyphosphate sorbent with general chemical formula $\text{H}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The sorptive capacity of the product measured in relation to ammonia absorption was to 198 mg of NH_3 per 1 g of sorbent. The polyphosphate sorbent can be used for purification of industrial emissions, containing ecologically dangerous components having basic properties such as ammonia, amines etc. As a result of growth solution evaporation, the vanadil phosphate $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been obtained that showed high catalytic activity in the reactions of the alcohols dehydration.

Введение. В настоящее время отходы, содержащие ванадий, являются ценным сырьем, которое может найти применение в металлургической и химической промышленности Республики Беларусь, с учетом того, что других источников поступления ванадийсодержащих компонентов, кроме закупок по импорту, в стране не существует. В связи с этим извлечение и последующая утилизация ванадия из отработанных катализаторов представляется весьма актуальной задачей.

Вместе с тем накопление отработанных ванадийсодержащих катализаторов способствует созданию экологически неблагоприятной обстановки в тех регионах Республики Беларусь, где расположены химические предприятия, использующие такие катализаторы. В местах складирования соответствующих отработанных катализаторов существует возможность вымывания и попадания ванадия в грунтовые воды, вследствие чего он может оказывать неблагоприятное воздействие на окружающую среду. Локальная концентрация этого токсичного элемента в почвенных водах может превышать предельно допустимые нормы в 10–20 раз (ПДК = 0,1 мг/дм³). На территории Республики Беларусь до настоящего времени накопилось не менее 1000 т отработанных катализаторов, содержащих ванадий, которые необходимо переработать, чтобы исключить возможность попадания токсичных ионов ванадия в окружающую среду.

Основная часть. Для решения поставленной задачи предложена и опробована схема комплексной переработки использованного алюмо-ванадиевого катализатора АВК-10, который применялся в процессах селективного восстановления оксидов азота аммиаком из отходящих в атмосферу газов.

Были проведены предварительные исследования по изучению состава отработанного катализатора, определению содержания ванадия (V)

по известной [1] и разработанной упрощенной одностадийной методике с использованием в качестве окислителя хлорной кислоты. С помощью химического, рентгенофазового, комплексного термического анализов и ИК-спектроскопии показано, что отходы алюмо-ванадиевого катализатора содержат 80,5–81,9% Al_2O_3 , 11,7–12,1% ванадия в пересчете на V_2O_5 , в том числе до 10–11% ванадия (IV), и 6,6–8,6% адсорбированной воды, азотсодержащих соединений не обнаружено.

Исходя из того, что оксиды алюминия и ванадия сходны по своим химическим свойствам, были проведены исследования по их разделению. Изучались специфические особенности взаимодействия отработанного алюмо-ванадиевого катализатора с фосфорной, соляной и серной кислотами. Результаты показали, что химическая обработка отходов катализатора вышеупомянутыми реагентами (кроме фосфорной кислоты) не позволяет разделить оксиды алюминия и ванадия путем селективного растворения одного из оксидов при одновременном сохранении другого в твердом состоянии.

Ранее было показано [2, 3], что при взаимодействии в системе «фосфорная кислота – оксид алюминия – вода» при температурах выше 90°C образуется ряд соединений следующего состава: $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ и некоторые другие, в которых степень конденсации фосфора растет по мере увеличения температуры нагрева.

В отличие от системы, содержащей Al_2O_3 , в системе «оксиды ванадия, ванадий – фосфорная кислота – вода» при различных температурах выделены только орто-, три- и полифосфаты трех-, четырех- и пятивалентного ванадия [4, 5].

Дифосфаты ванадия (III) в изученных режимах не образуются, а время кристаллизации

других конденсированных форм существенно больше, чем вышеприведенных солей алюминия. Кроме того, известно, что в среде фосфорной кислоты ванадий можно легко перевести в более высокую степень окисления, не подвергая его осаждению [6].

Указанные особенности взаимодействия ванадия с фосфорной кислотой позволили предположить, что при совместном присутствии алюминия и ванадия в среде этой кислоты, возможно путем регулирования температурного режима и соотношения компонентов добиться осаждения алюминия в виде одной из фосфатных форм, сохранив ванадий в фазе расплава, и таким образом подойти к решению задачи разделения этих компонентов.

С целью получения фосфорнокислых солей алюминия были проведены исследования по изучению взаимодействия фосфорной кислоты с отходами катализатора АВК-10 в различных технологических режимах.

Исходя из опыта получения фосфорнокислых соединений алюминия целесообразно было выделить алюминий в виде дигидрата дигидротрифосфата, так как, по нашему мнению, его дальнейшее использование в качестве материала, обладающего ионообменными и сорбционными свойствами, является перспективным.

Исследования, проведенные ранее [7, 8], показали, что дигидротрифосфаты алюминия способны активно поглощать вредные компоненты промышленных выбросов – соединения основного характера – аммиак, гидразин, гидроксилламин и др. Сорбция этих соединений может происходить как из газовой фазы, так и из растворов по хемосорбционному механизму. Такие сорбенты могут использоваться многократно, легко регенерироваться слабыми растворами минеральных кислот либо путем термообработки.

В табл. 1 представлены результаты исследований взаимодействия фосфорной кислоты с отходами алюмо-ванадиевого катализатора, а также результаты химического анализа и бумажной хроматографии полученного продукта.

Данные табл. 1 показывают, что в системе «отработанный катализатор АВК-10 – фосфорная кислота – вода» в интервале температур 230–240°C при соотношении компонентов $M_2O_3 : P_2O_5 = (1 : 3) - (1 : 6)$, где $M_2O_3 = Al_2O_3 + V_2O_5$, был получен дигидрат дигидротрифосфата алюминия ($H_2AlP_3O_{10} \cdot 2H_2O$), который представляет собой кристаллическое вещество бледно-зеленого цвета и содержит в своей структуре 0,12–0,31 мас. % ванадия. Полученный дигидротрифосфат алюминия идентифицирован с помощью рентгенофазового анализа, результаты которого приведены в табл. 2, ИК-спектроскопии, химического и комплексного термического анализа.

Таблица 1

Результаты анализа дигидрата дигидротрифосфата алюминия, полученного из фосфорнокислых растворов отработанного катализатора АВК-10

Молярное соотношение $M_2O_3 : P_2O_5$	Данные химического анализа, мас. %				Хроматографические данные (мас. % P_3O_{10})
	Al	V	P	H ₂ O	
1 : 3	8,31	0,31	29,41	16,96	98,1
1 : 4	8,39	0,15	29,34	16,84	98,8
1 : 5	8,95	0,12	29,20	16,45	98,4
1 : 6	8,30	0,12	29,28	17,02	98,9

Практически весь ванадий, содержащийся в отработанном катализаторе, перешел в стадию расплава и оказался в маточном растворе после отделения дигидрата дигидротрифосфата алюминия.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния (d , Å) и относительные интенсивности (I , %) рефлексов на дифрактограмме дигидротрифосфата алюминия, полученного из отходов катализатора АВК и известного $H_2AlP_3O_{10} \cdot 2H_2O$

$H_2AlP_3O_{10} \cdot 2H_2O$		Дигидротрифосфат алюминия из отходов	
d , Å	I , %	d , Å	I , %
7,78	100	7,89	100
5,77	0,9	5,79	4
4,83	8,5	4,90	17
4,40	5,1	4,51	10
3,99	0,9	4,45	14
3,91	2,9	4,35	10
3,52	0,8	3,98	11
3,50	0,9	3,48	10
3,43	1,6	3,43	11
3,39	0,6	3,31	22
3,27	4,1	3,11	10
3,08	5,0	3,07	18
3,05	7,3	3,06	12
3,01	1,7	3,03	13
2,89	0,8	2,92	8
2,78	5,3	2,81	23
2,61	6,4	2,69	2

Известно, что ванадий используется в различных отраслях промышленности в виде металла, оксидов и других соединений в твердом виде и в виде растворов. Поэтому фосфорнокислые растворы ванадия в концентрированном виде могут найти применение. Кроме того, в металлургической и электронной промышленности, где применяют металлический ванадий, фосфорнокислые растворы могут быть использованы для электрохимического

выделения ванадия. Для химической промышленности и оптического стекловарения целесообразно выделение ванадия в виде неорганических фосфатов. Ряд фосфатов ванадия – $(VO)_2P_2O_7$, $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$, $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ – являются селективными катализаторами, например, в реакциях окисления *n*-бутана и бутена-1 в малеиновый ангидрид [9]. Все эти соединения могут быть получены из фосфорнокислых растворов ванадия.

Известно, что дигидрат фосфата ванадила ($VOPO_4 \cdot 2H_2O$) обладает слоистой структурой, в межслоевом пространстве которой могут размещаться катионы одно- и поливалентных металлов, а также органических соединений. Фосфат ванадила может образовывать интеркалатные комплексы, в результате чего возможно получение материалов с новыми свойствами и свойствами твердых электролитов.

В ходе эксперимента было предложено для выделения фосфата ванадила упаривать фосфорнокислый раствор ванадия (маточник) при температуре не выше $150^\circ C$ в присутствии окислителя HNO_3 . Затем сконцентрированный раствор охлаждали до комнатной температуры. Выпавший кристаллический фосфат ванадила отфильтровывали, промывали водой и сушили при $50^\circ C$. Выход продукта составлял 89–90%.

Дигидрат фосфата ванадила ($VOPO_4 \cdot 2H_2O$) идентифицировали с помощью ИК-спектроскопии, химического, рентгенофазового, комплексного термического методов анализа.

Общую технологическую схему процесса разделения составляющих компонентов катализатора АВК можно представить следующим образом.

Предварительно измельченный отработанный катализатор АВК-10 заливают ортофосфорной кислотой (плотностью $d = 1,72 \text{ г/см}^3$) при мольном соотношении $M_2O_3 : P_2O_5 = (1 : 3) - (1 : 6)$, где $M_2O_3 = Al_2O_3 + V_2O_5$. Смесь нагревают при перемешивании до полного растворения осадка. Затем при температуре $210-220^\circ C$ гомогенный раствор упаривают до вязкотекучего состояния и при температуре $220-240^\circ C$ подвергают кристаллизации, которая завершается в течение 1,5–2,0 сут. Закристаллизованный продукт, представляющий собой дигидрат дигидротрифосфата алюминия, отделяют от ванадия, находящегося в маточном растворе путем промывки водой на фильтре до $pH = 7$. При этом в водный раствор переходит практически весь ванадий, а выход целевого продукта дигидрата дигидротрифосфата алюминия составляет 94% от теоретического. Концентрирование маточного раствора при температуре не превышающей $150^\circ C$ в присутствии окислителя HNO_3 с последующим его охлаждением приводит к выделению дигидрата фосфата ванадила ($VOPO_4 \cdot 2H_2O$) с выходом 89–90%.

Фильтрат после процесса выделения фосфата ванадила целесообразно повторно использовать при концентрировании новой порции маточника для наиболее полного извлечения ванадия.

Важно отметить, что, кроме решения задачи разделения компонентов отработанного катализатора АВК-10, получение дигидротрифосфата алюминия позволяет также решить проблему утилизации носителя катализатора АВК оксида алюминия, который составляет основную массу (до 82%) данного типа отходов и до настоящего времени не перерабатывался.

Для изучения сорбционных свойств полученного по разработанной технологии дигидротрифосфата алюминия, содержащего до 0,3% ванадия, нами были проведены эксперименты по сорбции влажного аммиака $P(NH_3) = 350 \text{ мм рт. ст.}$, $P(H_2O) = 10 \text{ мм рт. ст.}$ в статическом режиме.

Результаты представлены в табл. 3. Из таблицы видно, что дигидротрифосфат алюминия, полученный из отходов АВК, имеет достаточно большую сорбционную емкость и поглощает до 198 мг $NH_3/г$ сорбента.

Таблица 3

Результаты сорбции аммиака дигидратом дигидротрифосфата алюминия в статическом режиме

Время контакта, ч	Сорбционная емкость, мг $NH_3/г$ сорбента
$1/5$	26
$1/4$	37
$1/2$	43
1	47
2	67
6	133
24	199
48	198

Однако мелкокристаллический дигидрофосфат алюминия не может быть использован для сорбции в динамическом режиме. Для решения этой задачи нами был разработан способ гранулирования сорбента с использованием (в качестве носителя) алюмосиликата при соотношении $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 3$. Содержание дигидротрифосфата алюминия составило 30–60 мас. %. Согласно данным ИК-спектроскопии и результатам рентгенофазового анализа в полученных композициях дигидротрифосфат алюминия сохраняет свои индивидуальные свойства: набор рефлексов на дифрактограмме, а также характеристические частоты поглощения.

Проведены также исследования сорбции аммиака гранулированным сорбентом в статическом режиме. Результаты сорбции, представленные в табл. 4, указывают на то, что величина насыщения гранулированного сорбента

аммиаком находится в прямой зависимости от содержания активного компонента – дигидрата дигидротрифосфата алюминия – и тем выше, чем выше концентрация последнего. Так, например, максимальная степень насыщения сорбента с размером гранул 4–5 мм, содержащего 30 мас. % дигидротрифосфата, достигается за 24 ч сорбции и равна 118,19 мг NH₃/г сорбента, а для сорбента с содержанием 60 мас. % она составляет 152,87 мг NH₃/г сорбента.

Таблица 4

Результаты сорбции аммиака на гранулированном дигидротрифосфате алюминия в статическом режиме (размеры гранул – 4–5 мм)

Время контакта, ч	Сорбционная емкость, мг NH ₃ /г сорбента
30 мас. % дигидротрифосфата алюминия + 70 мас. % алюмосиликата	
1/6	68,87
1/2	76,12
1	78,17
2 + 1/3	85,19
4	108,40
24	118,19
30	119,12
45 мас. % дигидротрифосфата алюминия + 55 мас. % алюмосиликата	
1/6	74,51
1/2	82,35
1	92,67
2 + 1/3	100,04
4	116,83
24	127,44
30	126,84
60 мас. % дигидротрифосфата алюминия + 40 мас. % алюмосиликата	
1/6	90,51
1/2	104,21
1	110,17
2 + 1/3	120,04
4	138,44
24	152,16
30	152,87

Заключение. В результате проведенной работы была предложена и опробована схема комплексной переработки отходов алюмо-ванадиевого катализатора АВК-10, которая включает:

1. Разделение составляющих компонентов отработанного катализатора посредством обработки концентрированной фосфорной кислотой при определенных условиях.

2. Выделение кристаллического дигидрата дигидротрифосфата алюминия, который может быть использован в качестве ионообменника и сорбента для соединений основного характера. При этом решается проблема утилизации носителя катализатора АВК оксида алюминия, который составляет основную массу данного типа отходов и до настоящего времени переработке не подвергался.

3. Выделение ванадия из маточного раствора в виде дигидрата фосфата ванадила, который может быть использован как селективный катализатор окисления углеводородов, дегидратации спиртов, а также для получения новых материалов с новыми каталитическими свойствами и свойствами твердых электролитов.

Литература

1. Шарло, Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – М.; Л.: Химия, 1966. – С. 67, 160.
2. d'Yvoir, F. Etude des phosphates d'aluminium et de fer trivalent. IV. Les di- et triphosphates pouvoir d'echange cationic guides triphosphates acides H₂AlP₃O₁₀·2–3H₂O et H₂FeP₃O₁₀ / F. d'Yvoir // Soc. Chim. France. – 1962. – № 6. – P. 1224.
3. Корбридж, Д. Фосфор / Д. Корбридж. – М.: Мир, 1982. – 681 с.
4. Взаимодействие в открытых системах V₂O₃ – M₂O – P₂O₅ – H₂O при 370–670 К / А. В. Лавров [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1981. – Т. 17, № 1. – С. 99.
5. Selevich, A. F. Phase equilibria in the V₂O₃ – P₂O₅ – H₂O system: synthesis and characterization of some vanadium (III) phosphates / A. F. Selevich, A. S. Lyakhov, A. I. Lesnikovich // Phosphorus Research Bulletin. – 2002. – Vol. 13. – P. 231.
6. Образование фосфатов ванадия (III) и ванадила (IV) в расплавах фосфорных кислот / А. В. Лавров [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1974. – Т. 10, № 12. – С. 2180.
7. Люцко, В. А. Об интеркалатной координации гидразина кислым триполифосфатом алюминия / В. А. Люцко, А. В. Тучковская // ЖНХ. – 1985. – Т. 30, № 9. – С. 2259.
8. Люцко, В. А. Интеркалатные комплексы дигидротрифосфатов хрома (III) и алюминия с метил- и диметиламином / В. А. Люцко, А. В. Тучковская, О. Л. Новаш // ЖНХ. – 1991. – Т. 36, № 5. – С. 1131.
9. Исследование конденсированных фосфатов ванадия (V) / А. В. Лавров [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1978. – Т. 14, № 11. – С. 2073.

П. М. Клепацкий, канд. техн. наук; В. Н. Фарафонов, канд. техн. наук;
Т. Ф. Шкарупа, канд. техн. наук

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПОТРЕБЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА ПРИ ЕГО ТРАНСПОРТЕ ПО СИСТЕМЕ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

The Methods of the calculation of the consumption of the natural gas under his transport on system main pipe line is offered. The Analysis of the consumption of the natural gas object systems main pipe line is executed. The Structure of the consumption of the natural gas is offered. It Is Designed analytical dependencies and is determined set dates required for calculation of the consumption of the volumes of the natural gas. The Numerical values of these expressions are determined on the grounds of experienced data. The Methods are included in organization standard «Beltransgaz» for carry out calculation rates of the consumption of the natural gas under its transport on system main pipe line.

Введение. В данной работе разработана методика расчета и представлена структура затрат природного газа при транспортировке по газотранспортной системе (ГТС) (рис. 1).

Основная часть. Анализ потребления топливно-энергетических ресурсов (ТЭР) показывает, что основной статьей потребления природного газа при транспортировке его по ГТС является статья, учитывающая расход при работе газоперекачивающего агрегата (ГПА) с приводом от газотурбинной установки (ГТУ) и расход газа в качестве топливного газа газомоторкомпрессоров (ГМК) компрессорного цеха (КЦ) подземных хранилищ газа. Расход газа по этой статье составляет 90–95% от затрат природного газа на его транспорт, что объясняется высокой суммарной установленной мощностью по ГТУ и ГМК. Для ОАО «Белтрансгаз» и магистрального трубопровода «Ямал-Европа» установленная мощность превышает 500 МВт.

Расчет начинается после получения годового плана (контракта) по транзиту природного

газа зарубеж и потребителям республики, графиков поставок и контрактных условий поставок. Данные о техническом состоянии газоперекачивающего оборудования, климатические параметры вводятся в программу оптимизации (минимизации) потребления ТЭР при безусловном выполнении плана поставок, обеспечении безопасности и работоспособности ГТС. В результате оптимизации рассчитываются объемы компримированного газа по каждой компрессорной станции (КС), число включаемых в работу ГПА и условия их работы.

Результаты оптимизации используются в программе расчета количеств планового потребления природного газа на его транспорт по ГТС для каждого КЦ и КС.

Программы расчета планового потребления природного газа на его транспорт выполняется в соответствии с алгоритмом расчета объема топливного газа ГПА компрессорных цехов ГТУ, основные положения ГТУ, которые изложены ниже.

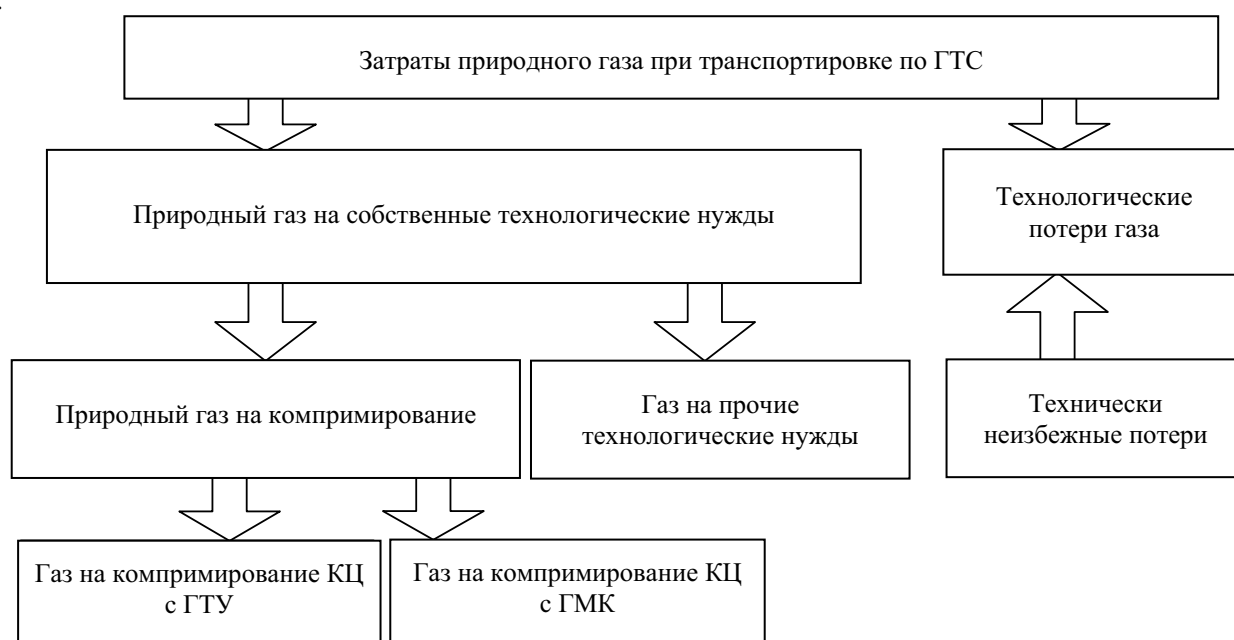


Рис. 1. Структура затрат природного газа при транспортировке по ГТС

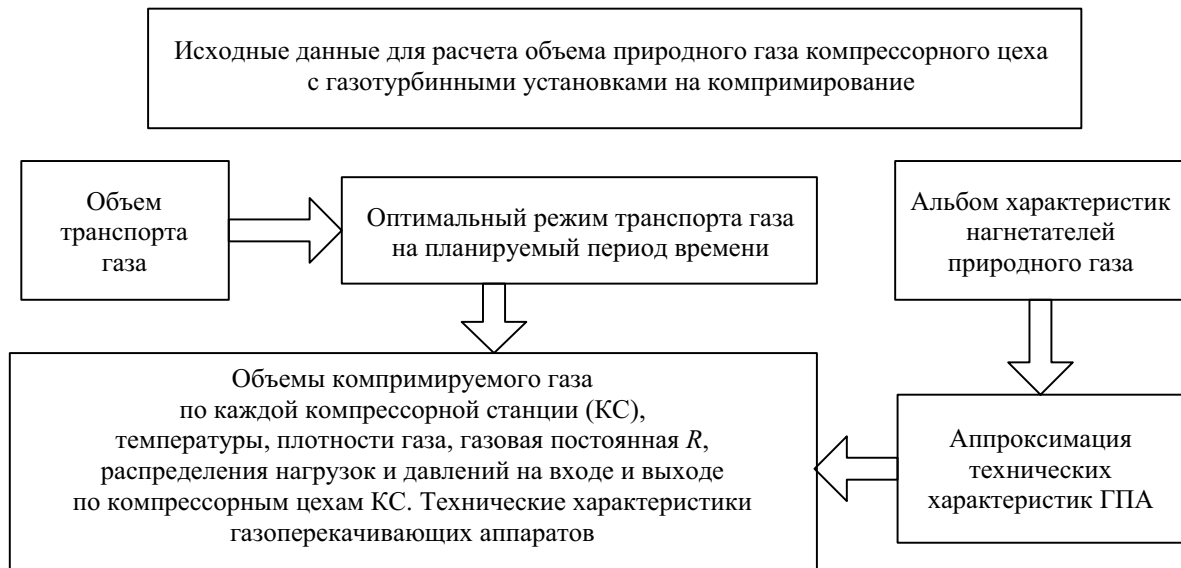


Рис. 2. Схема определения исходных данных для программы расчета планового потребления природного газа на его транспорт по ГТС

Далее по тексту приведена схема предварительного определения исходных данных, необходимых для проведения расчета планового потребления природного газа на компримирование (рис. 2).

$$N_i = zRT_1 \frac{k}{k-1} \left(\varepsilon^{\frac{k-1}{k\eta_{пол}}} - 1 \right) q_m, \quad (1)$$

$$q_m = q \rho_c, \quad (2)$$

$$N_e = N_i + \Delta N_m + N_r, \quad (3)$$

$$N_{пол} = \frac{N_i}{\eta_{пол}}, \quad (4)$$

$$q_{тг} = \frac{N_e}{H_n \eta_{ГТУ}} = \frac{N_i}{H_n \eta_{ГТУ} \eta_{мех}} = \frac{N_{пол}}{H_n \eta_{ГТУ} \eta_{мех} \eta_{пол}}, \quad (5)$$

$$H_{тг}^{ПРС} = \frac{q_{тг}}{N_{пол}} = \frac{1}{H_n \eta_{ГТУ} \eta_{мех} \eta_{пол}}, \quad (6)$$

$$V_{тг} = \int_0^{\tau_{пл}} \left[H_{тг}^{ПРС} (\eta_{пол}) N_{пол} (\eta_{пол}, \varepsilon) \right] dt, \quad (7)$$

где N_i – внутренняя мощность центробежного нагнетателя (ЦБН), кВт;

N_e – мощность на муфте привод – нагнетатель, кВт;

ΔN_m – механические потери энергии в ЦБН, кВт;

N_r – тепловые потери ЦБН в окружающую среду, кВт;

$N_{пол}$ – внутренняя мощность ЦБН, работающего по политропному процессу сжатия газа, кВт;

z – коэффициент сжимаемости природного газа на входе в компрессор;

R – газовая постоянная, кДж/(кг·К);

T_1 – температура природного газа на входе в компрессор, К;

k – коэффициент адиабаты природного газа;

ε – степень повышения давления газа в компрессоре;

$\eta_{пол}$ – политропный КПД;

$\eta_{ГТУ}$ – КПД приводного двигателя ГТУ;

$\eta_{мех}$ – механический КПД;

q_m – массовый расход природного газа через ЦБН, кг/м³;

q – объемный расход природного газа через ЦБН, приведенный к стандартным условиям, м³/с;

ρ_c – плотность природного газа в стандартных условиях, кг/м³;

$q_{тг}$ – удельный расход топливного газа на компримирование природного газа в ЦБН, кВт;

H_n – низшая объемная теплота сгорания природного газа, кДж/м³;

$H_{тг}^{ПРС}$ – норма расхода топливного газа на единицу произведенной политропной работы сжатия, м³/кДж;

$V_{тг}$ – количество топливного газа, м³.

Коэффициент, учитывающий влияние атмосферных условий k_a , аппроксимирован как функция температуры наружного воздуха T_a :

для ГПА Ц-6,3

$$k_a = 0,7543 + 9,94505 \cdot 10^{-4} T_a, \quad (8)$$

для ГПА Ц-16

$$k_a = 2,763 - 0,01458 T_a + 2,98302 \cdot 10^{-5} T_a^2, \quad (9)$$

для ГПА Ц-16С и ГПА-16 «Урал» коэффициент k_a рассчитывается по формуле

$$k_a = 1,02 + 0,0025(T - 268,15), \quad (10)$$

где T_a – средняя температура атмосферного воздуха за планируемый период, К.

Аналитическая зависимость политропного КПД нагнетателей от приведенной производительности ГПА получена оцифровкой графических зависимостей, приведенных в «Альбоме характеристик нагнетателей природного газа», с последующей их аппроксимацией. В этих зависимостях Q – приведенная производительности ЦБН, м³/с.

$$\eta_{\text{пол}} = A_1 Q^{*6} + A_2 Q^{*5} + A_3 Q^{*4} + A_4 Q^{*3} + A_5 Q^{*2} + A_6 Q^* + A_0, \quad (11)$$

где $A_0, A_1 \dots A_6$ – коэффициенты регрессии для политропного КПД;

$$Q^* = Q_{\text{ком}} z_{\text{ср}} T_1 0,101325 / (p_1 + p_{\text{атм}}) / 293,16 / 24 / 3600 K,$$

где $Q_{\text{ком}}$ – коммерческий расход газа, млн м³/сут;
 T_1 и p_1 – температура и избыточное давление на входе в компрессор, К и МПа;

$p_{\text{атм}}$ – атмосферное давление, МПа;

$$\begin{cases} K = 1 & \text{для СТД-4000, СТД-12500,} \\ K = \frac{n_{\text{ном}}}{n_{\text{факт}}} & \text{для ГПА Ц-6,3; ГПА Ц-16С,} \end{cases}$$

где $n_{\text{ном}}$ и $n_{\text{факт}}$ – номинальная и фактическая скорости ГПА, об/мин. Значения коэффициентов зависимостей политропного КПД для различных ГПА приведены в табл. 1. Для ГПА 16 «Урал» значение политропного КПД принято равным значению политропного КПД в сертификационной точке, т. е. 0,87.

Потребность в топливном газе компрессорного цеха с ГМК, м³, определяется по формуле

$$\Pi_{\text{т}}^{\text{КЦ}} = \Pi_{\text{ГМК}} n_{\text{ГМК}} \tau, \quad (12)$$

где $\Pi_{\text{ГМК}}$ – суточное потребление топливного газа одним ГМК, м³;

$n_{\text{ГМК}}$ – число агрегатов ГМК, шт.;

τ – длительность планируемого периода, сут.

$$\Pi_{\text{ГМК}} = H_{\text{ГМК}}^0 q_{\text{ГМК}} N_0 24 \text{ (м}^3\text{)}, \quad (13)$$

где $H_{\text{ГМК}}^0$ – норма потребления топливного газа одним ГМК, м³/ч; значения приведены в табл. 2.

Относительное потребление топливного газа ГМК $q_{\text{ГМК}}$ определяется по формуле

$$q_{\text{ГМК}} = A + B N_{\text{ГМК}}^0 + C (N_{\text{ГМК}}^0)^2, \quad (14)$$

где $N_{\text{ГМК}}^0$ – относительная мощность двигателя ГМК, кВт.

$$N_{\text{ГМК}}^0 = N_{\text{ГМК}i} / N_{\text{ГМК}}^{\text{ном}}, \quad (15)$$

$N_{\text{ГМК}}^{\text{ном}}$ – номинальная мощность ГМК, кВт. Значения коэффициентов A, B, C , входящих в формулу (14), приведены в табл. 2.

Внутренняя мощность ГМК $N_{\text{ГМК}i}$, кВт, вычисляется по формуле

$$N_{\text{ГМК}i} = z R T_1 \frac{k}{k-1} \left(\varepsilon^{\frac{k-1}{k \eta_{\text{ад}}}} - 1 \right) q_{\text{ГМК}}^m, \quad (16)$$

где $q_{\text{ГМК}}^m$ – массовый расход природного газа через ГМК, кг/с.

$$q_{\text{ГМК}}^m = q_{\text{ГМК}} \rho_{\text{с}}, \quad (17)$$

где $q_{\text{ГМК}}$ – объемный расход природного газа через ГМК, приведенный к стандартным условиям, м³/с;

$\eta_{\text{ад}}$ – адиабатный КПД, величина переменная, зависящая от режима работы ГМК:

$$\eta_{\text{ад}} = A' + B' \varepsilon + C' \varepsilon^2. \quad (18)$$

Значения коэффициентов A', B' и C' приведены в табл. 2.

Таблица 1

Значения коэффициентов зависимостей политропного КПД от приведенной производительности

Тип нагнетателя	ГПА Ц-6,3	ГПА Ц-16С	ГПА 16 «Урал»	СТД-4000	СТД-12500
A_0	28,69318	10,0639	$\eta_{\text{пол}} = 0,87$	2,95294	-505,4966
A_1	$4,090 \cdot 10^{-2}$	–		–	$-2,97 \cdot 10^{-3}$
A_2	-0,761607	$-1,9416 \cdot 10^{-3}$		$9,0491 \cdot 10^{-3}$	0,134464
A_3	5,79522	$5,5306 \cdot 10^{-2}$		$1,4111 \cdot 10^{-1}$	-2,52518
A_4	-23,122	-0,621093		-0,88523	25,14273
A_5	51,06204	3,39952		2,72991	-140,005
A_6	-59,09872	-9,00912		-4,0064	413,5052
Значения КПД газотурбинных установок $\eta_{\text{ГТУ}}$, механический $\eta_{\text{мех}}$ и электрический $\eta_{\text{элк}}$					
$\eta_{\text{ГТУ}}$	0,281	0,345	0,345	–	–
$\eta_{\text{мех}}$	0,985	0,985	0,985	0,98	0,98
$\eta_{\text{элк}}$	–	–	–	0,99	0,99

Параметры зависимости относительного потребления топливного газа ГМК

Параметр	10 ГКМА-28/75-1	10 ГКНАМ2
	Значение	
$N_{\text{ГМК}}^{\text{НОМ}}$, кВт	736	1104
A	-0,107734	0,5255
B	0,873192	0,15484
C	-0,219572	-0,032617
$H_{\text{ГМК}}^0$, м ³ /ч	330	377
A'	-1,36884	4,5484
B'	6,42404	-6,12529
C'	-4,30493	2,66482

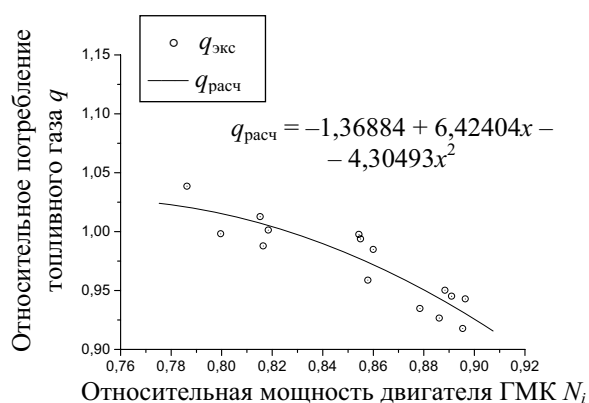


Рис. 3. Вид зависимости относительного потребления топливного газа от относительной мощности двигателя 10 ГКМА

Алгоритм расчета объема топливного газа ГПА компрессорных цехов с ГМК:

$$\Pi_{\text{ГМК}}^{\text{КЦ}} = \Pi_{\text{ГМК}} n_{\text{ГМК}} \tau, \quad (19)$$

$$\Pi_{\text{ГМК}} = H_{\text{ГМК}}^0 q N_0 24, \quad (20)$$

$$q = A + BN_0 + CN_0^2, \quad (21)$$

$$N_0 = N_i / N_{\text{НОМ}}, \quad (22)$$

$$N_i = zRT_1 \frac{k}{k-1} \left(\varepsilon^{\frac{k-1}{k \eta_{\text{над}}}} - 1 \right) q_m, \quad (23)$$

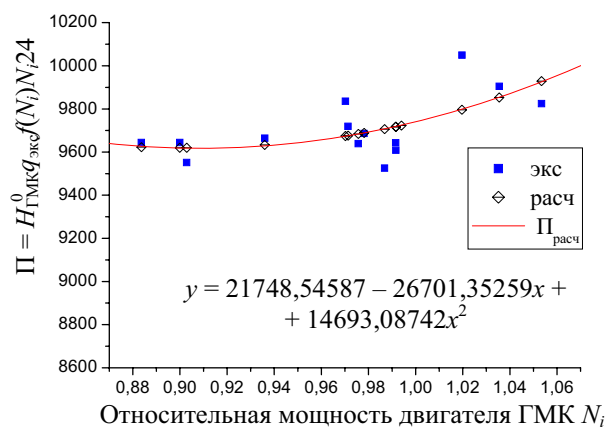


Рис. 4. Сравнение отчетно-статистических данных с результатами расчета по методике данной работы для 10 ГКНАМ

$$q_m = q p_c. \quad (24)$$

Из рис. 3 и 4 следует, что разработанная методика удовлетворительно согласуется с отчетно-статистическими данными об удельном фактическом потреблении ТЭР. Удовлетворительное согласие наблюдается и для КЦ с ГТУ.

Заключение. Разработанная методика как составная часть вошла в стандарт предприятия ОАО «Белтрансгаз» (СТП СФШИ.02.02-2008) для выполнения расчетов норм потребления ТЭР при транспорте газа.

Н. Н. Лубинский, мл. науч. сотрудник; Г. С. Петров, доцент; Л. А. Башкиров, профессор;
И. Н. Кандидатова, студент

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТИТОВ-ГАЛЛАТОВ ЛАНТАНА

In this paper crystal structure, electrical conduction and thermo-EMF were investigated for the $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ system. X-Ray phase analysis of the samples showed that for $0 \leq x \leq 0,7$ all solid solutions had rhombohedrally distorted and for $0,7 < x \leq 1,0$ rhombically distorted perovskite structure. It is found that at $x \leq 0,5$ all samples had semiconductor – metal phase transition accompanied by essential electrical conduction increase. Energy activation of electrical conduction was evaluated for all samples for different temperature intervals. Data on coefficient of thermo-EMF showed that its temperature and composition dependences had a complicated (nonmonotonous) character.

Введение. В последние годы возобновился интерес к исследованию физико-химических свойств кобальтитов лантана LaCoO_3 и других редкоземельных элементов, что обусловлено наличием у этих объектов особых магнитных, электрических свойств, заметной электрохимической и каталитической активности, вследствие чего они широко используются в качестве электродных материалов для гальванических элементов с твердым электролитом, для изготовления керамических мембран с целью получения чистого кислорода из воздуха, а также в устройствах новой области науки и техники – спинтроники [1–6]. При этом подавляющее число работ посвящено изучению индивидуальных кобальтитов РЗЭ LnCoO_3 , для которых показано, что их электрофизические свойства во многом обусловлены спиновым состоянием $3d^6$ -электронов ионов Co^{3+} и наблюдаемым спиновым переходом ионов Co^{3+} из низкоспинового в промежуточнospиновое и/или высокоспиновое состояние. Кроме того, для данных кобальтитов имеет место фазовый переход типа полупроводник – металл, протекающий в довольно широком интервале температур [7–8]. Заметим, что результаты физико-химических исследований различных авторов не всегда хорошо согласуются между собой. Для твердых растворов соответствующих кобальтитов литературные данные по физико-химическим свойствам практически отсутствуют.

Цель настоящей работы – исследование влияния изовалентного замещения в LaCoO_3 парамагнитных ионов Co^{3+} с частично заполненной $3d$ -оболочкой диамагнитными ионами Ga^{3+} с полностью заполненной $3d$ -оболочкой на кристаллическую структуру, электропроводность и термо-ЭДС образующихся твердых растворов кобальтитов-галлатов лантана $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$.

Методика эксперимента. Кобальтиты-галлаты лантана $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0–1,0$) получали керамическим методом из оксидов лантана, кобальта (Co_3O_4), галлия. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.». Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице

«Pulverizette 6» с добавлением этанола. Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем отжигали при 1523 К на воздухе в течение 4 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$, которые отжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 4 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с применением CuK_α -излучения пошаговым методом съемки (с шагом по углу 2θ –0,03 градуса и выдержкой в каждой точке 3 с) в диапазоне углов 2θ от 20 до 80 градусов.

Для идентификации твердых растворов были использованы данные картотеки международного центра дифракционных данных (International Centre for Diffraction Data Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICDD JCPDS). Параметры кристаллической структуры исследованных кобальтитов и их твердых растворов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP.

Электропроводность полученных керамических образцов кобальтитов-галлатов лантана измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300–1050 К четырехзондовым методом с использованием серебряных электродов, нанесенных тонким слоем на торцевые поверхности образцов размером $5 \times 5 \times 4 \text{ мм}^3$ путем вжигания серебряной пасты.

Коэффициент термо-ЭДС (S) определяли относительно серебра в интервале температур 300–1050 К на воздухе в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения $3–5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ при градиенте температур 20–25 К на образцах размером $5 \times 5 \times 27 \text{ мм}^3$.

Результаты и их обсуждение. Рентгенофазовый анализ полученных образцов кобальтитов-галлатов лантана показал, что в системе LaCoO_3 – LaGaO_3 образуется непрерывный ряд твердых растворов, кристаллизующихся в ромбоэдрической (при $0 \leq x \leq 0,7$) и ромбической ($0,7 \leq x \leq 1,0$) структуре искаженного перовскита. Параметры кристаллической структуры

исследованных образцов приведены на рис. 1. Из полученных данных видно, что в системе $\text{LaCoO}_3 - \text{LaGaO}_3$ морфотропная граница перехода кристаллической структуры твердых растворов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ от ромбоэдрически в ромбически искаженную структуру перовскита расположена около состава твердого раствора со значением $x \approx 0,7$.

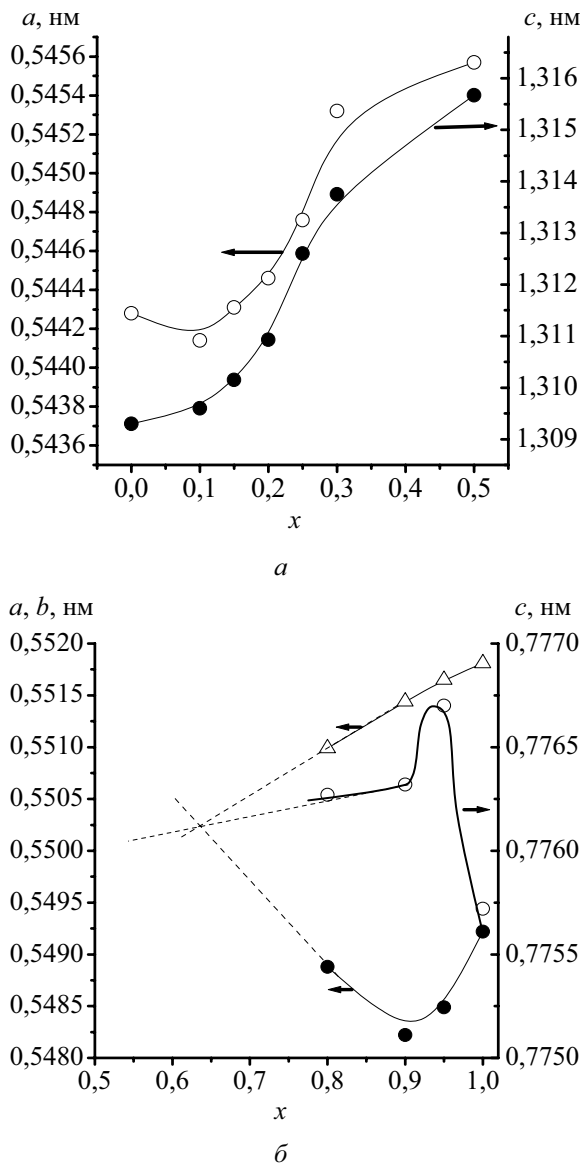


Рис. 1. Зависимость параметров кристаллической структуры ромбоэдрически (а) и ромбически (б) искаженного перовскита от степени замещения x для твердых растворов кобальтитов-галлатов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$

Результаты измерений электропроводности образцов (рис. 2) показали, что удельная электропроводность (σ) твердых растворов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при увеличении степени замещения x постепенно уменьшается на несколько порядков, например: для LaCoO_3 при 950 К σ составляет $200 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, и при увеличении степени замещения ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} от 0 до 0,9 она постепенно уменьша-

ется до значений $1,75 \cdot 10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Такое значительное уменьшение удельной электропроводности при увеличении степени замещения x ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} можно объяснить перескоковым (поляронным) механизмом проводимости (возрастанием эффекта экранирования ионами Ga^{3+} и уменьшением вероятности перескока электрона из пары ($\text{Co}^{3+}\cdot e$) на соседние ионы кобальта в присутствии ионов Ga^{3+}). Величина аномалии (скачка) на температурной зависимости электропроводности LaCoO_3 , обусловленная присутствием в интервале температур 550–950 К размытого фазового перехода полупроводник – металл, постепенно уменьшается с увеличением содержания ионов галлия, и при $x > 0,5$ она практически отсутствует.

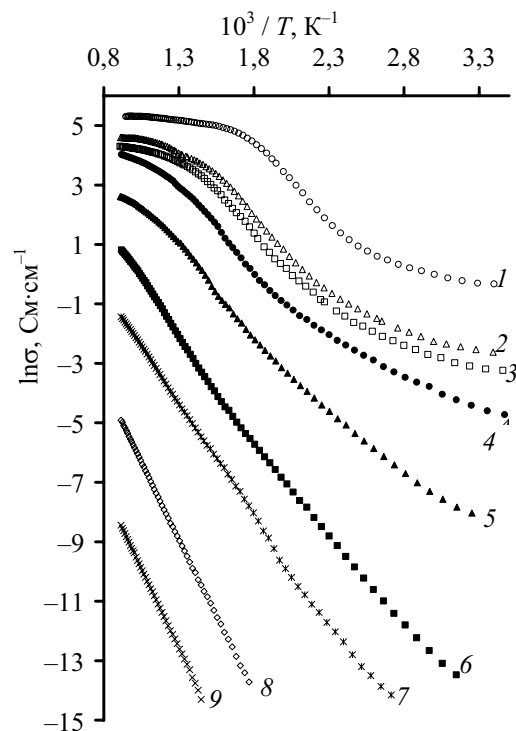


Рис. 2. Зависимость $\ln \sigma$ от T^{-1} для кобальтитов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при различных значениях x : 1 – 0; 2 – 0,15; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,5; 6 – 0,7; 7 – 0,8; 8 – 0,9; 9 – 0,95

Для образцов твердых растворов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со значениями $x \leq 0,5$ на зависимости $\ln \sigma$ от T^{-1} наблюдается по три линейных участка (рис. 2). Один из них (низкотемпературный) расположен в начале исследованного интервала температур 300–1050 К, другой (высокотемпературный) – в конце этого интервала температур, и третий участок расположен в промежуточной области температур, в котором наблюдается наиболее значительное увеличение скорости изменения электропроводности при изменении температуры. Частичное замещение ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} ($0 < x \leq 0,5$) приводит к смещению температуры перехода к металлическому характеру проводимости в сторону более высоких

температур. Для образцов твердых растворов с большим содержанием галлия ($x > 0,5$) (рис. 2) на зависимостях $\ln\sigma - T^{-1}$ имеется лишь два или один линейный участок и отсутствует высоко-температурный, что свидетельствует об отсутствии фазового перехода полупроводник – металл у этих твердых растворов в исследованном интервале температур.

По тангенсу угла наклона линейных участков зависимости $\ln\sigma$ от T^{-1} с помощью метода наименьших квадратов рассчитаны энергии активации электропроводности образцов твердых растворов кобальтитов-галлатов неодима, лантана для областей низких, промежуточных и высоких температур (E_{A1} , E_{A2} , E_{A3} соответственно) (табл. 1). Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что при увеличении степени замещения x от 0 до 0,3 энергия активации электропроводности E_{A1} увеличивается лишь на 0,09 эВ. Дальнейшее увеличение степени замещения x от 0,3 до 0,8 приводит к увеличению энергии активации E_{A1} на 0,57 эВ. Энергия активации электропроводности в промежуточной области температур E_{A2} также постепенно возрастает при увеличении степени замещения x , но в меньшей степени, чем в низкотемпературной области.

Таблица 1

Значения энергии активации электропроводности в области низких, промежуточных, высоких температур (E_{A1} , E_{A2} , E_{A3})

Состав	E_A , эВ		
	E_{A1}	E_{A2}	E_{A3}
LaCoO ₃	0,10	0,47	0,06
LaCo _{0,9} Ga _{0,1} O ₃	0,16	0,50	0,14
LaCo _{0,85} Ga _{0,15} O ₃	0,16	0,48	0,09
LaCo _{0,8} Ga _{0,2} O ₃	0,16	0,49	0,06
LaCo _{0,7} Ga _{0,3} O ₃	0,19	0,54	0,16
LaCo _{0,5} Ga _{0,5} O ₃	0,36	0,56	0,20
LaCo _{0,3} Ga _{0,7} O ₃	0,51	0,67	–
LaCo _{0,2} Ga _{0,8} O ₃	0,54	0,65	–
LaCo _{0,1} Ga _{0,9} O ₃	0,89	–	–
LaCo _{0,05} Ga _{0,95} O ₃	0,92	–	–

Ввиду того, что в исследованном интервале температур 300–1050 К энергия активации электропроводности кобальтитов-галлатов лантана зависит от температуры, в работе по производной $d\ln\sigma / dT^{-1}$ при определенной температуре были получены температурные зависимости энергии активации электропроводности E_A для LaCo_{1-x}Ga_xO₃ (рис. 3). На рис. 3 видно, что зависимости E_A от T для LaCo_{1-x}Ga_xO₃ при $0 \leq x \leq 0,7$ имеют максимум, температура которого ($T_{E_A, \text{макс}}$) соответствует температуре перехода полупроводник – металл. Следует отметить, что этот переход совершается не скачком, а постепенно. При температурах выше $T_{E_A, \text{макс}}$

энергия активации в широком интервале температур уменьшается монотонно, что указывает на постепенное увеличение доли фазы с металлическим характером проводимости. Вероятно, смена знака температурного коэффициента электропроводности от положительного к отрицательному будет наблюдаться при температуре, при которой «полупроводниковая» фаза полностью перейдет в «металлическую».

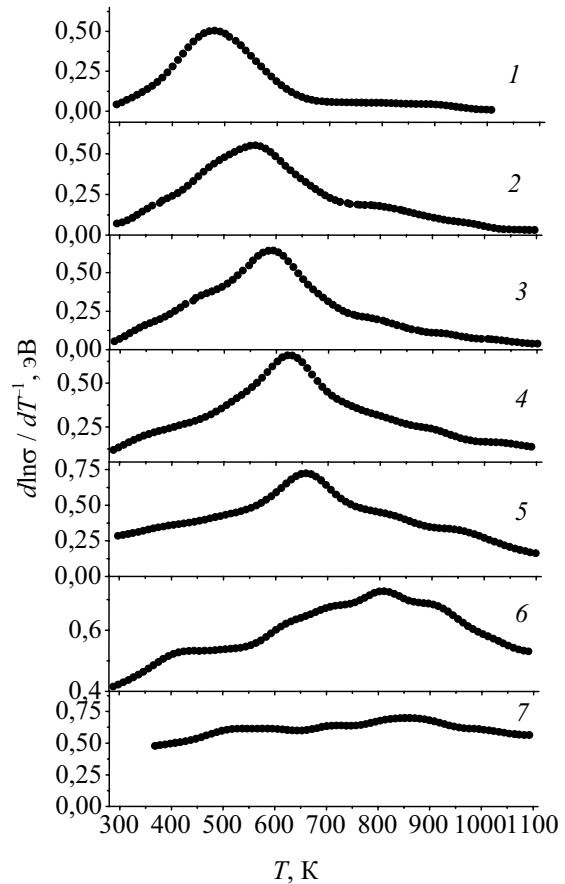


Рис. 3. Энергия активации электропроводности (E_A), рассчитанная по значениям производной $d\ln\sigma / dT^{-1}$, для кобальтитов-галлатов LaCo_{1-x}Ga_xO₃ при различных значениях x : 1 – 0; 2 – 0,15; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,5; 6 – 0,7; 7 – 0,8

В табл. 2 приведены значения энергии активации электропроводности для LaCo_{1-x}Ga_xO₃ при температурах 400, 1000 К, $T_{E_A, \text{макс}}$. Увеличение степени замещения ионов Co³⁺ ионами Ga³⁺ в системе LaCo_{1-x}Ga_xO₃ приводит к постепенному смещению температуры перехода полупроводник – металл: от 480 К для LaCoO₃ до 660 К для LaCo_{0,5}Ga_{0,5}O₃ (табл. 2). Сравнение данных по энергиям активации, приведенным в табл. 1 и 2, показывает, что значения E_{A3} близки к значениям E_A при 1000 К, а значения E_{A2} несколько меньше значений $E_{A, \text{макс}}$ для соответствующих кобальтитов-галлатов. Значения E_A при 400 К несколько больше значений E_{A1} . Величины $E_{A, \text{макс}}$, $T_{E_A, \text{макс}}$ отличаются незначительно от данных, приведенных в работе [9].

Таблица 2

Энергия активации электропроводности (E_A)
 кобальтитов-галлатов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$
 при температурах 400, 1000, $T_{E_A, \text{ макс}}$ К

Состав (x)	E_A , эВ			$T_{E_A, \text{ макс}}$, К
	400 К	$T_{E_A, \text{ макс}}$ К	1000 К	
0	0,28	0,50	0,05	480
0,15	0,24	0,55	0,06	560
0,2	0,24	0,64	0,07	595
0,3	0,24	0,66	0,17	620
0,5	0,36	0,72	0,27	660
0,7	0,52	0,73	0,59	810
0,8	0,50	0,70	0,61	860

Результаты измерения коэффициента термо-ЭДС кобальтитов-галлатов лантана в интервале температур 300–1050 К приведены на рис. 4. Коэффициент термо-ЭДС (S) для кобальтитов-галлатов лантана при $0 \leq x \leq 0,5$ и температурах несколько выше комнатной отрицателен, а в случае увеличения температуры проходит через минимум, начинает возрастать, проходит через ноль и достигает максимального значения, после чего снова начинает уменьшаться. Например, для LaCoO_3 при 305 К коэффициент термо-ЭДС $S = -0,166 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$. При увеличении температуры до 350 К S принимает минимальное значение $-0,207 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$. При дальнейшем повышении температуры S возрастает, проходя через ноль при 435 К, достигает максимального значения при $\approx 500 \text{ К}$ ($S = 0,060 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$) и затем постепенно уменьшается. Подобная температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС для монокристалла LaCoO_3 приведена и в работе [10].

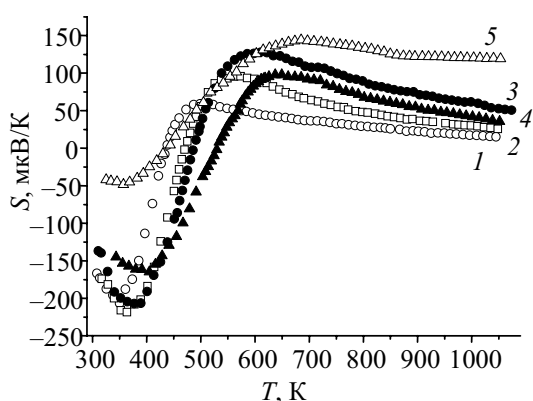


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС (S) кобальтитов-галлатов лантана $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при различных значениях x :
 1 – 0; 2 – 0,15; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,5

Частичное замещение ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} приводит к постепенному увеличению температуры, при которой S меняет знак. При этом наблюдается увеличение максимальной положительной величины S от $0,060 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ (LaCoO_3) до $0,100 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ ($\text{LaCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$), а

также увеличение температуры, при которой S имеет максимальное значение: от 500 К для LaCoO_3 до 650 К для $\text{LaCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$. Следует отметить, что для кобальтитов с $0 \leq x \leq 0,3$ температуры положения максимума на зависимости S от T практически равны температурам, при которых наблюдается максимум энергии активации электропроводности данных образцов.

Для исследованной системы в области высоких температур обнаружены участки, где удовлетворительно выполняется соотношение $S = C - A \ln \sigma$, справедливое для полупроводников с одним типом носителей тока [11, 12]. На основании полученных данных для перескокового механизма электропроводности проведена оценка доли ионов Co^{3+} (y), ответственных за электропроводность, по формуле

$$S = \frac{k}{e} \ln \frac{1-y}{y}, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана; e – элементарный заряд.

Для $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ увеличение температуры от 700 до 1000 К способствует некоторому увеличению доли ионов Co^{3+} , ответственных за электропроводность: на 5% для LaCoO_3 и на 9, 11, 12% для образцов с $x = 0,15; 0,20; 0,30$ соответственно.

Полученные данные показывают, что не все ионы кобальта Co^{3+} в твердых растворах кобальтитов-галлатов лантана являются донорами носителей тока (электронов, дырок) и при температурах порядка 1000 К таковыми является не более 45% от общего количества ионов в соответствующих твердых растворах.

По результатам измерения удельной электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S) были рассчитаны значения фактора мощности (P) по формуле

$$P = S^2 \sigma. \quad (2)$$

Температурные зависимости фактора мощности представлены на рис. 5, на котором видно, что при увеличении температуры фактор мощности сначала увеличивается, достигает максимума, а затем уменьшается. Следует отметить, что для исследованных кобальтитов-галлатов при увеличении степени замещения ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} максимальное значение фактора мощности сначала увеличивается, достигает максимального значения при $x = 0,2$ и $P = 40 \text{ мВт}/(\text{К}^2 \cdot \text{м})$ для $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$ (рис. 5) и затем уменьшается. Также с ростом степени замещения x увеличивается и температура, при которой достигается максимальное значение фактора мощности: от 600 К для LaCoO_3 до 840 К для $\text{LaCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$ (рис. 5). Величина фактора мощности твердого раствора $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$ во всем исследованном интервале температур возрастает, не достигая максимального значения. Значения фактора мощности, полученные для $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$, значительно выше,

чем для образцов $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_{2,86}$, $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{2,95}$ ($P = 28,2$ и $9,5$ мкВт/(К²·м), рекомендуемых авторами работы [12] для практического использования, вследствие чего указанный твердый раствор можно рассматривать в качестве перспективного оксидного термоэлектрического материала.

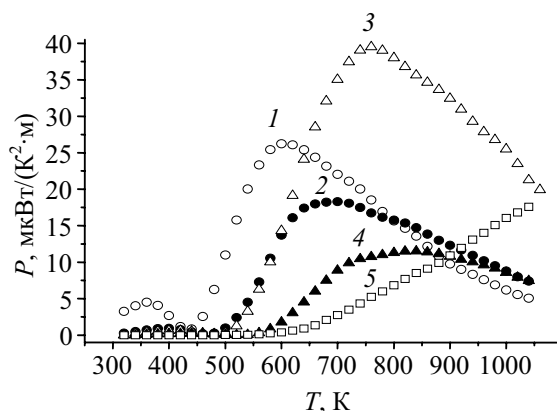


Рис. 5. Температурные зависимости фактора мощности (P) $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при различных значениях x : 1 – 0; 2 – 0,15; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,5

Полученные материалы могут быть использованы при создании новых функциональных оксидных материалов с заданным комплексом свойств, предназначенных для изготовления различных устройств электронной техники.

Заключение. Показано, что в системе $\text{LaCoO}_3 - \text{LaGaO}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов, причем морфотропная граница перехода кристаллической структуры твердых растворов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ из ромбоэдрически в ромбически искаженную структуру перовскита расположена вблизи состава твердого раствора со значением $x \approx 0,7$.

Установлено, что зависимость удельной электропроводности (σ) от температуры для твердых растворов с малыми значениями x носит S-образный характер, причем для ряда образцов при высоких температурах зафиксирован переход от полупроводникового к металлическому типу проводимости. Проанализирована зависимость E от температуры и состава твердого раствора (величины x).

Показано, что температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС (S) носит сложный характер. Так, при комнатной температуре S имеет отрицательные значения. При увеличении температуры S возрастает, проходит через ноль при 435–530 К, достигает максимальных значений при 560–650 К и затем уменьшается. В области высоких температур обнаружены участки, где удовлетворительно выполняется соотношение, справедливое для полупроводников с одним типом носителей тока. На основании полученных данных для перескокового механизма электропроводности оценена доля ионов Co^{3+} , ответственных за электропроводность.

На основании рассчитанных значений фактора мощности (P) показано, что кобальтит состава $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$ является перспективным для практического применения в качестве оксидного термоэлектрического материала.

Литература

1. Пальгуйев, С. Ф. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств / С. Ф. Пальгуйев, В. К. Гильдерман, В. И. Земцов. – М.: Наука, 1990. – 198 с.
2. Вашук, В. В. Синтез и физико-химические свойства соединений с перовскитной и перовскитоподобной структурой на основе оксидов кобальта и никеля: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / В. В. Вашук. – Минск, 2000. – 310 с.
3. Viswanathan, B. Solid state and catalytic properties of rare earth cobaltites – new generation catalysts / B. Viswanathan // J. Sci. IND. Res. – 1984. – Vol. 4, № 3. – P. 156–163.
4. Хартон, В. В. Физико-химические и электрохимические свойства электродных материалов $\text{Ln}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ / В. В. Хартон, Е. Е. Наумович, П. П. Жук // Электрохимия. – 1992. – Т. 28, № 12. – С. 1693–1702.
5. Jakobs, S. Sauerstoffelectroden aus Mischoxiden mit Zirkondioxid und Cobaltaten der seltenen Erden / S. Jakobs, R. Hartung, H.-H. Mobius // Rev. Chim. Miner. – 1980. – Vol. 17, № 4. – P. 283–298.
6. Kharton, V. V. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. II. Perovskite-related oxides / V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, E. N. Naumovich // J. Solid State Electrochem. – 1999. – Vol. 3. – P. 303–326.
7. Rao, C. N. R. Spin-State Transition in LaCoO_3 and Related Materials / C. N. R. Rao, Md. Motin Seikh, Chandrabhas Narayana // Top. Curr. Chem. – Berlin: Springer-Verlag, 2004. – Vol. 234. – P. 1–21.
8. Knižek, K. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in LaCoO_3 / K. Knižek // The European Phys. Jour. B. – 2005. – Vol. 47, № 2. – P. 213–220.
9. Yamaguchi, S. Bandwidth dependence of insulator-metal transitions in perovskite cobalt oxides / S. Yamaguchi, Y. Okimoto, Y. Tokura // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, № 16. – P. R11022–R11025.
10. Electrical properties of lead-doped LaCoO_3 single crystal / P. Dordor [et al.] // Phys. Status Solidi. – 1986. – Vol. 93 A, № 1. – P. 321–329.
11. Метфессель, З. Магнитные полупроводники / З. Метфессель, Д. Маттис. – М.: Мир, 1972. – 405 с.
12. Synthesis and high-temperature thermoelectric properties of Ni and Ti substituted LaCoO_3 / R. Robert [et al.] // J. Solid State Chem. – 2006. – Vol. 179. – P. 3893–3899.

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

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНДИРОВАННЫХ ЖИДКИХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

The selection of metallic surface inhibitors corrosion in salt solutions, particular carbon steel, in standard solution of sodium chloride 5% concentration and in suspended fertilizers has been carried out. The influence of the most effective corrosion inhibitors on the suspended liquid complex fertilizers stability, structural-rheological properties has been studied. It is shown that the use of corrosion inhibitors in the suspended liquid complex fertilizers preparation have a positive effect on their physico-chemical properties: stability and fluidity rises, and the exfoliation rate of suspended fertilizers decreases with their storage and transport.

Введение. Ранее было показано [1, 2], что в качестве ингибиторов коррозии при производстве суспендированных жидких комплексных удобрений (СЖКУ) наиболее перспективными в использовании является мочеви́на (исходный компонент для получения СЖКУ), силикат натрия, или жидкое стекло, применяющийся при производстве фосфоритной муки в качестве реагента-депрессора, фосфатный шлам, представленный фосфатом цинка и железа, фосфаты натрия и аммония, роданид натрия (табл. 1).

Основная часть. Нами изучено влияние наиболее эффективных ингибиторов коррозии на устойчивость, структурно-реологические свойства СЖКУ. Для исследований были приготовлены суспендированные удобрения на основе Мстиславльского месторождения фосфоритной муки, сульфата аммония, аммофоса, сульфата калия, содержащие различные количества ингибитора и 4% бентонитовой глины. Опыты по изучению устойчивости суспендированных удобрений сводились к прямым измерениям скорости оседания частиц по верхней границе суспензии или к определению кинетики уплотнения объема осадка. Полученные суспензии помещали в градуированные цилиндры и наблюдали за их расслаиванием во времени. За меру устойчивости принимали отношение выделившейся жидкой фазы ко всему объему первоначально введенной суспензии,

выраженное в процентах [3]. Структурно-реологические исследования проводили на ротационном вискозиметре РЕОТЕСТ-2 в системе «цилиндр – цилиндр» при скорости деформации в интервале от 3 до 1312 см^{-1} . По результатам измерений для каждого градиента скорости (D) по стандартным методикам [3, 4] рассчитывали напряжение сдвига (τ_r) и эффективную вязкость (η).

В табл. 2 представлены результаты исследований по влиянию ингибиторов коррозии на устойчивость суспендированных удобрений состава 10:6:11 на основе фосмуки, сульфата аммония, аммофоса, сульфата калия. Как видим, суспензия без ингибиторов за 1 и 5 сут выстаивания расслаивается на 8,6 и 20% соответственно. При введении в данную систему фосфатного шлама в количестве 0,2, 0,5 и 1% ее устойчивость повышается в 2 раза. Так, за первые сутки количество осветленного слоя составляет около 4% против 8,6% без добавки. При повышении концентрации фосфатного шлама устойчивость системы еще больше увеличивается, степень расслаивания составляет только 2%.

За 5 сут наблюдается та же зависимость увеличения стабильности суспензии с повышением концентрации шлама. Так, если при содержании его 0,2% от твердой фазы расслоение составило 14,9%, то при 3%-ной концентрации – только 8% против 20% без ингибитора.

Таблица 1

Влияние концентрации ингибиторов на химическую стойкость стали ст. 3 в 5%-ном растворе хлорида натрия

Ингибитор	Концентрация, %	рН	Скорость коррозии, $\text{г}/\text{м}^2\cdot\text{сут}$					средняя	Проницаемость, $\text{мм}/\text{год}$	Балл
			Сутки							
			8	15	8–15	22	15–22			
Na_3PO_4	0,05	9,3	4,76	3,07	1,14	2,46	1,16	2,51	0,11	6
Na_3PO_4	0,25	10,4	2,64	1,93	1,11	1,76	1,40	1,77	0,08	5
Na_3PO_4	1,0	11,9	1,08	0,92	0,73	0,95	1,02	0,94	0,043	5
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	1,0	5,9	0,3	0,15	0,27	0,24	0,42	0,22	0,01	3
Na_2SiO_3	1,0	10,5	0,71	0,60	0,51	0,46	0,21	0,50	0,02	4
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	1,0	5,7	3,01	1,96	1,05	2,47	3,46	2,39	0,12	6
Мочевина	2,5	6,3	1,15	1,12	1,01	0,96	0,92	1,03	0,045	5

**Зависимость степени осветления и реологических характеристик СЖКУ
состава 10:6:11 на основе фосмуки (Мстиславль), сульфата аммония,
аммофоса, сульфата калия от добавок ингибиторов коррозии (4% бентонитовой глины)**

Добавка ингибитора, мас. %	Степень осветления, мас. %			рН	η_{\max} , Па·с	η_{\min} , Па·с	P_{k2} , Па
	1 сут	2 сут	5 сут				
–	8,6	16,7	20,0	5,27	4,00	0,52	105
Фосфатный шлам							
0,2	4,3	10,6	14,9	5,52	4,22	0,43	70
0,5	3,8	7,5	13,2	5,01	4,52	0,43	80
1,0	4,0	7,0	12,0	5,28	4,40	0,39	122
3,0	2,0	6,0	8,0	4,72	4,58	0,46	140
Фосфат натрия							
0,2	4,3	9,6	17,0	5,22	3,90	0,35	95
0,5	4,2	9,4	17,0	5,36	3,50	0,33	82
1,0	3,8	7,7	15,4	5,49	4,10	0,23	67
3,0	4,8	10,6	19,2	6,62	3,70	0,18	68
Фосфат аммония							
0,2	6,0	8,3	10,0	4,62	3,20	0,29	72
0,5	7,4	12,7	16,7	4,97	3,57	0,20	92
1,0	8,0	14,1	17,0	5,01	3,20	0,30	93
3,0	3,8	7,4	13,4	5,47	3,10	0,32	91
Роданид натрия							
0,2	6,1	8,5	15,3	4,76	4,10	0,36	72
0,5	7,7	11,6	15,6	4,74	3,20	0,30	92
1,0	7,7	9,4	11,8	4,70	–	–	–
3,0	3,8	7,4	15,4	4,68	3,20	0,29	72

При использовании в качестве ингибитора коррозии фосфата натрия однородность и устойчивость системы также повышается, особенно за первые двое суток. Через 5 сут выдерживания суспензий, модифицированных фосфатом натрия, их устойчивость выше, чем контрольного опыта, но ниже, чем с фосфатным шламом.

Аналогичные результаты получены при добавлении в систему в качестве ингибитора фосфата аммония и роданида натрия.

При введении указанных ингибиторов коррозии в СЖКУ состава 9,6:5,6:11,3 на основе фосфоритной муки, сульфата аммония и сульфата калия (т. е. без аммофоса), содержащих 3% стабилизатора, выявлены практи-

чески те же закономерности, хотя расслаиваемость системы несколько выше (табл. 3). Так, при использовании фосфата натрия в количестве 0,13% в течение 1 и 5 сут количество выделившейся жидкой фазы составило 8,5, 25% против 6,5 и 19,6% без добавки соответственно.

Для суспензий состава 10:10,7:8,8, приготовленных на основе мочевины, аммофоса, хлорида калия и фосфоритной муки, введение ингибитора в виде фосфатного шлама резко уменьшает их стабильность. При введении его в количестве 2 и 4% расслаивание системы за 1 сут составило 11,4 и 9,4%, тогда как без них – 5,4%. После 6 сут наблюдения этот показатель достиг 17,2, 11,4 и 6,8% (табл. 4).

Таблица 3

**Влияние различных ингибиторов коррозии на устойчивость
и реологические свойства СЖКУ состава 9,6:5,6:11,3
на основе фосфоритной муки (Мстиславль),
сульфата аммония и сульфата калия (3% бентонитовой глины)**

Ингибитор	Добавка ингибитора, мас. %	Степень осветления, мас. %			рН	η_{\max} , Па·с	η_{\min} , Па·с	P_{k2} , Па
		1 сут	2 сут	5 сут				
–	–	6,5	13,4	19,6	4,59	62,70	1,18	208
Фосфатный шлам	5,00	5,4	9,8	16,7	5,06	21,25	1,38	162
Фосфат натрия	0,13	8,5	17,1	25,0	5,11	15,42	0,88	110
Фосфат натрия + + сода	0,13 0,50	7,3	14,8	22,0	5,38	14,60	0,32	58

Влияние добавок фосфатного шлама на устойчивость и реологические свойства СЖКУ состава 10:10,7:8,8 на основе фосфоритной муки, мочевины, аммофоса, хлорида калия

Добавка фосфатного шлама, мас. %	Степень осветления, мас. %				η_{\max} , Па·с	η_{\min} , Па·с	P_{k2} , Па
	1 сут	2 сут	3 сут	6 сут			
—	5,4	6,8	6,8	6,8	7,80	0,25	68
1	15,7	20,0	20,0	20,0	5,27	0,20	48
2	11,4	14,3	17,1	17,2	4,30	0,17	44
3	11,1	13,9	13,9	13,9	5,98	0,29	51
4	9,4	11,4	11,4	11,4	7,25	0,60	65

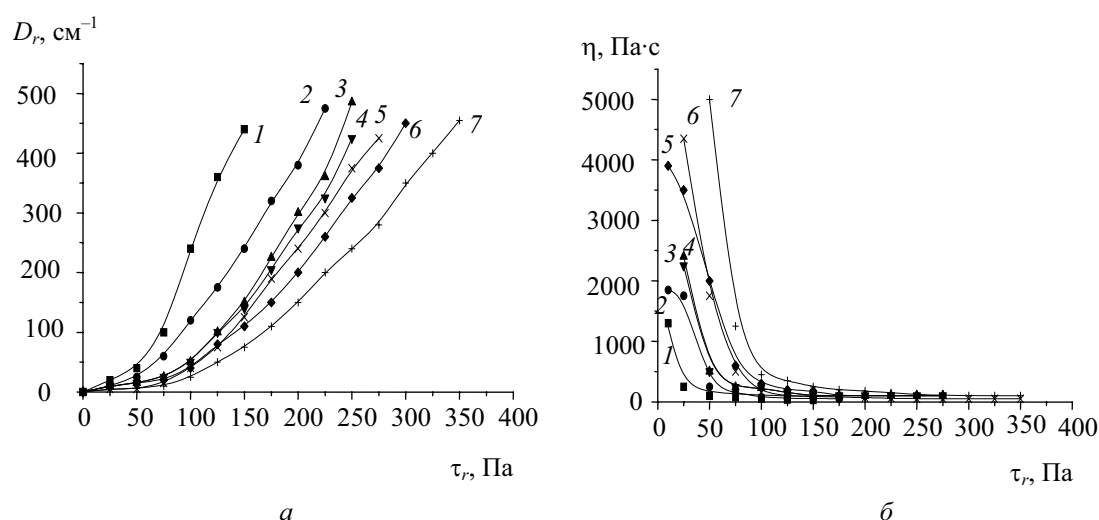


Рис. 1. Зависимость реологических кривых течения (D_r) (а) и эффективной вязкости (η) от напряжения сдвига (τ_r) (б) для суспендированных удобрений в присутствии различных ингибиторов коррозии:

1–4 – суспензия, модифицированная Na_3PO_4 ; 5 – исходная;
6, 7 – модифицированная фосфатным шламом. Концентрация ингибиторов, мас. %:
1, 7 – 3; 2, 6 – 1; 3 – 0,5; 4 – 0,2

При изучении влияния ингибиторов коррозии на структурно-реологические свойства суспендированных удобрений установлено, что они зависят как от природы антикоррозионной добавки, так и от ее концентрации. Полученные данные представлены на рис. 1, на котором видно, что эти составы являются структурированными жидкообразными системами, относящимися к неньютоновским жидкостям. На этих кривых четко фиксируется начальный прямолинейный участок. При достижении напряжения сдвига, называемым предельным статическим напряжением сдвига P_{k1} система начинает разрушаться и зависимость $D_r = f(\tau_r)$ становится нелинейной. Ему соответствует наибольшая вязкость η_{\max} . При определенном напряжении сдвига, называемом динамическим напряжением сдвига (P_{k2}), структура системы полностью разрушается, ему соответствует наименьшая вязкость η_{\min} .

На основании проведенных исследований установлено, что при небольших добавках фосфатного шлама (0,2, 0,5, 1%) структурно-реологические свойства изменяются незначительно, тогда как при более высокой концентрации (3%) прочность структуры повышается, о чем свидетельствует увеличение значе-

ний реологических характеристик (рис. 1, табл. 2). Так, если при концентрациях антикоррозионной добавки равной 0,2 и 3% η_{\max} и P_{k2} равны 4,22, 4,58 Па·с и 70, 140 Па соответственно, то без них – только 4 Па·с и 105 Па. При введении в систему фосфата натрия структурно-реологические характеристики уменьшаются, что свидетельствует о разжижении суспензии с ростом концентрации данного ингибитора. Например, при содержании добавки 1 и 3% значение P_{k2} понижается до 67 и 68 Па против 105 Па без нее.

Использование фосфата аммония и роданида натрия также приводит к понижению структурированности удобрений по сравнению с исходным раствором без ингибитора.

При изучении структурно-реологических свойств суспендированных удобрений состава 10:10,7:8,8 на основе мочевины, фосмуки, хлорида калия, аммофоса было установлено, что введение в их состав небольших количеств (1 и 2%) фосфатного шлама также приводит к уменьшению структурообразования данной системы и значения η_{\max} и P_{k2} равны 5,27, 4,30 Па·с и 48, 44 Па против 7,8 Па·с и 61 Па без них. При концентрациях фосфатного шлама 3 и 4% эти

значения несколько выше, чем при концентрациях 1 и 2%, но все равно меньше, чем для исходного образца (табл. 4).

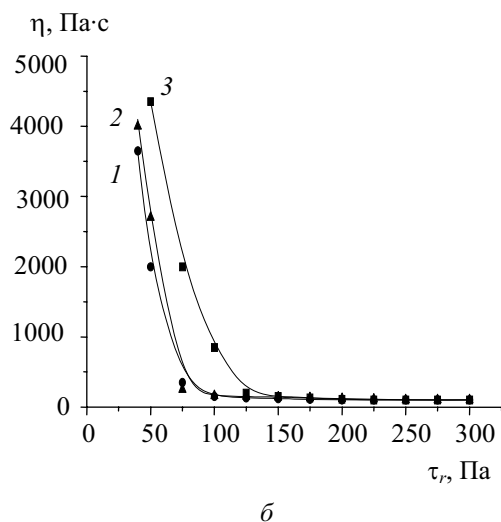
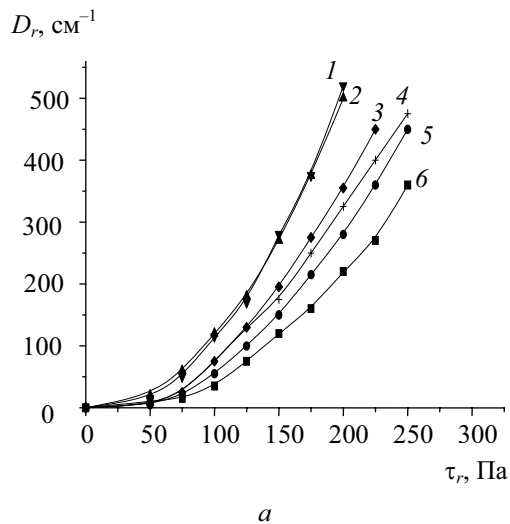


Рис. 2. Зависимость реологических кривых течения (D_r) и эффективной вязкости (η) от напряжения сдвига (τ_r) для суспендированных удобрений состава 10:6:11 в присутствии различных ингибиторов коррозии: 1, 3, 4 — $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$; 2, 5 — NaCSN ; 6 — исходный продукт. Концентрация ингибиторов, мас. %: 1, 5 — 0,2; 3 — 0,5; 2, 4 — 3; 6 — 0

На рис. 2 представлены зависимости эффективной вязкости, рассчитанной из реограмм течения, от напряжения сдвига для суспензий, содержащих фосфатный шлам, фосфат натрия и аммония, роданида натрия. Представленные кривые $\eta = f(\tau_r)$ также свидетельствуют о том, что изученные суспензии относятся к неньютоновским жидкостям, так как для них характерно уменьшение вязкости с ростом действующего напряжения сдвига. Как видим, в присутствии добавок ингибиторов уменьшается как начальная, так и конечная вязкости по сравнению с исходными образцами, не содержащими антикоррозионные добавки. Величина pH в исследуемых СЖКУ в присутствии ингибиторов изменяется незначительно.

Закключение. Таким образом, проведенные исследования показали, что введение добавок ингибиторов коррозии существенно уменьшает статический и динамический пределы текучести, начальную и конечную пластическую вязкость суспендированных жидких комплексных удобрений. При этом повышается стабильность и текучесть, а также уменьшается скорость расслоения суспендированных удобрений при их хранении и транспортировке, что создает лучшие условия для равномерного внесения в почву.

Литература

1. Можейко, Ф. Ф. Влияние ингибиторов на коррозионную стойкость углеродистой стали в суспендированных жидких комплексных удобрениях / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик // Хим. пром-сть. — 2008. — № 4. — С. 193–199.
2. Получение суспендированных жидких комплексных удобрений, включающих фосфоритную муку / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Доклады НАН Беларуси. — 2007. — № 1. — С. 53.
3. Овчинников, П. В. Реология тиксотропных систем / П. В. Овчинников, Н. Н. Круглицкий, Н. В. Михайлов. — Киев: Наукова думка. — 1972. — 120 с.
4. Бибик, Е. Е. Технология дисперсных систем / Е. Е. Бибик. — Л.: ЛГУ. — 1981. — 203 с.

Ф. Ф. Можейко, чл.-кор. НАН Беларуси; В. В. Шевчук, канд. хим. наук;
И. И. Гончарик, канд. техн. наук; А. И. Войтенко, науч. сотрудник;
И. В. Федоров, науч. сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси)

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТОВ-ПОНИЗИТЕЛЕЙ ВЯЗКОСТИ ЭМУЛЬСИЙ АПОЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

The new compositions of the emulsions of different nonpolar substances on the basis of the domestic raw material: the distillation residues of processing rape oil, fatty tar, extract of the phenol cleaning of oils, etc. as the reducers of the viscosity of different suspensions are developed. It is established that the mixtures of the emulsions of nonpolar substances with lignosulfonates are the most effective reducers of the viscosity of mineral dispersal systems, during their application technical and economic index in the production of different materials: potassium fertilizers, cement and lime due to the expenditures reduction for their drying, are improved.

Введение. Технологические процессы производства многих материалов (минеральных удобрений, извести, цемента, глинопорошков для буровых и литейных работ и др.) сопровождаются образованием больших объемов водных дисперсных систем (суспензий, паст, коллоидных растворов), на обезвоживание которых затрачиваются огромные теплоэнергетические ресурсы. Это может быть достигнуто главным образом за счет снижения содержания воды в перерабатываемом сырье, подаваемом на обезвоживание, путем уменьшения структурообразования в концентрированных дисперсных системах и снижения их вязкости. Такие системы, начиная с определенного содержания в них твердых частиц, так называемой критической концентрации структурообразования (ККС), характеризуются наличием прочных пространственных структурных сеток, внутри которых иммобилизовано значительное количество воды, что зачастую нарушает нормальное проведение технологического процесса.

Основная часть. Нами проведены исследования по изучению структурно-реологических свойств минеральных дисперсных систем, образующихся при производстве различных материалов, по разработке новых высокостабильных эмульсий на основе отечественного сырья и применению их в качестве понизителей вязкости (разжижителей) минеральных дисперсий. В качестве объекта исследований были использованы увлажненные мела и глины ОАО «Красносельскцемент (г. Волковыск), ПО «Кричевцементношифер», а также глинисто-солевые шламы ПО «Беларуськалий», образующиеся при флотации калийных руд.

Переувлажненные мела и глины являются основной сырьевой базой для производства цемента и извести в Республике Беларусь. Ряд заводов работает по «мокрой» технологии, характеризуемой высокой карьерной влажностью используемого сырья (25–30%), вследствие чего удельный расход топлива достигает 280 кг ус./т. кл.

Применение реагентов-понижителей вязкости (разжижителей) – один из главных способов интенсификации технологических процессов, повышения производительности труда, улучшения качества продукции и экономии ресурсов. Технология производства цемента, извести и керамик по «мокрому» способу предъявляет определенные требования к качеству сырья по способности образовывать суспензию с минимальной влажностью при сохранении текучести.

Исследования по разработке новых реагентов-понижителей вязкости с использованием местного сырья для производства извести и цемента нами проводилось по типовым и стандартным методикам. Текучесть минеральных дисперсий – способность их растекаться под действием собственной массы – определяли на текучестемере МХТИ – ТМ-2 по распылу стандартного конуса. Нормальной текучести шламов, используемых белорусскими предприятиями по производству цемента, соответствует распыл конуса (57 ± 2) мм.

Изучение структурно-реологических свойств глинисто-солевых шламов (ГСШ) ПО «Беларуськалий» проводилось на ротационном вискозиметре «Реотест-2». Показано (рис. 1), что 10%-ные дисперсии глинисто-солевых шламов характеризуются постоянной вязкостью, которая не зависит от приложенного напряжения сдвига, и по реологическим свойствам близки к ньютоновским жидкостям. Повышение содержания твердой фазы до 15–20% придает дисперсиям свойства структурированных жидкостей. В дисперсиях с концентрацией твердой фазы более 20% экспериментально обнаружен условный статический предел текучести P_{k1} и условный динамический предел текучести P_{k2} . Наличие в дисперсных системах глинисто-солевых шламов условного динамического предела текучести указывает на коагуляционное структурообразование в них, а условного статического предела – на образование в системе твердообразных

структур [1, 2]. Увеличение концентрации твердых частиц (свыше 20%) приводит к заполнению объема структуры, резкому ее упрочнению. Дисперсии шламов с содержанием твердой фазы 30–40% и выше представляют собой твердообразные системы с повышенной прочностью структуры и отчетливо выраженной способностью к тиксотропному восстановлению разрушенных связей. Этим, по-видимому, объясняется медленная скорость сгущения глинисто-солевых шламов в отстойной аппаратуре и на шламохранилищах, а также различные осложнения при перекачке шламов и их транспортировке на шламохранилища. В связи с этим поиск новых понизителей вязкости шламов и их внедрение на ПО «Беларуськалий» позволит стабилизировать технологический процесс производства калийных удобрений флотационным методом, а также сократить потери хлористого калия с отходами производства.

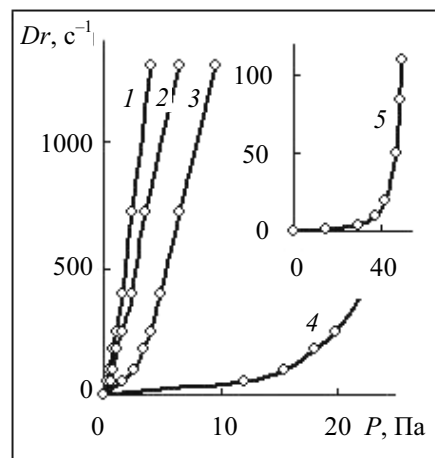
Ранее нами показано [3] высокое гидрофобизирующее действие эмульсий различных аполярных веществ на минеральные дисперсные системы, в т. ч. на глинистые минералы, также разработаны и изучены в качестве реагента-понизителя вязкости новые составы эмульсий на основе многотоннажных продуктов отечественного производства: технического рапсового масла, жирового гудрона (ЖГ) Гомельского жирового комбината, экстракта фенольной очистки масел ПО «Нафтан» (г. Новополоцк), щелочного стока производства капролактама (ЩСПК) ПО «Азот» (г. Гродно). Изучено влияние различных параметров (температуры, pH растворов, концентрации реагентов и их соотношений, времени эмульгирования и др.) на физико-химические и технологические свойства полученных эмульсий.

Установлено, что максимальной агрегативной устойчивостью обладают эмульсии с концентрацией по аполярной фазе 3–5%. Их стабильность сохраняется на протяжении полугода и более. Эмульсии с концентрацией выше 10% расслаиваются в течение 3–5 ч, однако легко восстанавливаются при небольшом перемешивании. С повышением температуры до 40°C эффективная вязкость концентрированных эмульсий резко снижается (например для 20%-ной эмульсии при соотношении ЖГ : ЩСПК = 1 : 1 с 18 400 до 580 МПа·с).

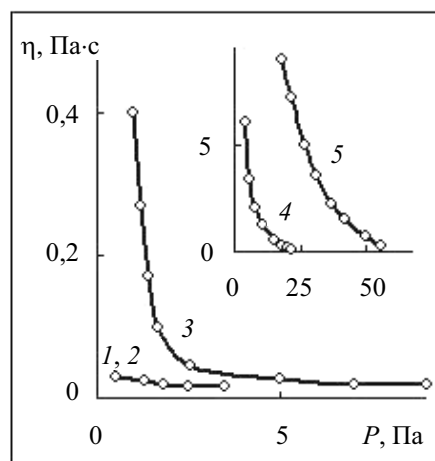
Для повышения солестойкости и гидрофобизирующего действия жирового гудрона и рапсового масла нами разработана высокостабильная эмульсия. В качестве эмульгатора использованы оксиэтилированные алкилфенолы, кислоты и спирты и диэтаноламиды жирных кислот в смеси с подмыльным щелоком.

Исследования по изучению гидрофобизирующего действия полученных эмульсий на различные природные материалы показали, что

они являются эффективными гидрофобизаторами как в водных, так и в солевых средах. Это является важной предпосылкой для использования их в качестве эффективных реагентов-разжижителей глинистых шламов при флотационном обогащении калийных руд.



a



б

Рис. 1. Реологические кривые течения (*a*) и эффективной вязкости (*б*) глинисто-солевых дисперсий. Содержание твердой фазы, %: 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40

Также изучены условия образования эмульсий на основе рапсового масла, щелока упаренного товарного (ЩУТ) и жирового гудрона с использованием в качестве омыляющих агентов неорганических солей. Известно, что сами неорганические электролиты вследствие недостаточной адсорбции их ионов на межфазной границе масло – вода не являются стабилизаторами эмульсий. Однако они способны повышать поверхностную активность и величину адсорбции эмульгатора, а следовательно, и плотность упаковки молекул в поверхностном слое на границе жидкость – жидкость. Введение неорганических электролитов приводит к сжатию двойного электрического слоя, понижению

степени гидратации молекул ПАВ, изменению структуры растворителя, а также понижению межфазного натяжения на границе жидкость – жидкость. Все это способствует повышению стабильности эмульсий. В качестве неорганических солей применялись хлориды калия, натрия, кальция, карбонат, гидроксид, силикат, фосфат натрия, а также адипаты (отходы производства капролактама). Введение их в систему «рапсовое масло – вода» приводит к изменению устойчивости и физико-химических свойств получаемых эмульсий.

Установлено, что обработка полученными эмульсиями глинисто-карбонатных шламов, используемых при производстве извести и цемента, существенно улучшает их структурно-реологические свойства. Так, обработка 40%-ных дисперсий сырьевых шламов из мела ПО «Кричевцементношифер» эмульсией ЩУТ, приготовленной на растворе ЩСПК, в количестве 0,25% (по сухому веществу) приводит к увеличению растекаемости по конусу МХТИ до 54×55 мм. Исходная немодифицированная суспензия имела текучесть по МХТИ 40×40 мм. При этом достигнуто снижение влажности на 4,1–6,8%, что позволит сократить теплоэнергетические затраты на сушку цементного шликера. Увеличение содержания эмульсий до 0,45% – снизить влажность шламов на 6,1% и повысить их текучесть до 62×62 мм по МХТИ.

Как уже отмечалось, суспензии глинисто-карбонатных шламов ПО «Беларуськалий», начиная с определенной концентрации дисперсной фазы, являются структурированными системами, структурно-реологические константы которых сильно возрастают с увеличением содержания глины. Критической концентрацией структурообразования образующихся на ПО «Беларуськалий» шламов является концентрация 25–30%, которая соответствует содержанию глинистых частиц в складированных на шламохранилищах отходах при соотношении жидкой фазы к твердой фазе (Ж : Т), равном 2,0–2,5. В связи с этим все опыты по определению влияния эмульсий и их сочетаний с реагентами-пластификаторами на свойства глинисто-солевых дисперсий нами проведены на системах, содержание твердой фазы в которых выше 30%.

На реологические свойства дисперсий, кроме природы и концентрации дисперсной фазы, большое влияние оказывает присутствие в дисперсионной среде ПАВ. От вида и концентрации ПАВ зависит тип контактов и интенсивность контактных взаимодействий частиц в дисперсиях. Изучение характера течения глинистых суспензий, обработанных пластификатором, в качестве которого использованы мочевиноформальдегидные смолы (МФС), в зависимости от приложенного напряжения сдвига показало, что они являются твердообразными системами. За-

метное упрочнение пространственных структур наблюдается при концентрации смолы 2–4% от массы глины. При увеличении содержания смолы до 8% от массы глины происходит уменьшение прочности коагуляционных структур, величина P_{k2} уменьшается. В то же время твердообразность системы, характеризуемая величиной P_{k1} , остается на достаточно высоком уровне.

В качестве реагентов-понижителей вязкости нами использованы многотоннажные отходы: технические лигносульфонаты (ЛС), образующиеся на Светлогорском целлюлозно-бумажном комбинате Калининградской области. Лигносульфонаты, содержащие в своем составе соединения ароматической природы с различными функциональными группами, адсорбционно блокируют активные центры на поверхности глинистых частиц, ответственные за контактное взаимодействие между частицами и прочность структур в целом. Следствием этого является ослабление связей между структурообразующими элементами и коагуляционное разжижение структуры в объеме глинистой дисперсии (рис. 2). С увеличением содержания реагента эффективная вязкость глинисто-солевых дисперсий уменьшается на 1–2 порядка, достигая минимума при концентрации, равной 4% от массы твердой фазы.

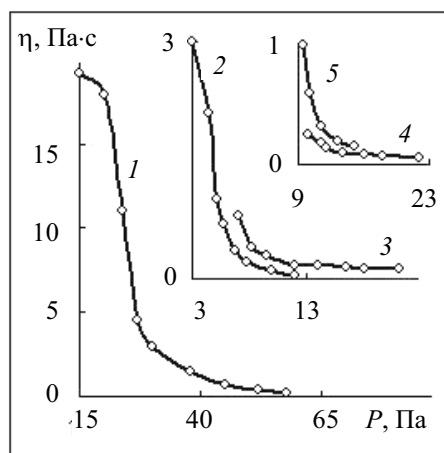


Рис. 2. Влияние лигносульфонатов на эффективную вязкость 40%-ных глинисто-солевых дисперсий.

Содержание добавок, %:

1 – без добавок; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 8

Дисперсии, содержащие 4% ЛС, обладают свойствами структурированных жидкостей. Для них характерно отсутствие статического предела текучести – суспензии становятся легкотекучими при весьма низких напряжениях сдвига. С увеличением содержания ЛС в дисперсии до 8% имеет место незначительное увеличение вязкости системы, что обусловлено усилением структурообразования в растворах ЛС с ростом их концентрации.

**Влияние эмульсии экстракта фенольной очистки масел
в растворе солянокислого октадециламина на структурно-реологические свойства
40%-ной глинисто-солевой дисперсии**

Содержание добавки, % по экстракту к массе глины	Реологические характеристики				
	P_{k1} , Па	$\eta_0 \cdot 10^{-1}$, Па·с	P_{k2} , Па	$\eta_m \cdot 10^{-3}$, Па·с	$1 / \eta_m$, Па ⁻¹ ·с ⁻¹
0,0	9,5	11,70	37,5	102,0	9,8
0,4	5,0	4,17	12,0	100,0	10,0
0,8	3,0	5,94	11,2	74,0	13,5
1,6	0,0	–	5,5	99,0	10,1
3,2	0,0	–	9,3	92,0	10,9
4,8	0,0	–	9,0	86,0	11,6

В связи с высоким гидрофобизирующим действием эмульсии аполярных веществ на глинистые минералы были проведены исследования по влиянию их на структурно-реологические свойства глинисто-солевых дисперсий, установлению взаимосвязи между их действием на физико-химические свойства глинисто-карбонатных минералов и реологическими характеристиками их дисперсий. Для исследований использованы эмульсии жирового гудрона (ЖГ) и экстракта фенольной очистки масел (ЭФОМ), описание которых приведено ранее.

В табл. 1 представлены данные о влиянии эмульсии экстракта фенольной очистки масел в растворе солянокислого амина на структурно-реологические свойства 40%-ной глинисто-солевой дисперсии, содержащей различное количество ЭФОМ. Концентрация амина в эмульсии составляла 1%, экстракта – 30%. Полученные данные показывают, что эмульсия ЭФОМ предотвращает интенсивное структурообразование в суспензии, снижает ее вязкость и величину статического предела текучести, который с повышением содержания ЭФОМ уменьшается, а затем исчезает. При этом система проявляет свойства структурированной жидкости.

Адсорбированные на поверхности глинистых частиц компоненты эмульсии ЭФОМ являются своего рода гидродинамической смазкой, снижающей внутреннее трение и увеличивающей подвижность системы. Из табл. 1 видно, что эмульсия ЭФОМ значительно снижает также динамический предел текучести P_{k2} ,

т. е. вызывает уменьшение прочности коагуляционных структур в системе. Минимальному значению P_{k2} , равному 5,5 Па, соответствует содержание ЭФОМ в суспензии, равное 1,6% от массы твердой фазы. Бингамовская вязкость суспензии достигает минимального значения при содержании ЭФОМ 0,8% от массы глины. Кривые течения суспензий, снятые при уменьшении напряжения сдвига, показали, что в системах, обработанных эмульсией ЭФОМ, тиксотропные свойства не проявляются. Отсутствие тиксотропного упрочнения разрушенных связей в объеме обработанных суспензий вызвано гидрофобизацией поверхности глинистых частиц компонентами эмульсии ЭФОМ.

В табл. 2 представлены данные о действии эмульсии ЖГ в водном растворе тринатрийфосфата на реологические свойства 40%-ной глинисто-солевой дисперсии. Данные показывают, что добавки эмульсии ЖГ существенно уменьшают вязкость глинисто-солевой дисперсии. Введение в глинисто-солевую дисперсию эмульсии ЖГ в растворе тринатрийфосфата увеличивает подвижность $1 / \eta_m$ и понижает бингамовскую вязкость η_m при концентрации гудрона 0,095–0,390% от массы глины. Изменение в характере контактных взаимодействий частиц дисперсии, обработанной ЖГ, приводит к разрушению коагуляционных структур, снижению их прочности. Динамическое напряжение плавно снижается и проходит через минимум при концентрации гидрофобизатора 0,39% в расчете на ЖГ, соответствующей наибольшему разжижению глинистой суспензии.

**Влияние эмульсии различной концентрации жирового гудрона,
полученной в присутствии тринатрийфосфата, на реологические свойства
40%-ных глинисто-солевых дисперсий**

Реологические характеристики	Концентрация ЖГ, % от массы глины					
	0,0	0,095	0,19	0,39	0,78	1,17
$\eta_m \cdot 10^{-3}$, Па·с	102,0	36,0	35,0	19,8	50,7	141,0
P_{k2} , Па	37,5	24,5	21,5	17,5	23,5	57,0
$1 / \eta_m$, Па ⁻¹ ·с ⁻¹	9,8	27,8	28,0	50,5	19,6	7,1
P_{k2} / η_m , с ⁻¹	368,0	680,0	614,0	884,0	464,0	404,0

Влияние комбинированной обработки 40%-ной глинисто-солевой дисперсии лигносульфонатами и эмульсией жирового гудрона в растворе тринатрийфосфата на ее реологические характеристики

Концентрация добавки, % от массы твердой фазы		Реологические характеристики			
ЖГ	ЛС	$\eta_m \cdot 10^{-3}$, Па·с	P_{k2} , Па	$1 / \eta_m$, Па ⁻¹ ·с ⁻¹	P_{k2} / η_m , с ⁻¹
0,0	0,0	37,5	102,0	9,8	367,6
0,95	2,0	10,0	15,0	66,7	666,7
0,199	2,0	9,0	8,6	116,3	1046,5
0,78	2,0	10,5	12,0	83,3	875,0
0,78	0,0	23,5	50,0	19,6	463,5
0,78	0,5	10,5	15,2	65,8	690,8
0,78	1,0	11,5	13,5	74,1	854,8
0,78	2,0	10,5	12,0	83,3	875,0
0,78	4,0	9,5	7,5	133,3	1418,0
0,78	8,0	9,5	13,0	76,5	730,8

Введение в глинисто-солевую дисперсию наряду с лигносульфонатами гидрофобизаторов типа эмульсии жирового гудрона усложняет систему из-за различного их действия на характер поверхности частиц глины. Присутствие ЛС способствует значительному увеличению подвижности $1 / \eta_m$ и пластичности P_{k2} / η_m системы, обработанной гидрофобизатором (табл. 3).

Наибольший разжижающий эффект достигается совместной обработкой суспензии эмульсией ЖГ и лигносульфонатами при их содержании 0,19% и 2%, а также 0,78% и 4% от массы глины соответственно. При этом суспензия имеет минимальные значения динамического напряжения сдвига и бингамовской вязкости. Адсорбция ЛС на поверхности глинистых частиц и связанное с этим ослабление связи структурообразующих элементов приводит к дополнительному разрушению коагуляционных структур в суспензии, повышению их пластичности и подвижности. Причем увеличение подвижности глинисто-солевых дисперсий под действием ЛС наблюдается на стадии роста реологических характеристик дисперсии, сохраняющей эмульсию ЖГ в количестве 0,78%.

Комбинированная обработка эмульсией жирового гудрона и лигносульфонатами существенно уменьшает вязкость глинисто-солевых дисперсий с различным содержанием твердой фазы. При этом значение критической концентрации

структурообразования повышается с 21 до 41,5%. Наибольшая пластическая вязкость η_m 60%-ной глинисто-солевой суспензии, подвергнутой комбинированной обработке, меньше вязкости исходной необработанной 40%-ной суспензии.

Закключение. Сильное разжижающее действие смеси эмульсии ЖГ и ЛС дает возможность использовать для получения минеральных удобрений на основе тонкодисперсных фракций хлорида калия и шлама сильноконцентрированные глинисто-солевые дисперсии, содержание воды в которых на 20–30% меньше, чем в исходных дисперсиях одинаковой вязкости. Это имеет важное практическое значение, так как улучшаются технико-экономические показатели производства удобрений на основе глинисто-солевых дисперсий за счет снижения затрат на сушку удобрений.

Литература

1. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
2. Урьев, Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
3. Можейко, Ф. Ф. Регулирование коллоидно-химических свойств глинисто-солевых дисперсий: дис. ... д-ра хим. наук / Ф. Ф. Можейко. – Киев, 1988. – 465 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА, ТЕПЛОТЕХНИКА И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ

УДК 66.048.375

В. Н. Павлечко, доцент; В. Н. Гуляев, доцент

СРАВНЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ЖИДКОСТИ В НЕКОТОРЫХ 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 as well as the mass-exchange mode corresponding to the Murphree model at the analysis of liquid phase efficiencies have been considered. The dependences of the intensity of liquid mixing on a number of sections of ideal liquid mixing in the sectional model and on a Peclet number in the diffusion model have been derived for the countercurrent and cross-current 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. The satisfactory description provided by the obtained formulas has been graphically confirmed for the dependences 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.

Введение. Работа массообменных ступеней контакта характеризуется эффективностью по Мерффри [1], которая по паровой и жидкой фазам в общем случае различается. Определение эффективности по Мерффри универсально, т. к. может быть использовано при анализе работы отдельных ступеней и массообменных колонн в целом, независимо от конструктивных, режимных параметров и свойств взаимодействующих веществ или их смесей. Однако указанные параметры и свойства существенно влияют на процесс массопередачи и для их учета при расчете массообменной колонны необходимо вводить дополнительные допущения и соответствующие зависимости.

В определении эффективности по Мерффри предполагается полное перемешивание жидкости на тарелке, которое является предельным случаем. В реальных условиях имеет место большее или меньшее приближение к этому режиму. 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. В случае частичного перемешивания жидкости имеет место некоторая промежуточная величина движущей силы. От перемешивания жидкости зависит также эффективность массообмена. В связи с этим учет полного перемешивания жидкости на ступени контакта приводит к некоторому искажению представления о процессе массопередачи.

Взаимодействующие паровая и жидкая фазы могут двигаться прямооток, противоток или перекрестным током, что заметно влияет на эффективность массообмена между ними. Однако

при полном перемешивании жидкости направление движения потоков не учитывается и не влияет на расчетные зависимости, описывающие массопередачу.

Основная часть. Оценка массообмена при некотором промежуточном состоянии жидкости между полным перемешиванием и идеальным ее вытеснением осуществляется с использованием различных моделей [2]. 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 [3],

$$s = 0,5Pe + 1. \quad (1)$$

Число секций s идеального перемешивания рекомендуется [4] 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 [5–7] перемешивание жидкости характеризуется количеством ϕ идеально перемешанной жидкости. Остальное количество жидкости $(1 - \phi)$ 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 $\phi = 1$ наблюдается полное перемешивание жидкости, а при $\phi = 0$ – идеальное ее вытеснение. Такой подход больше соответствует действительности и позволяет упростить расчетные зависимости.

По результатам ранее проведенных исследований была предложена и подтверждена графически обратно пропорциональная зависимость интенсивности перемешивания жидкости в комплексной модели [8] и концепции Хаузена [9] с числом секций идеального перемешивания в секционной модели. Выведены также соответствующие выражения ϕ через числа Пекле.

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 в случае выбора варианта массообмена, в котором использованы условия связи идеальной и реальной тарелок, характерные для определения эффективности по Мерффри [1] в жидкости. На указанных тарелках равны по составу и количеству потоки выходящего пара и поступающей жидкости. Эти допущения идеализируют реальную тарелку и занижают показатели идеальной тарелки, искажая в целом представление о массообмене на них. Вместе с тем определение эффективности по Мерффри получило наибольшее распространение.

Для рассматриваемого варианта массообмена разность концентраций жидкости на входе и выходе тарелки для противоточного и перекрестного движения фаз при интенсивности перемешивания ϕ и с учетом обозначений, приведенных на рис. 1, соответственно равна [5, 7]:

$$x_s - x_0 = \frac{\left(x_0 - \frac{y_0}{m}\right) E}{\frac{L}{mV} E - E + \phi_g}; \quad (2)$$

$$x_s - x_0 = \frac{\left(x_0 - \frac{y_0}{m}\right) E}{\frac{L}{mV} E - E + \frac{1 + \phi_k}{2}}. \quad (3)$$

Из данных уравнений выведены отношения разностей концентраций:

$$z_g = \frac{x_s - x_0}{x_0 - \frac{y_0}{m}} = \frac{E}{\frac{L}{mV} E - E + \phi_g}; \quad (4)$$

$$z_k = \frac{x_s - x_0}{x_0 - \frac{y_0}{m}} = \frac{E}{\frac{L}{mV} E - E + \frac{1 + \phi_k}{2}}. \quad (5)$$

В секционной модели тарелка состоит 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 всей ячейках, течение жидкости по тарелке между секциями без смешения и полное перемешивание пара между тарелками.

Рассмотрим массообмен в первой против хода движения жидкости ячейке тарелки (рис. 1).

При использовании эффективности массообмена по Мерффри в жидкости разность концентраций компонента в жидкой фазе на входе и выходе из ячейки составляет:

$$x_1 - x_0 = \frac{\left(x_0 - \frac{y_0}{m}\right) E}{\frac{sL}{mV} E - E + 1}. \quad (6)$$

Для второй против хода жидкости, третьей и следующих ячеек, включая последнюю, разность концентраций компонента в жидкости на входе и выходе каждой из них равна:

$$x_2 - x_1 = \frac{\left(x_0 - \frac{y_0}{m}\right) E}{\frac{sL}{mV} E - E + 1} \frac{\frac{sL}{V} E + 1}{\frac{sL}{mV} E - E + 1}; \quad (7)$$

$$x_3 - x_2 = \frac{\left(x_0 - \frac{y_0}{m}\right) E}{\frac{sL}{mV} E - E + 1} \left(\frac{\frac{sL}{mV} E + 1}{\frac{sL}{mV} E - E + 1} \right)^2; \quad (8)$$

$$x_{s-1} - x_{s-2} = \frac{\left(x_0 - \frac{y_0}{m}\right) E}{\frac{sL}{mV} E - E + 1} \left(\frac{\frac{sL}{mV} E + 1}{\frac{sL}{mV} E - E + 1} \right)^{s-2}; \quad (9)$$

$$x_s - x_{s-1} = \frac{\left(x_0 - \frac{y_0}{m}\right) E}{\frac{sL}{mV} E - E + 1} \left(\frac{\frac{sL}{mV} E + 1}{\frac{sL}{mV} E - E + 1} \right)^{s-1}. \quad (10)$$

Сложим левые и правые части уравнений (6)–(10):

$$x_s - x_0 = \left[\left(\frac{\frac{sL}{mV} E + 1}{\frac{sL}{mV} E - E + 1} \right)^s - 1 \right] \left(x_0 - \frac{y_0}{m} \right). \quad (11)$$

Из формулы (11) выводится отношение разностей концентраций, аналогичное отношениям (4) и (5) и принадлежащее секционной модели:

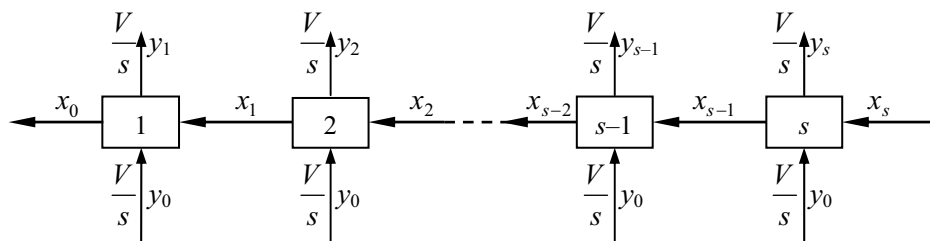


Рис. 1. Распределение потоков в секционной модели

$$z_s = \frac{x_s - x_0}{x_0 - \frac{y_0}{m}} = \left(\frac{\frac{sL}{mV}E + 1}{\frac{sL}{mV}E - E + 1} \right)^s - 1. \quad (12)$$

Приравняем поочередно правые и левые части формул (4), (5) и (12) и после преобразования получим

$$\varphi_k = 2\varphi_g - 1; \quad (13)$$

$$\varphi_g = \frac{E}{\left(\frac{\frac{sL}{mV}E + 1}{\frac{sL}{mV}E - E + 1} \right)^s} + E - \frac{L}{mV}E; \quad (14)$$

$$\varphi_k = \frac{2E}{\left(\frac{\frac{sL}{mV}E + 1}{\frac{sL}{mV}E - E + 1} \right)^s} + 2E - \frac{2L}{mV}E - 1. \quad (15)$$

Из формулы (13) следует неравенство степеней перемешивания жидкости при противотоке и перекрестном токе. Это обусловлено тем, что при перекрестном токе предполагается некоторое усреднение состава жидкости в отсутствие ее перемешивания [7]. 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 (14) и (15) 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 прямоточного движения фаз, для которого отношение разности концентраций, аналогичное (4) и (5), имеет вид

$$z_{\text{п}} = \frac{x_1 - x_0}{x_0 - \frac{y_0}{m}} = \frac{E}{\frac{L}{mV}E - E + 1}. \quad (16)$$

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 (14) и (15) 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 выведенных зависимостей (14) и (15).

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 ячейная 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:

$$\varphi = \frac{1}{s}. \quad (17)$$

Непосредственное использование зависимости (17) в формуле (4) приводит к существенным погрешностям. Однако при некоторой корректировке (17) для противотока

$$\varphi_g = \frac{1}{s} + 0,25 \quad (18)$$

уравнение (4) принимает вид

$$z'_g = \frac{x_s - x_0}{x_0 - \frac{y_0}{m}} = \frac{E}{\frac{L}{mV}E - E + \frac{1}{s} + 0,25}. \quad (19)$$

Зависимости между интенсивностью перемешивания жидкости φ в вариантах массообме-

на и числом секций полного перемешивания определены формулами (17) и (18).

Для перекрестного тока совместное решение (5) и (17) позволяет найти выражение

$$z'_k = \frac{x_s - x_0}{x_0 - \frac{y_0}{m}} = \frac{E}{\frac{L}{mV} E - E + \frac{s+1}{2s}}, \quad (20)$$

посредством которого получены результаты, приближающиеся к соответствующим величинам, определенным для секционной модели по выражению (12).

Сравнение параметров z приведено на рис. 2, на котором показано приемлемое схождение величин z , определенных по формулам (12), (19) и (20). Близость кривых наблюдается во всем диапазоне эффективностей, чисел секций и отношений L/V . Причем при $s = 1$ наблюда

ется полное совпадение z_s , z_g и z_k , что также следует из сравнения формулы (12) с зависимостями (4) и (5) при $\phi_g = \phi_k = 1$ (рис. 2, б). Схождение выражений (12), (19) и (20) возрастает при увеличении E , L/V и снижении m .

Соответствующие зависимости при прямом токе (16) указывают нижний предел, а при противотоке с идеальным вытеснением жидкости –

$$z''_g = \frac{x_s - x_0}{x_0 - \frac{y_0}{m}} = \frac{1}{\frac{L}{mV} - 1} \quad (21)$$

верхний предел изменения параметра z .

Величина z , определенная по формуле (4) с учетом выражения (17) (кривая 3 на рис. 2), приближается к соответствующему параметру при идеальном вытеснении жидкости на ступени контакта, определенному по формуле (21) (кривая б).

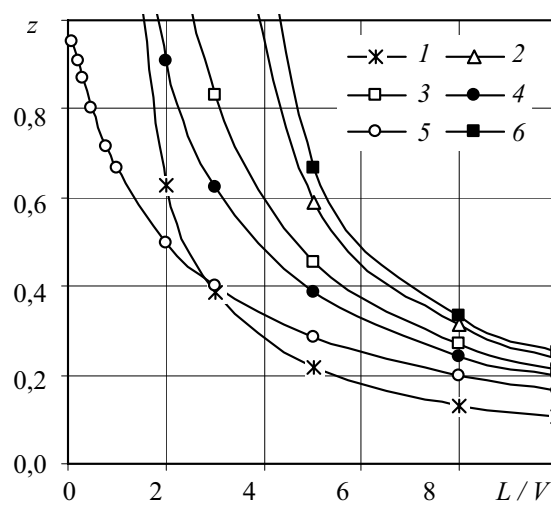
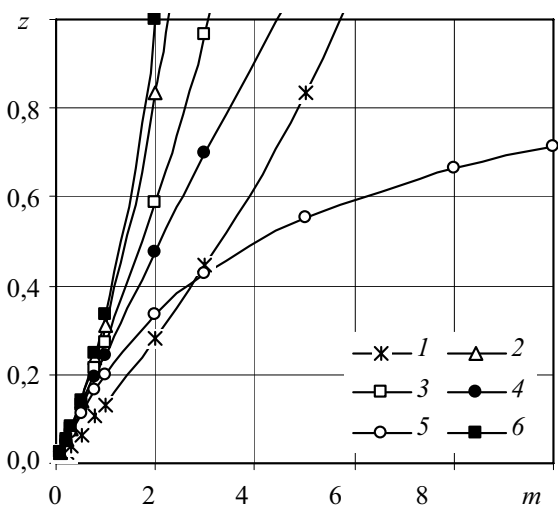
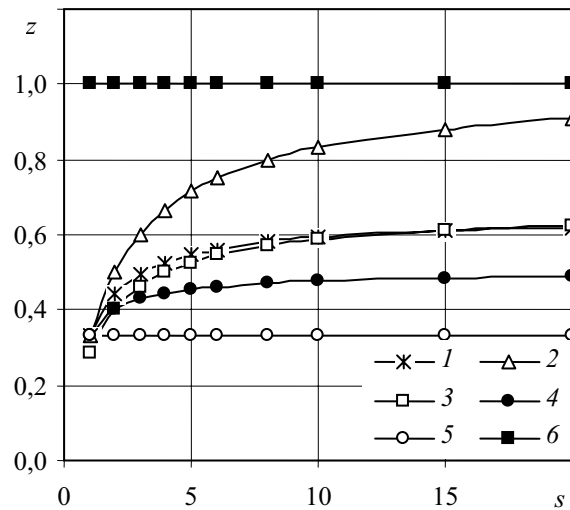
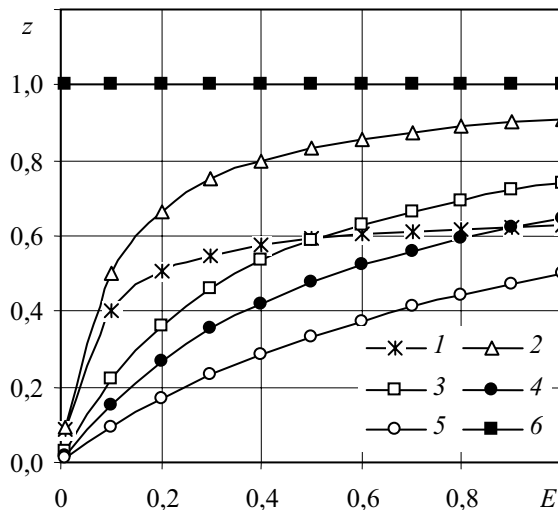


Рис. 2. Зависимость отношения z от эффективности (а), числа секций (б), коэффициента фазового равновесия (в) и отношения L/V (з) при $s = 10$, $m = 2$, $L/V = 4$, $E = 0,5$: 1 – секционная модель z_s , 2 и 3 – противоток с перемешиванием z'_g и z_g соответственно; 4 – перекрестный ток z'_k ; 5 – прямой ток z_{II} ; 6 – противоток без перемешивания z''_g

Совместное решение (1) и (18) позволяет получить связь между параметрами, характеризующими интенсивность перемешивания жидкости на тарелке в вариантах массообмена с числом Пекле в диффузионной модели для противотока и перекрестного тока:

$$\varphi_g = \frac{0,5Pe + 3}{Pe + 2}; \quad (22)$$

$$\varphi_k = \frac{1}{0,5Pe + 1}. \quad (23)$$

Однако для малых значений эффективности, количества секций идеального перемешивания жидкости, коэффициента фазового равновесия и больших отношений мольных расходов жидкости и пара можно допустить справедливость формулы (17) и для противотока. В этих условиях из (1) и (17) выводится зависимость для противотока, аналогичная в выражении (23) для перекрестного тока.

Таким образом, формулами (17) и (18), (22) и (23) определены зависимости, устанавливающие взаимосвязь интенсивности перемешивания в секционной, диффузионной моделях и варианте массообмена, использующем условия связи идеальной и реальной тарелок, свойственные модели Мерффри при анализе эффективности в жидкости.

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; V – молярный поток пара; m – коэффициент фазового равновесия; s – число секций идеального перемешивания; 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 – проток; 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, № 7. – P. 747–750.
2. Кафаров, В. В. Основы массопередачи / В. В. Кафаров. – М.: Высш. шк., 1972. – С. 273–289.
3. Kramers, H. Frequency response analysis continuous flow system / H. Kramers, G. Alberda // *Chem. Eng. Sci.* – 1959. – Vol. 2, № 4. – P. 173–181.
4. 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.
5. 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.
6. 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 нояб. 2000 г.* – Минск, 2000. – С. 70–71.
7. 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 неорган. в-в.* – 2001. – Вып. IX. – С. 74–80.
8. Влияние перемешивания жидкости на эффективность массопереноса на контактных ступенях ректификационных колонн / В. Н. Павлечко [и др.] // *Химическая промышленность сегодня.* – 2008. – № 11. – С. 51–56.
9. 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 неорган. в-в.* – 2008. – Вып. XVI. – С. 90–94.
10. Sherwood, T. K. Absorbtion and Extraction / T. K. Sherwood, R. I. Pigford. – New York, 1952. – 286 p.
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, № 5. – P. 232–237.

В. Н. Павлечко, доцент; Н. А. Николаев, профессор (КГТУ)

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ МАССООБМЕНА ПРИ ПЕРЕКРЕСТНОМ ДВИЖЕНИИ ФАЗ

The crosscurrent 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 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 определения эффективности по Мерффри и Хаузену [1, 2], различающиеся условиями связи идеальной и реальной тарелок. В концепции 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 определении Хаузена одинаковы составы пара и жидкости, поступающих на обе тарелки. В обеих концепциях 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.

Определения по Мерффри и Хаузену критикуются различными исследователями за возможность получения при их применении значений эффективностей больше единицы или меньше нуля. Эффективности по Мерффри в паровой и жидкой фазах в общем случае различаются. 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. Равенство составов поступающего на идеальную и реальную тарелки пара и выходящей из них жидкости, составов выходящего пара и поступающей жидкости в определении Мерффри при анализе эффективности в паровой и жидкой фазах соответственно, а также концентраций компонентов в выходящем из указанных тарелок пара и поступающей на них жидкости в определении Хаузена идеализирует реальную тарелку и занижает показатели работы идеальной тарелки. То же самое наблюдается при до-

пущении равенства составов пара и жидкости, покидающих идеальную тарелку.

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.

При полном перемешивании жидкости направление движения потоков не влияет на эффективность массообмена. Поэтому для учета влияния перекрестного движения взаимодействующих фаз, в отличие от известных моделей, в работе [4] предложены варианты массообмена, первые два из которых соответствуют условиям связи идеальной и реальной тарелок, свойственным определению эффективности по Мерффри в паровой и фазе и жидкости, третий соответствует условиям связи указанных тарелок, характерным определению Хаузена.

Эффективность в первом и втором вариантах массообмена определяется соответственно выражениями

$$E_{k1} = \frac{y_n - y_{n-1} - \frac{m}{2}(x_n - x_{n-1})}{mx_{n-1} - y_{n-1}}; \quad (1)$$

$$E_{k2} = \frac{m}{2} \frac{x_n - x_{n-1}}{mx_n - y_n}. \quad (2)$$

Причем эффективность по паровой и жидкой фазам в каждом из указанных вариантов равны, но для обоих вариантов в общем виде различаются.

Эффективность взаимодействия паровой и жидкой фаз в третьем варианте массообмена равна:

$$E_{k3} = \frac{y_n - y_{n-1} + \frac{m}{2}(x_n - x_{n-1})}{mx_n - y_{n-1}}. \quad (3)$$

В результате анализа недостатков известных моделей разработана комплексная модель, в которой составы взаимодействующих фаз выравниваются не в начале или конце идеальной и реальной тарелок, как это допускается в определениях эффективности массообмена

Мерффи и Хаузена, а на некотором расстоянии от места ввода потоков, которые предложено определять в зависимости от коэффициента фазового равновесия [5].

Эффективность в комплексной модели при перекрестном токе равна [3, 5]:

$$E_k = \frac{y_n - y_{n-1} + \frac{m-1}{2}(x_n - x_{n-1})}{mx_n - y_{n-1} + x_{n-1} - \frac{y_n}{m}}. \quad (4)$$

В работе [6] установлено, что при работе колонны без отбора флегмы ($L/V = 1$) модель Мерффи пригодна при значениях коэффициента фазового равновесия, приближающихся к единице, модель Хаузена – при $m \gg 1$, а комплексная модель – при любых величинах m . Сравнение эффективности массообмена для противоточного движения фаз и отношений L/V , отличающихся от единицы, приведено в работе [7], в которой подтверждены основные выводы работы [6].

В настоящей статье рассматриваются условия применимости известных и комплексной моделей для других отношений расходов пара и жидкости при перекрестном их движении.

Взаимосвязь эффективностей указанных вариантов и комплексной модели имеет вид [8]

$$\frac{L/V + 0,5(m-1)}{(m+1)E} + \frac{L/mV - m}{m+1} = \frac{L/mV - 0,5}{E} = L/mV - 1 + \frac{1}{2E} = \frac{L/mV + 0,5}{E} - 1. \quad (5)$$

Индивидуальные зависимости эффективностей вариантов массообмена и комплексной модели определяются выражениями

$$E_{k1} = \frac{(L/mV - 0,5)(m+1)}{[L/V + 0,5(m-1)]/E_k + L/mV - m}; \quad (6)$$

$$E = \frac{0,5(m+1)}{[L/V + 0,5(m-1)]/E - L/V + 1}; \quad (7)$$

$$E_{k3} = \frac{(L/V + 0,5)(m+1)}{[L/V + 0,5(m-1)]/E_k + L/mV + 1}. \quad (8)$$

Анализ зависимостей (6)–(8) показывает, что равенство эффективностей комплексной модели и рассматриваемых вариантов достигается:

для первого варианта при

$$m = \sqrt{L/V}; \quad (9)$$

второго варианта при

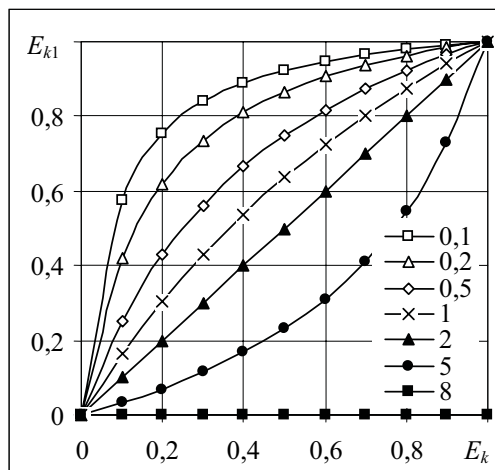
$$L/V = 1; \quad (11)$$

третьего варианта при

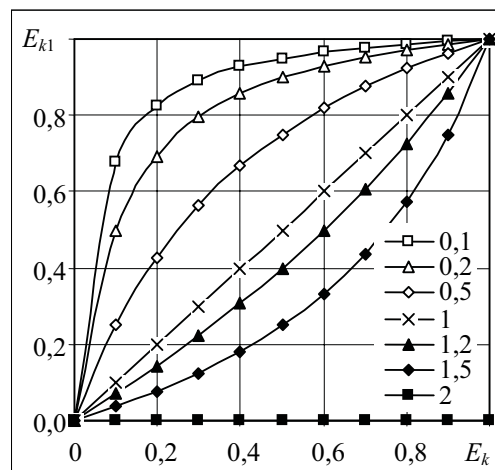
$$m = -L/V. \quad (10)$$

Выражения (9) и (11) аналогичны соответствующим формулам, полученным для первого и третьего вариантов массообмена при противоточном движении взаимодействующих потоков [7].

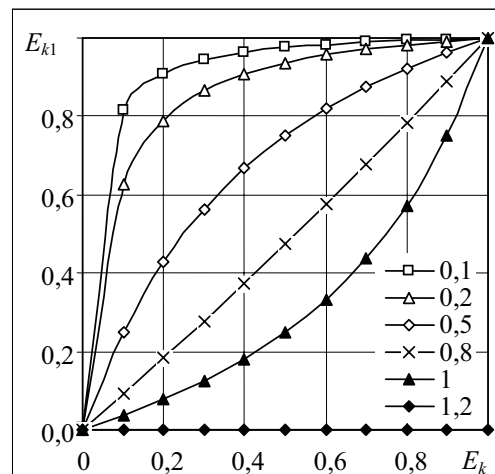
Графически зависимости (6)–(8) для рассматриваемых вариантов изображены на рис. 1–3.



a

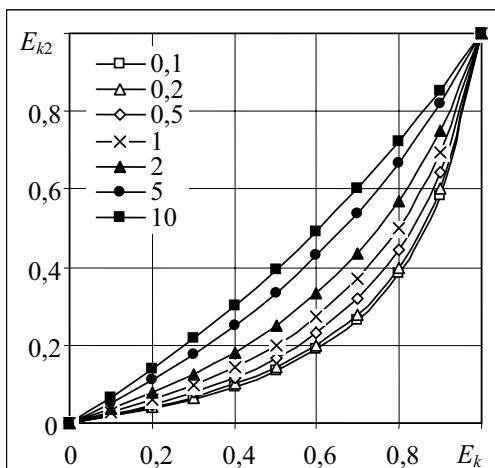


б

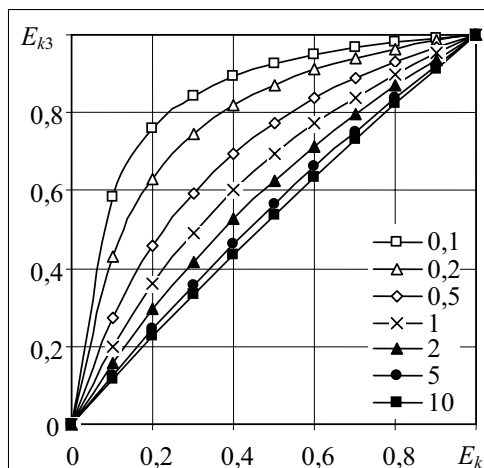


в

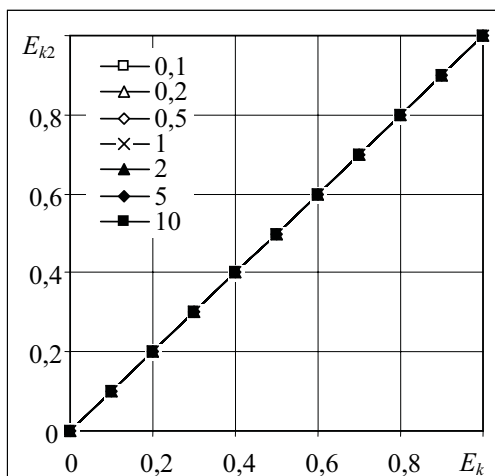
Рис. 1. Зависимость эффективностей E_{k1} от E_k при $L/V = 4$ (а), $L/V = 1$ (б), $L/V = 0,6$ (в) и различных величинах m



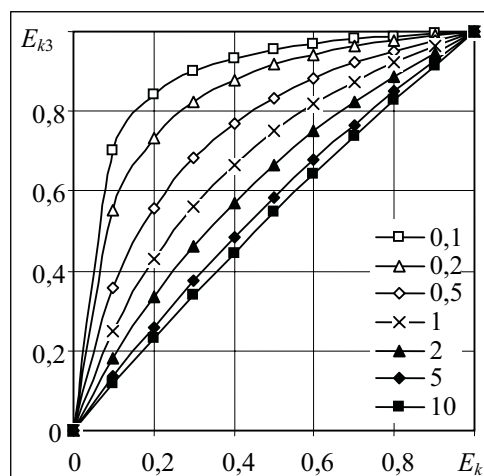
a



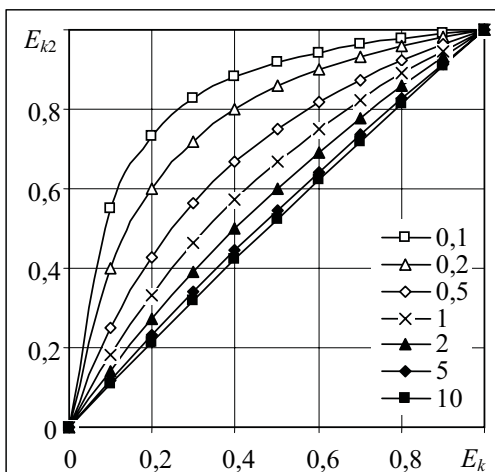
a



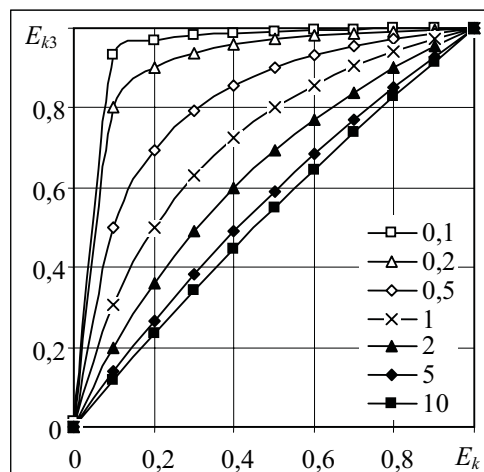
b



b



v



v

Рис. 2. Зависимость эффективностей E_{k2} от E_k при $L/V = 4$ (a), $L/V = 1$ (б), $L/V = 0,5$ (в) и различных величинах m

Рис. 3. Зависимость эффективностей E_{k3} от E_k при $L/V = 4$ (a), $L/V = 1$ (б), $L/V = 0,5$ (в) и различных величинах m

Различие эффективностей E_{k1} и E_k на рис. 1 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 $E_{k1} > E_k$, а при больших — $E_{k1} < E_k$. Эффективности моделей полностью уравниваются при $m = \sqrt{L/V}$, как это следует из формулы (9).

Данные рис. 2, б подтверждают равенство E_{k2} и E_k для $L/V = 1$, которое вытекает из

формулы (10) и не зависит от коэффициента фазового равновесия. При отклонении отношения расходов от единицы (рис. 2, а и в) наблюдается расхождение величин эффективностей, которое снижается при увеличении m . Причем при $L/V > 1$ $E_{k2} < E_k$, а при $L/V < 1$ $E_{k2} > E_k$. Однако различие эффективностей второго варианта массообмена и комплексной модели при $m = 1$ небольшое.

Схождение эффективностей третьего варианта массообмена и комплексной модели, как следует из рис. 3, наблюдается при любых отношениях расходов и больших значениях коэффициента фазового равновесия.

В целом данные рис. 1, 3 подтверждают результаты проведенных ранее исследований, полученных при равенстве мольных расходов пара и жидкости [6] и при их различии для противоточного движения взаимодействующих потоков [7]. Вместе с тем при перекрестном движении фаз определение эффективности по Мерффри и соответствующий второй вариант массообмена, как и третий, может быть использован при больших значениях коэффициента фазового равновесия.

Заключение. При перекрестном движении фаз первый вариант массообмена, условия связи которого соответствуют определению эффективности по Мерффри в паровой фазе, дает удовлетворительные результаты при значениях m , близких к единице, определение эффективности по Хаузену и соответствующий ей третий вариант массообмена – при величинах m , значительно отличающихся от единицы. Использование второго варианта массообмена позволяет получить приемлемые значения эффективности при $L/V = 1$ и любых величинах m . При отклонении отношения L/V от единицы этот вариант целесообразно использовать при больших значениях коэффициента фазового равновесия.

При изменении коэффициента фазового равновесия по тарелкам колонны использование известных моделей 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; L, V – молярные потоки жидкости и пара соответственно; m – коэффициент фазового равновесия; x, y – концентрации легколетучего компонента в паровой фазе и жидкости. Индексы: n – номер рассматриваемой тарелки; k – перекрестное движение фаз; 1–3 – номера вариантов массообмена.

Литература

1. Murphree, E. V. Rectifying column calculation with particular reference to n -component mixtures / E. V. Murphree // *Ind. Eng. Chem.* – 1925. – Vol. 17, № 7. – P. 747–750.
2. Hausen, H. Zur Definition des Austauschgrades von Rektifizierböden bei Zwei- und Dreistoff-Gemischen / H. Hausen // *Chem. Ing. Tech.* – 1953. – Bd. 25, № 10. – S. 595–597.
3. Павлечко, В. Н. Комплексная модель эффективности ректификационных тарелок. 4. Перекрестное движение фаз / В. Н. Павлечко // *ИФЖ.* – 2001. – Т. 74, № 2. – С. 43–47.
4. Павлечко, В. Н. Анализ эффективности ректификационных тарелок при перекрестном движении фаз / В. Н. Павлечко // *ИФЖ.* – 1999. – Т. 72, № 4. – С. 764–770.
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. 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.
8. Павлечко, В. Н. Модели массообменных процессов в ректификационных аппаратах / В. Н. Павлечко. – Минск: БГТУ, 2005. – С. 125.

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АБСОРБЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА СЕЛЕКТИВНЫМИ ПОГЛОТИТЕЛЯМИ

One of the most burning problems within the environment preservation is the protection of urban-industrial surrounding from atmospheric emission of harmful substances including the nitric oxide on the factories of fixed nitrogen. In this article the analysis of negative factors of used cleaning the effluent gases in the production of nitric acid by catalytic reduction of NO_x is given, and the results of experimental-industrial investigations by the absorptive method of cleaning selective absorber with contemporary contact devices are cited.

Введение. Очистка газов от оксидов азота на ряде предприятий связанного азота осуществляется преимущественно каталитическим восстановлением их до азота и воды или до азота, воды и CO_2 [1]. В агрегатах производства азотной кислоты под давлением 3,5 атм (3545,5 КПа) в качестве газа восстановителя используется аммиак. Применение каталитической очистки позволило снизить концентрации оксидов азота в выхлопных газах до санитарных норм. Однако в процессе эксплуатации установок выявлено и ряд недостатков данного способа, к числу которых относятся: безвозвратная потеря связанного в оксиды и аммиак азота, необходимость дозировки избыточного против стехиометрии количества газа-восстановителя для достижения регламентированных концентраций NO_x в отходящих газах из-за отсутствия на предприятиях надежных приборов для непрерывного (или хотя бы нетрудоемкого оперативного периодического) контроля содержания оксидов азота, а также неизбежность образования нитрит-нитратных солей в газе при снижении его температуры. Последнее ведет к отложению солей в аппаратах, газоходах и снижает безопасность проведения процессов.

Вышеуказанные недостатки каталитической очистки и тенденция к созданию безотходных технологий требуют дальнейшего совершенствования способов очистки газов от оксидов азота.

Основная часть. По заключению специалистов [1] весьма перспективно извлечение NO_x из отходящих газов жидкими селективными поглотителями с возможностью их последующей регенерации и многократного использования в цикле. В свою очередь обеспечение хороших технико-экономических показателей абсорбционного способа очистки невозможно без совершенного аппаратного оформления процесса. Поэтому авторами на первоначальной стадии были проведены сравнительные исследования скоростных прямоточных контактных устройств (рис. 1) при абсорбции оксидов азота водой и разбавленной азотной кислотой.

Полученные результаты [2] показали значительное преимущество по эффективности массообмена и производительности барботажно-прямоточных конструкций (рис. 1, в) в сравне-

нии с прямоточно-центробежными (рис. 1, а, б) и типовыми ситчатыми тарелками, что дало основание рекомендовать их для дальнейших сравнительных исследований при абсорбции оксидов азота селективными поглотителями, в том числе: растворами V_2O_5 в азотной кислоте, Fe_2SO_4 и трибутилфосфата (ТБФ) в воде.

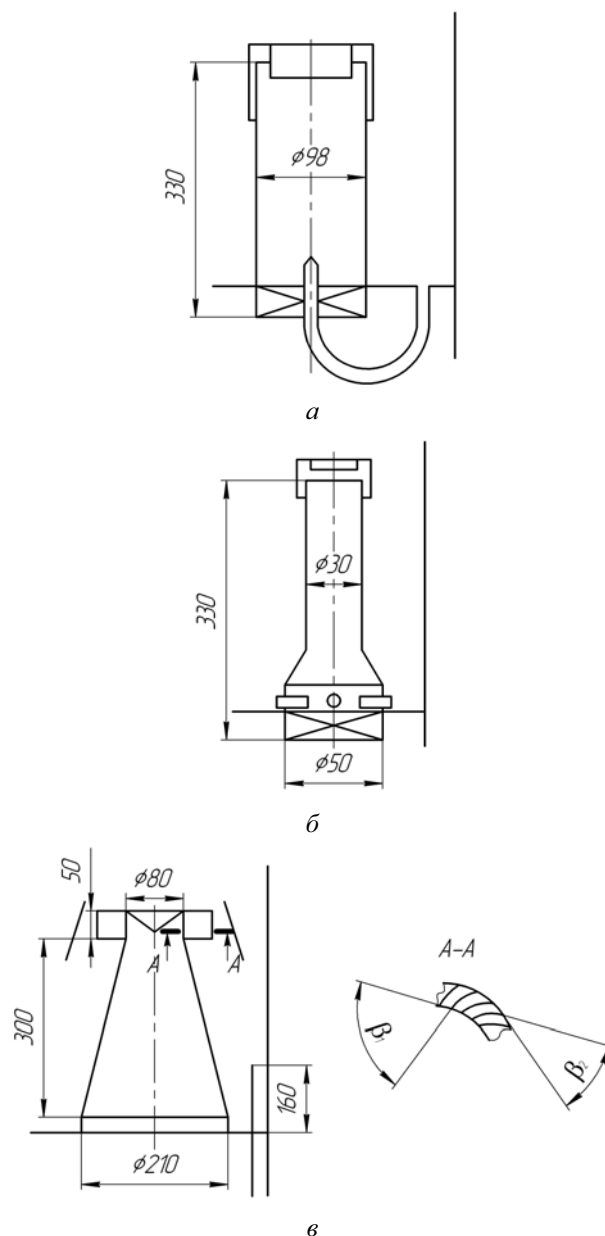


Рис. 1. Прямоточные контактные устройства

Исследования проведены в промышленных условиях на специальной экспериментальной установке, работающей параллельно с действующим агрегатом производства слабой азотной кислоты «ГродноАзот» (рис. 2) и включающей в себя опытную абсорбционную колонку 2 диаметром 290 мм, напорную емкость 3, теплообменник типа «труба в трубе» 4, насос 5, сборник 6, десорбер 7, расходомеры для жидкости 8 и газа 9, запорную и регулируемую арматуру. Во время испытаний в опытной колонке устанавливалось от одной до пяти барботажно-прямоточных контактных тарелок (рис. 3) с различным соотношением геометрических размеров (табл. 1). Десорбер 7 был снабжен змеевиковым теплообменником с возможностью подвода к нему насыщен-

ного пара и оборотной воды. Схема подключения экспериментальной установки к промышленному абсорберу 1 позволяла работать как на нитрозных, так и на «хвостовых» газах под избыточным давлением в изотермических условиях.

При проведении испытаний приготовленный в сборнике 6 абсорбент насосом 5 вначале подавался в десорбер 7, где доводился до температуры поступающего на абсорбцию газа и затем закачивался в напорную емкость 3, откуда самотеком стекал в экспериментальную (испытываемую) колонку 2. Корректировка температуры поглотителя, поступающего на абсорбцию, производилась с помощью теплообменника 4. Насыщенный в зоне контакта оксидами азота поглотитель направлялся в мерный сборник 6, а потом в десорбер 7.

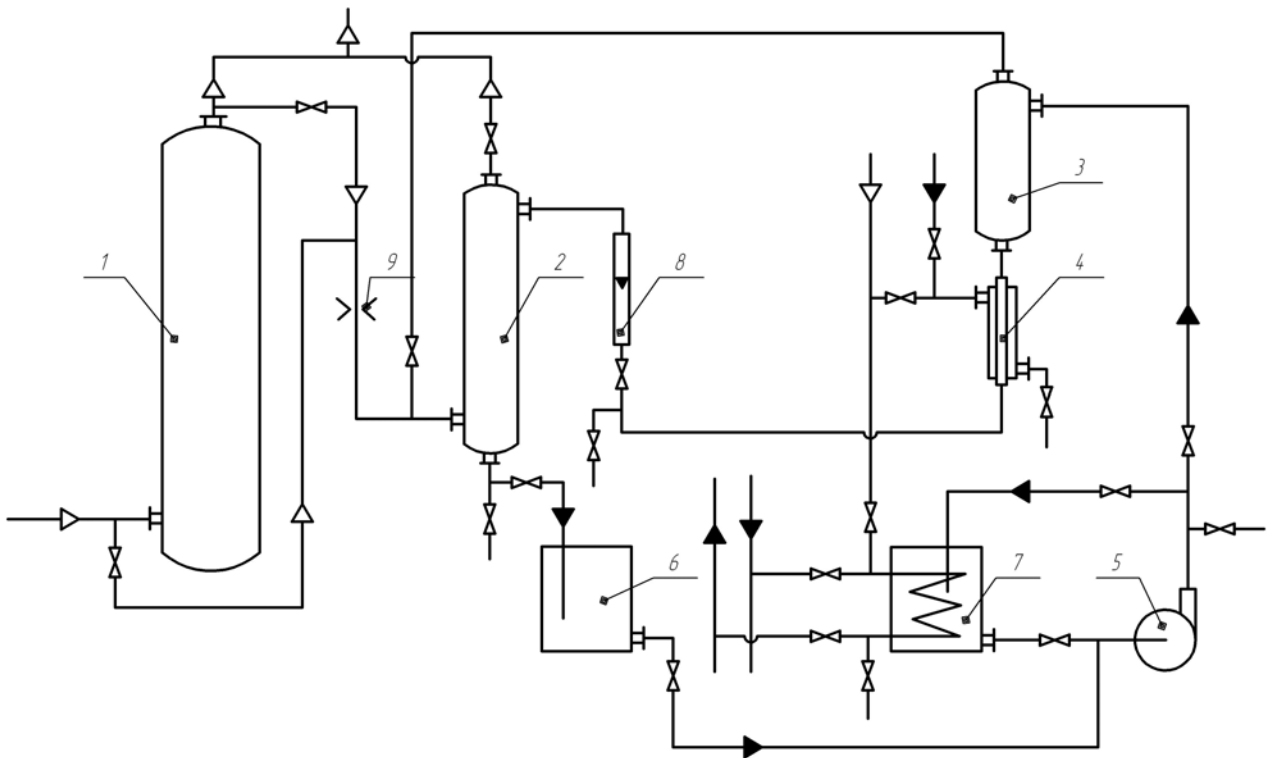


Рис. 2. Схема опытно-промышленной установки

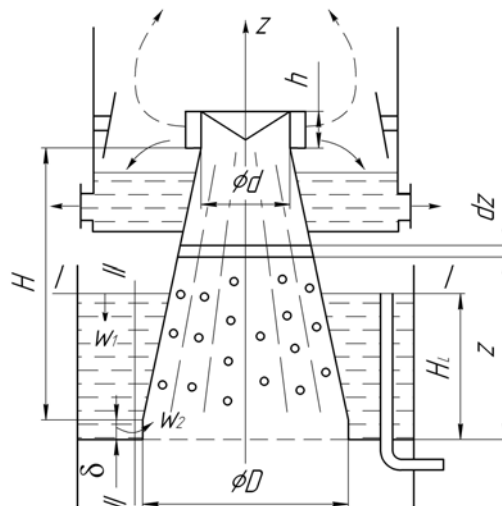


Рис. 3. Схема контактного устройства

Размеры исследованных моделей

Параметры моделей, м	№ модели контактного устройства								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
d	0,09	0,09	0,09	0,09	0,091	0,09	0,091	0,140	0,115
H	0,30	0,30	0,30	0,60	0,603	0,45	0,301	0,301	0,301
h	0,10	0,05	0,08	0,10	0,075	0,10	0,075	0,077	0,076

Анализ газа на входе и выходе исследуемой колонки осуществлялся с помощью спектрофотометра СФ-26, который был снабжен специальной проточной кюветой, представляющей собой цилиндр из нержавеющей стали, закрытый по торцам кварцевыми стеклами. К месту нахождения прибора подведены термостатированные трубки и время прохождения анализируемого газа до него от абсорбционной колонки составляло 2–3 с. Такая методика позволяла контролировать стационарность протекания процесса абсорбции и определять отдельно конкретные значения концентраций NO_x в любой момент времени. Чувствительность определения составляла для NO_x – 0,002% об., для NO_{x2} – 0,001% об.

Обзор литературных источников [1, 3] и обсуждения со специалистами в области газоочистки привели авторов к выводу о возможности использования суспензии V_2O_5 в 20–30%-ной азотной кислоте в качестве регенерируемого абсорбента. В результате поглощения моно- и диоксида азота образуется нитрат ванадия $\text{VO}(\text{NO}_3)_2$, который относительно легко разлагается с выделением $(\text{NO}_3)_2$ при нагревании до 100–105°C.

Во время опытно-промышленных испытаний суспензия приготавливалась из расчета 15–25 кг VO_5 марки «ч» в 400 л раствора азотной кислоты. Концентрация азотной кислоты в первых 10 опытах составляла ~23%, а в остальных – 31,6%. Твердая фаза путем перемешивания легко распределялась во всем объеме жидкости. Степень окисленности газа на входе установки равнялась 26–45%, а концентрация NO_x – 0,12–0,46%. В большинстве случаев концентрация равнялась 0,25% об.

До подачи орошения в колонку с помощью описанной выше методики определялась концентрация NO_x в газе на входе и выходе установки. Равенство показаний прибора СФ-26 свидетельствовало о готовности системы к работе. В дальнейшем при подаче орошения и выходе установки на режим газ непрерывно поступал на анализ и одновременно отбирались 2–3 пробы жидкости из куба колонки в специальную посуду, исключаящую дегазацию оксидов азота из раствора.

По результатам анализа газа и абсорбента (методом титрования) отдельно для каждого компонента устанавливалось абсолютное количество поглощенных NO_x и NO_{x2} :

$$\Delta G_{\text{NO}, \text{NO}_2} = G(y_{\text{NO}, \text{NO}_2}^{\text{H}} - y_{\text{NO}, \text{NO}_2}^{\text{K}}), \quad (1)$$

где G – расход газа, $\text{нм}^3/\text{с}$; $y_{\text{NO}, \text{NO}_2}^{\text{H}}$ и $y_{\text{NO}, \text{NO}_2}^{\text{K}}$ – концентрации оксида и диоксида азота в газовой фазе.

Эффективность процесса абсорбции оценивалась по степени очистки газа $\varepsilon_{\text{NO}_x}$ и объемному коэффициенту массопередачи $K_{V_{\text{NO}_x}}$ в барботажно-прямоточной тарелке, определяемых следующим образом:

$$\varepsilon_{\text{NO}_x} = \frac{y_{\text{NO}_x}^{\text{H}} - y_{\text{NO}_x}^{\text{K}}}{y_{\text{NO}_x}^{\text{H}}} 100, \% \quad (2)$$

$$K_{V_{\text{NO}_x}} = \frac{G \ln(1 - \varepsilon_{\text{NO}_x})}{22,4 V \Pi}, \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}}, \quad (3)$$

где y_{NO_x} – суммарная концентрация оксида и диоксида азота, %; V – объем контактной камеры тарелки, м^3 ; Π – абсолютное давление в установке, атм.

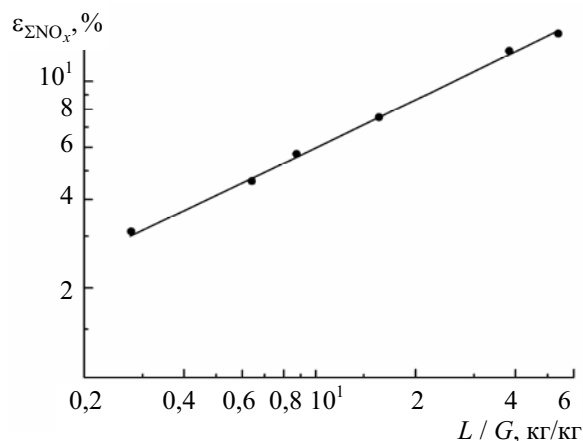


Рис. 4. График зависимости степени очистки газа от весового соотношения фаз

Как следует из полученных результатов, все точки зависимости $\varepsilon_{\text{NO}_x}$ от весового соотношения фаз L/G в логарифмических координатах укладываются на прямую. Такая зависимость на рис. 4 приведена для скорости газа в полном сечении – 1,7 м/с. Для других скоростей после обработки опытных данных получено эмпирическое уравнение

$$\varepsilon_{\text{NO}_x} = A \left(\frac{L}{G} \right)^m, \quad (4)$$

в котором показатель степени m и коэффициент A являются функциями скорости газа. Для отдельных интервалов скоростей A и m линейно зависят от w :

$$A = a_1 + \epsilon_1 w; \quad (5)$$

$$m = a_2 + \epsilon_2 w. \quad (6)$$

Значения коэффициентов a_1 , a_2 , ϵ_1 и ϵ_2 приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты обработки экспериментальных данных

Интервалы скоростей газа, м/с	a_1	ϵ_1	a_2	ϵ_2
0,7–1,2	2,75	3,28	0,67	-0,22
1,2–2,2	9,03	-1,99	0,12	0,24
2,2–2,8	1,14	1,57	1,60	-0,38

Объемный коэффициент массопередачи $K_{V_{NO_x}}$, характеризующий производительность единицы объема аппарата, растет во всем исследованном интервале скоростей газа (рис. 5). Только при $w \sim 2$ м/с функция $K_{V_{NO_x}} = f(w)$ имеет точку перегиба, что свидетельствует об изменении гидродинамического режима и условий взаимодействия фаз в контактном устройстве.

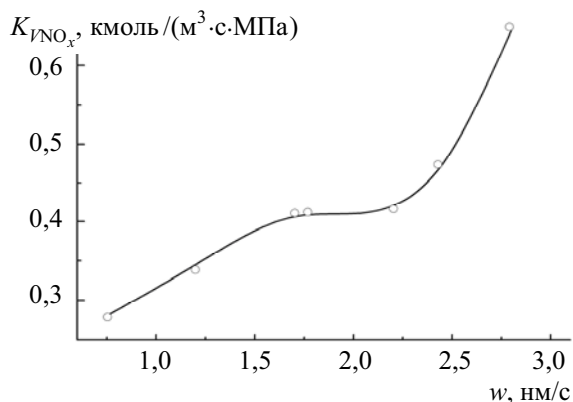


Рис. 5. График зависимости объемного коэффициента массопередачи от скорости газа в аппарате

Заключение. Результаты выполненных исследований позволили прежде всего установить оптимальные соотношения размеров барботаж-

но-прямоточных контактных устройств. Близкими к таковым оказались размеры модели № 9 (табл. 1).

Сравнение эффективности работы такой конструкции с ситчатой тарелкой по информации, приведенной в статье [3], показало, что коэффициенты массопередачи у опытной конструкции заметно превосходят типовую, а производительность единицы объема аппарата с барботажно-прямоточными тарелками в 2,5 раза выше, чем с ситчатыми.

Кроме исследований по абсорбции оксидов азота, проводились опыты и технологическая оценка использования поглотителя V_2O_5 в HNO_3 в промышленных условиях. Следует отметить, что абсорбент с начальным содержанием соли $C \cong 2,6$ г-ион V^{+4} /л многократно регенерировался кипячением при температуре $105^\circ C$. Степень регенерации его составляла более 70%.

Расчеты показывают, что для абсорбции оксидов азота из отходящих газов с начальной концентрацией $NO_x = 0,2\%$ об. и конечной – $0,01\%$ (при степени окисленности газа 30%) в производстве слабой азотной кислоты мощностью 230 тыс. т в год необходим расход такого поглотителя около $80 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Вопрос о возможности промышленного применения раствора V_2O_5 в азотной кислоте в качестве селективного поглотителя NO_x может быть окончательно решен после исследований закономерностей, связанных с его регенерацией как термическим, так и другими способами.

Литература

1. Бретшнайдер, Б. Охрана воздушного бассейна от загрязнений / Б. Бретшнайдер, И. Курфкорст. – Л.: Химия, 1989. – С. 269–275.
2. Ершов, А. И. Эффективность взаимодействия фаз в прямоточно-центробежных и барботажно-прямоточных контактных устройствах / А. И. Ершов, А. П. Голдар // Материалы Междунар. школы-семинара «Современные проблемы тепло- и массообмена в химической технологии». – Минск, 1986. – Ч. 2. – С. 19–25.
3. Санитарная очистка выхлопных нитрозных газов азотнокислотных производств кислотными растворами пентаоксида ванадия / В. Л. Погребная [и др.] // Изв. Северо-Кавказского науч. центра высш. шк. Сер. техн. наук. – 1975. – № 4. – С. 95–98.

И. А. Лютаревич, ассистент; В. А. Марков, профессор

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ В РОТОРНОМ ДИСПЕРСИОННО-ПЛЕНОЧНОМ АППАРАТЕ

Relative ablation of a liquid is studied and is established, that at a step of contact it has small size that testifies to the big throughput of the investigated device in comparison with existing the rotor dispersion-film apparatus, and also with traditional columned devices. Analytical dependence for its calculation is offered. The conducted semi industrial tests of the rotor dispersion-film apparatus at the enterprise have shown high efficiency in the course of wet clearing of gas of the weighed firm particles. The rotor dispersion-film apparatus is expedient for applying in absorption processes for the purpose of clearing of gases of harmful impurity or extraction of valuable components at the limited number of contact steps. Small dimensions of the device allow using it in local systems of gas purification. Use of this device for wet clearing of gas of the firm weighed particles is possible.

Введение. В настоящее время в промышленности все большее применение находят сложные аппараты и системы аппаратов, а также происходят качественные изменения в их проектировании с разработкой методов оптимального расчета проводимых процессов. При разработке массообменных аппаратов на первом этапе следует большее внимание уделять исследованиям, направленным на изучение гидродинамики взаимодействия газожидкостных систем, что позволит выявить основные влияющие на процесс массообмена факторы, провести оценку различных способов взаимодействия фаз, разработать математические модели с алгоритмами по реализации их в инженерных расчетах.

Анализ известных исследований показывает, что среди перспективных способов интенсификации процессов массообмена следует выделить использование закрученных газожидкостных потоков при дисперсионно-пленочном взаимодействии фаз [1–3]. Однако предлагаемые конструктивные решения, применяемые к аппаратам и устройствам для проведения процессов массообмена с таким контактом фаз зачастую не обоснованы с точки зрения их энергоэкономичности.

Основная часть. Для проведения процессов очистки промышленных газов от вредных веществ (аммиака, сероуглерода, диоксида серы и др.), как методом абсорбции, так и способом мокрой очистки, была разработана конструкция роторного дисперсионно-пленочного аппарата (рис. 1) с использованием закрученного газового потока, что позволяет интенсифицировать процесс очистки, существенно увеличить скорости взаимодействующих фаз, а следовательно, и производительность аппарата по газу при сравнительно невысоком гидравлическом сопротивлении. Принцип работы аппарата представлен в работе [4].

На первом этапе исследования новой конструкции аппарата изучалось распределение локальных скоростей (тангенциальной и осевой) закрученного газового потока в различных сечениях аппарата с целью дальнейшего исполь-

зования их для расчета траекторий движения капель диспергируемой жидкости и выявления характера влияния скоростей на унос жидкой фазы из аппарата.

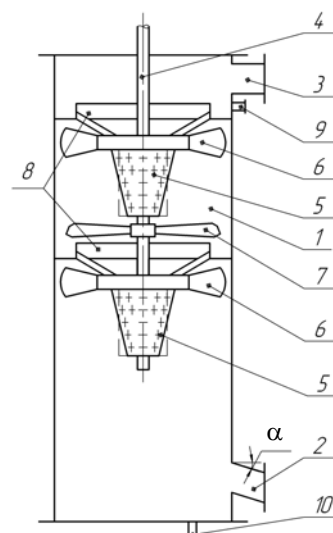


Рис. 1. Конструкция роторного дисперсионно-пленочного аппарата:
1 – корпус; 2, 3 – тангенциальные входной и выходной патрубки; 4 – вал; 5 – диспергирующие устройства; 6 – лопастные отбойники; 7 – крыльчатка; 8 – переливные устройства; 9, 10 – штуцера для подвода и отвода жидкости

На основании обработки экспериментальных данных были получены профили локальных скоростей газового потока, аналитические зависимости для их расчета, дифференциальные уравнения, описывающие траектории движения капель диспергируемой жидкости. Также было установлено, что наличие жидкой фазы в закрученном газовом потоке незначительно влияет на изменение профилей скоростей [4].

Как известно, унос жидкости газовым потоком из контактной зоны на расположенную выше ступень приводит к выравниванию концентраций и снижению движущей силы по аппарату, ухудшает массообмен и ограничивает допустимые газовые нагрузки [1]. Поэтому дальнейшие

исследования были направлены на изучение этого процесса.

В задачу экспериментальных исследований входило установление влияния режимных параметров работы роторного дисперсионно-пленочного аппарата на величину относительного уноса жидкой фазы, сопоставление расчетных и опытных значений.

Опыты проводились на установке, схема которой представлена на рис. 1. Величина относительного уноса жидкости определялась по формуле [1]

$$e = \frac{L_{\text{ун}}}{L_{\text{под}}} 100\%, \quad (1)$$

где $L_{\text{ун}}$ – количество уносимой жидкости, $\text{м}^3/\text{с}$; $L_{\text{под}}$ – количество подаваемой жидкости, $\text{м}^3/\text{с}$.

Исследовалось влияние на унос жидкости следующих параметров в пределах их изменения: плотности орошения – $q = 3\text{--}8 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; средней скорости газа на полное сечение аппарата – $w_{\text{ср}} = 2\text{--}4 \text{ м/с}$; числа оборотов ротора – $n = 600\text{--}1400 \text{ мин}^{-1}$.

В качестве жидкой фазы использовалась вода, газовой фазы – воздух.

Как следует из рис. 2, величина относительного уноса жидкости в аппарате возрастает с повышением средней скорости газа и числа оборотов ротора, что объясняется увеличением силы гидродинамического воздействия на капли со стороны газового потока и уменьшением размеров капель при диспергировании жидкости.

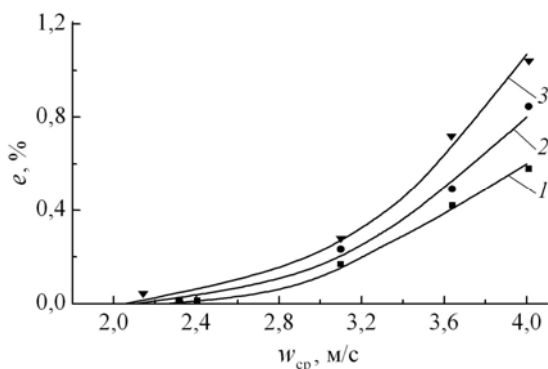


Рис. 2. Зависимость величины относительного уноса жидкости от средней скорости газа при $q = 6,4 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$:
1 – $n = 600 \text{ мин}^{-1}$; 2 – 1000; 3 – 1400

Из рис. 3 видно, что с повышением плотности орошения величина относительного уноса жидкости снижается. Данные свидетельствуют о том, что общий унос жидкости в аппарате определяется, в основном, явлением вторичного уноса. С повышением плотности орошения увеличивается толщина жидкостной пленки на стенке корпуса аппарата, а это приводит к снижению количества брызг, образующихся здесь при ударе летящих с большой скоростью капель.

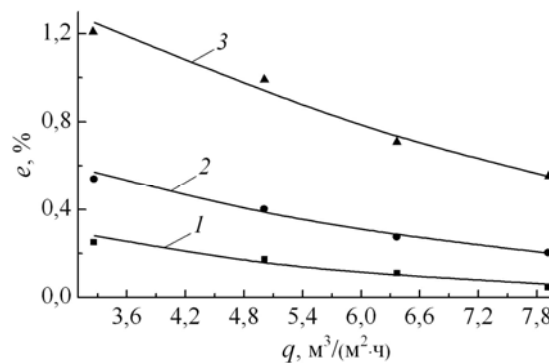


Рис. 3. Зависимость величины относительного уноса жидкости от плотности орошения при $n = 1000 \text{ мин}^{-1}$:
1 – $w_{\text{ср}} = 2,9 \text{ м/с}$; 2 – 3,3; 3 – 4

В результате обработки опытных данных получена эмпирическая зависимость для расчета величины относительного уноса жидкости:

$$e = 1,254 w_{\text{ср}}^{2,54} q^{-0,52} n^{0,87}. \quad (2)$$

Среднее относительное отклонение расчетных и опытных значений не превышает 6%.

Особенности массообмена при десорбции CO_2 в роторном дисперсионно-пленочном аппарате исследованы в работе [5]. Выявлены основные факторы, влияющие на изменение объемного коэффициента массоотдачи в жидкой фазе и эффективности массообмена. Установлено, что в разработанной конструкции достигается более высокая эффективность по сравнению с ситчатыми тарелками и центробежными контактными устройствами.

С целью испытания разработанного роторного дисперсионно-пленочного аппарата в производственных условиях были проведены полупромышленные испытания для мокрой очистки запыленного газового потока на ОАО «Крион». Режимные параметры работы аппарата были такими, как и при экспериментальных исследованиях. Средний диаметр твердых частиц в запыленном газовом потоке составлял 26 мкм. Эффективность очистки определялась по формуле [6]

$$\eta = \left(1 - \frac{m_{\text{вых}}}{m_{\text{вх}}} \right) 100\%, \quad (3)$$

где $m_{\text{вых}}$, $m_{\text{вх}}$ – массы пыли в газовом потоке на выходе из аппарата и входе в него, кг.

По результатам испытаний были получены графические зависимости степени очистки от режимных параметров.

Зависимость эффективности очистки от средней скорости газа для разных плотностей орошения и чисел оборотов ротора представлена на рис. 4, 5. Незначительное уменьшение η с ростом $w_{\text{ср}}$ связано с тем, что большие локальные скорости газового потока способствуют уносу частиц пыли аналогично капельному брызгоуносу.

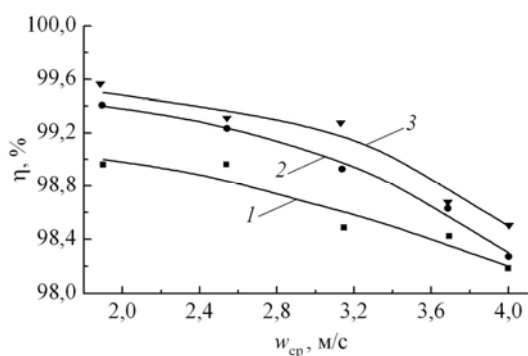


Рис. 4. Зависимость эффективности очистки для частиц $d_{cp} = 26$ мкм от средней скорости газа при $n = 1000 \text{ мин}^{-1}$:
1 – $q = 3,3 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; 2 – 6,4; 3 – 8

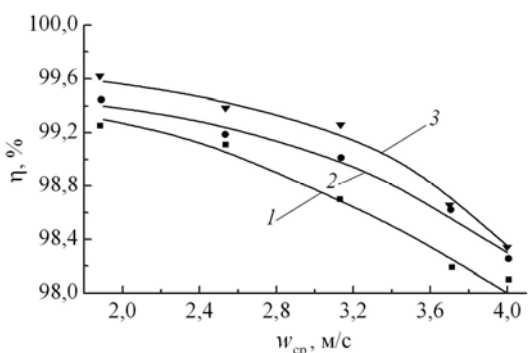


Рис. 5. Зависимость эффективности очистки для частиц $d_{cp} = 26$ мкм от средней скорости газа при $q = 6,4 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$:
1 – $n = 600 \text{ мин}^{-1}$; 2 – 1000; 3 – 1400

С возрастанием n (рис. 5) увеличиваются скорости капель жидкости, которые в момент полета увлекают твердые частицы из газового потока к стенке аппарата и, следовательно, количество уносимой из аппарата пыли уменьшается.

Из рис. 6 видно, что эффективность очистки повышается с увеличением плотности орошения. Это объясняется тем, что в объеме аппарата становится больше капель диспергируемой жидкости, при этом вероятность контакта капель и твердых частиц растет.

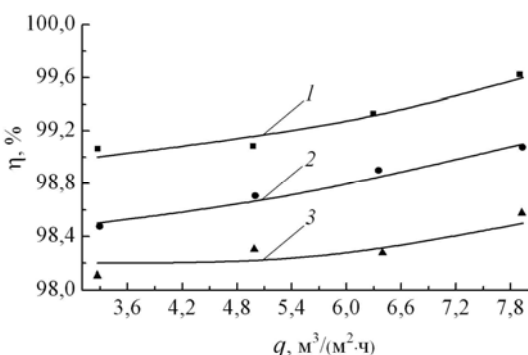


Рис. 6. Зависимость эффективности очистки для частиц $d_{cp} = 26$ мкм от плотности орошения при $n = 1000 \text{ мин}^{-1}$:
1 – $w_{cp} = 2,9 \text{ м/с}$; 2 – 3,3; 3 – 4

Такие рабочие характеристики, как гидравлическое сопротивление контактной ступени аппарата и потребляемая ротором мощность, при максимальных нагрузках по газовой и жидкой фазам не превышали 450 Па и 65 Вт соответственно [7].

Заключение. 1. Изучен относительный унос жидкости и установлено, что на ступени контакта он не превышает 1,2%, что свидетельствует о большой пропускной способности исследуемого аппарата по сравнению с существующими роторными дисперсионно-пленочными, а также с традиционными колонными аппаратами. Предложена аналитическая зависимость для его расчета.

2. Проведенные полупромышленные испытания роторного дисперсионно-пленочного аппарата на ОАО «Крион» показали высокую эффективность (99,5%) в процессе мокрой очистки газа от взвешенных твердых частиц.

3. Роторный дисперсионно-пленочный аппарат целесообразно применять в процессах абсорбции, десорбции, хемосорбции с целью очистки газов от вредных примесей или извлечения ценных компонентов при ограниченном числе контактных ступеней. Возможно использование этого аппарата для мокрой очистки газа от твердых взвешенных частиц.

Литература

1. Рамм, В. М. Абсорбция газов / В. М. Рамм. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1976. – 655 с.
2. Щукин, В. К. Теплообмен и гидродинамика внутренних потоков в полях массовых сил / В. К. Щукин. – М.: Машиностроение, 1970. – 331 с.
3. Пленочная тепло- и массообменная аппаратура / В. М. Олевский [и др.]; под общ. ред. В. М. Олевского. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
4. Люতারевич, И. А. Исследование структуры потоков и сепарации фаз в роторном дисперсионно-пленочном аппарате / И. А. Люতারевич, В. А. Марков, Е. В. Перминов // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2008. – Вып. XV. – С. 166–168.
5. Люতারевич, И. А. Исследование массообмена в роторном дисперсионно-пленочном аппарате / И. А. Люতারевич // Инженерно-физический журнал. – 2006. – Т. 80, № 2. – С. 144–148.
6. Красовицкий, Ю. В. Обеспыливание промышленных газов в фаянсовом производстве / Ю. В. Красовицкий, А. В. Малинов, В. В. Дуров. – М.: Химия, 1994. – 272 с.
7. 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 неорганич. в-в. – 2006. – Вып. XIV. – С. 103–105.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕПЛООБМЕННЫХ АППАРАТОВ С ПЛАСТИНАМИ СЕТЧАТО-ПОТОЧНОГО ТИПА С ЗАВИХРИТЕЛЯМИ

The research of expediency of application of plates of mesh-line type with whirls is carried in this work. Such plates in comparison with plates without whirls have more factor of a heat transfer. However thus hydraulic resistance of channels considerably increase that limits area of effective application of plates with whirls. Besides the expediency of application of a plate is influenced with its overall dimension. Materials consumption effect the plate without whirls with small depth of the channel (1,8 mm) are the best. However operation heat exchangers with such plates in conditions of Byelorussia can lead fast clog up channels.

Введение. Теплообменный аппарат должен обеспечивать передачу требуемого количества тепла от одного теплоносителя к другому при заданных температурах. При этом к теплообменному аппарату предъявляются следующие требования [1, 2]:

- должен иметь малые габариты, обладать наименьшей удельной металлоемкостью и технологичностью;
- обладать низкой способностью к загрязнению и ремонтпригодностью;
- затрачивать минимум энергии на прокачку теплоносителей.

Как видно, требования, предъявляемые к теплообменным аппаратам, разнообразны, а иногда и противоречивы. При этом эффективность теплообменного аппарата определяется, прежде всего, конструкцией поверхности теплообмена. Примерная взаимосвязь основных характеристик аппарата представлена на рис. 1.

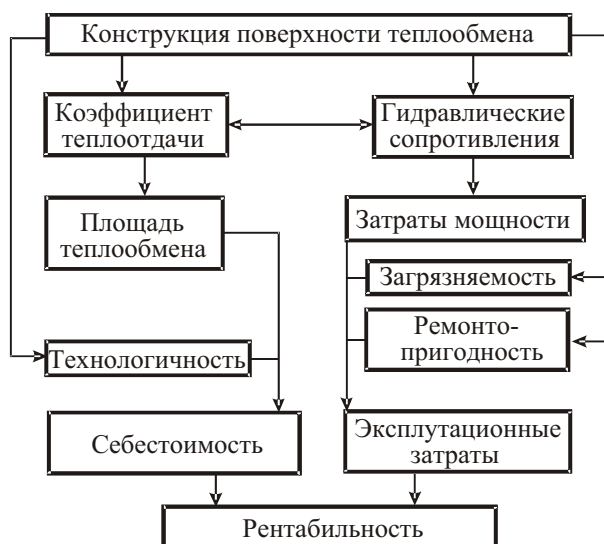


Рис. 1. Взаимосвязь параметров теплообменного аппарата

В последнее время в теплоснабжении наибольшее применение получили кожухотрубный и пластинчатый теплообменные аппараты. Последний представляет пакет гофрированных пластин, между которыми, чередуясь, движутся теплоносители. К достоинствам пластинчатых

аппаратов можно отнести технологичность, высокий коэффициент теплопередачи, ремонтпригодность. К недостаткам – неравномерный коэффициент теплопередачи по всей теплообменной поверхности, влияние размеров входного патрубка на эффективность работы теплообменника, одинаковое проходное сечение греющей и нагреваемой среды. К достоинствам кожухотрубных аппаратов относятся низкая металлоемкость, эффективное использование теплопередающей поверхности, возможность качественной работа теплообменника при работе со средами имеющими значительно разные расходы.

Повышение эффективности теплообменной поверхности. Прежде всего, в современных теплообменных аппаратах стремятся обеспечить высокий коэффициент теплопередачи и тем самым снизить площадь теплообменной поверхности, габариты и стоимость теплообменного аппарата. Как известно, при взаимодействии твердой теплопередающей поверхности с омывающим ее потоком образуется пограничный ламинарный слой, оказывающий основное сопротивление теплопередаче. Чем больше толщина пограничного слоя и чем ниже теплопроводность теплоносителя, тем меньше теплоотдача. Наивыгоднейшим в отношении теплообмена гидродинамическим режимом является турбулентный, или переходной, режим в пограничном слое, но естественное развитие турбулентности начинается при весьма высокой скорости потока, а следовательно, и значительном гидравлическом сопротивлении. Поэтому во многих случаях для интенсификации конвективного теплообмена необходима либо искусственная турбулизация пограничного слоя, позволяющая перенести процесс теплообмена из ламинарной области в турбулентную, либо уменьшение толщины или разрушение пограничного слоя.

Для интенсификации теплообменных процессов в кожухотрубных аппаратах с продольно-обтекаемыми пучками труб предложено использовать трубы с поперечными кольцевыми канавками, изготовленными накаткой (рис. 2).

Преимущества данного способа интенсификации теплообмена по сравнению с другими способами следующие [1]:

- образующиеся внутри трубы диафрагмы после накатки снаружи кольцевых канавок существенно интенсифицируют теплообмен в трубе;
- технологически способ осуществляется несложно, к тому же не надо менять существующую технологию сборки трубных теплообменников;
- применяется при больших удельных тепловых потоках, в тесных пучках труб, поскольку не увеличивает их наружного диаметра.

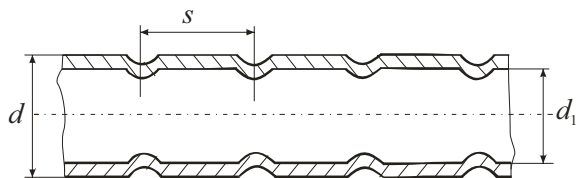


Рис. 2. Труба с поперечными канавками

Применение данного способа интенсификации теплообмена наиболее целесообразно в диапазоне относительных шагов труб $s/d = 1,1-1,3$. В пучках с $s/d > 1,3$ оптимальная интенсификация в межтрубном пространстве обеспечивается при высотах кольцевых диафрагм внутри трубы выше оптимальных и, следовательно, при значительных потерях давления внутри трубы. Оптимальная же интенсификация теплообмена внутри трубы дает незначительную его интенсификацию снаружи труб. Теплоотдача теплообменника данной конструкции на 50% выше, а объем на 30% меньше по сравнению с гладкотрубным теплообменником. Кроме того, темп роста термического сопротивления слоя загрязнения на наружной поверхности труб с канавками во времени замедляется, и величина загрязнений стабилизируется на высоте, которая примерно в три раза меньше, чем на гладкой трубе. Таким образом, применение труб с кольцевыми канавками позволяет делать трубные теплообменники работоспособными при жесткости воды до 20 мг/л.

В пластинчатых теплообменниках профиль теплопередающей поверхности выполняется в виде гофр синусоидальной или пилообразной формы. В сборке пластины образуют каналы, по которым теплоносители движутся друг относительно друга одновременно противотоком и перекрестно, что существенно увеличивает время их взаимодействия по сравнению со схемами относительного движения, реализуемыми в других теплообменных аппаратах. При этом гофры играют роль турбуляторов потока, которые интенсифицируют теплообмен между потоками [3, 4].

Для большей интенсификации теплообменных процессов в пластинчатых аппаратах предложено применять пластины сетчато-поточного типа с завихрителями (рис. 3). У данных пластин гофры имеют чередующиеся впадины и

выступы, которые, с одной стороны, повышают коэффициент теплопередачи, но, с другой, увеличивают гидравлические сопротивления.

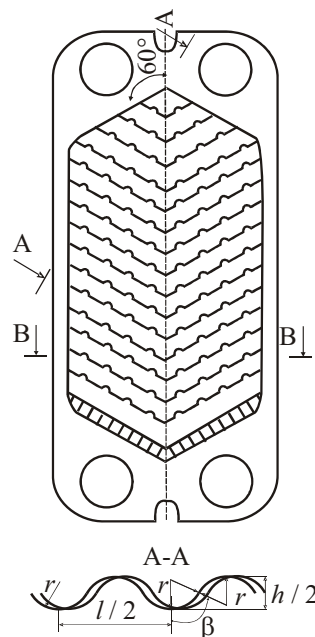


Рис. 3. Пластина сетчато-поточного типа с завихрителями

Целесообразность применения таких пластин оценивается в данной работе.

Эффективность применения пластинчатых теплообменников с завихрителями. Для исследования выбраны пластины фирмы «Альфа Лаваль» сетчато-поточного типа без завихрителей (М6-Л, М6-Н, М6М-Л, М6М-Н) и с завихрителями (Т5М-Л, Т5М-Н). Их геометрические характеристики представлены в таблице. Теплообменники с пластинами класса Л имеют меньшие гидравлические потери давления в канале за счет меньшего угла расхождения гофр ($52-70^\circ$), чем у пластин класса Н (120°). Однако в теплообменниках с пластинами класса Н поток жидкости вынужден перемещаться по более сложным траекториям, чем в теплообменниках с пластинами класса Л, что приводит к созданию большого количества вихрей, разрушению ламинарного подслоя. Следовательно, пластины типа Н имеют более высокий коэффициент теплопередачи.

Таблица

Характеристики	М6		М6М		Т5М	
	Л	Н	Л	Н	Л	Н
Габаритные размеры, м	0,75×0,25				0,64×0,20	
Шаг гофр, мм	6,7		10,5		9,4	
Глубина гофр, мм	1,8		3,0		2,6	
Угол расхождения гофр, град	70	120	57	120	52	120
Теплообменная поверхность, м ²	0,150		0,140		0,084	

Исследования проводились при различных тепловых нагрузках для температурного режима (110/70–65/95)°С, характерного для отопления в Республики Беларусь. Допустимые потери давления в канале принимались равными 20 кПа и 90 000 кПа (без ограничения).

Исследования осуществлялись по двум критериям: теплотехническая эффективность (по площади теплообменной поверхности) и материалоемкостная эффективность (по габаритной площади). Первый параметр характеризует эффективность теплообменной поверхности (конструкции гофр пластины), второй параметр – эффективность использования всей поверхности пластины. Результаты получены с помощью представленной производителем компьютерной программы AlfaSelect v.5 designers для расчета пластинчатых теплообменников фирмы «Альфа Лаваль».

На рис. 4 представлены зависимости площади теплообмена аппарата от тепловой нагрузки для различных типов пластин (*a* – без ограничения по потерям давления, *b* – допустимые потери давления 20 кПа).

Из рис. 4, *a* видно, что наибольшей теплотехнической эффективностью обладают пластины типа Т5М (из-за имеющихся у них завихрителей), затем пластины типа М6 (из-за небольших размеров канала) и худшие показатели у пластины типа М6М. Пластины с низким гидравлическим сопротивлением (класса L) имеют наихудшие теплотехнические характеристики. Положительный эффект применения пластин типа Т5М по сравнению с пластинами типа М6 составляет 12%, а по сравнению с пластинами М6М – 15%.

Из рис. 4, *b* следует, что при допустимых потерях давления 20 кПа наилучшую характе-

ристику имеет пластина с завихрителями типа Т5М при нагрузках менее 300 кВт, а при нагрузках более 300 кВт – пластина типа М6-Н. Характеристика пластины типа М6М-Н лучше, чем пластины Т5М при нагрузках свыше 500 кВт. Всем типам пластин с низким гидравлическим сопротивлением (класса L) присущи худшие показатели, чем пластинам с высокими гидравлическими сопротивлениями (класса Н).

На рис. 5 представлены зависимости габаритной площади пластин теплообменника от тепловой нагрузки для различных типов пластин (*a* – без ограничения по потерям давления, *b* – допустимые потери давления 20 кПа).

Из рис. 5, *a* видно, что наибольшую материалоемкостную эффективность имеют пластины без завихрителей типа М6, затем пластины с завихрителями типа Т5М и худшие показатели у пластины типа М6М. Это обусловлено тем, что у пластин с завихрителями и без завихрителей одинаковые диаметры входных и выходных отверстий (50 мм) для рабочих сред, но при этом пластины с завихрителями меньших размеров, чем пластины без завихрителей. Входные и выходные отверстия и некоторая область вокруг них не участвуют в теплообмене (рис. 3) и, следовательно, коэффициент полезного использования поверхности у пластин с завихрителями ниже, чем у пластин без завихрителей. Что и привело к ухудшению материалоемкостной эффективности пластины Т5М.

Пластины класса L с низким гидравлическим сопротивлением имеют наихудшие материалоемкостные показатели. Положительный эффект применения пластин типа М6 по сравнению с пластинами типа Т5М составляет 7%, а по сравнению с пластинами М6М – 7,5%.

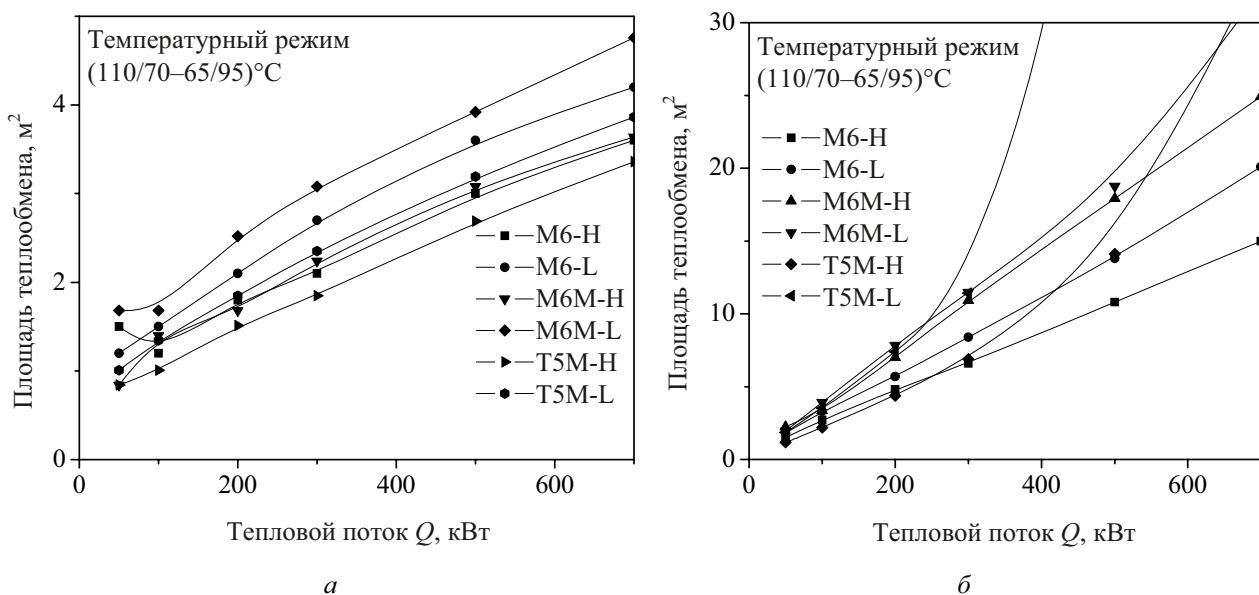


Рис. 4. Теплотехническая эффективность пластин:
a – без ограничения по потерям давления в канале;
b – с допустимыми потерями давления в канале 20 кПа

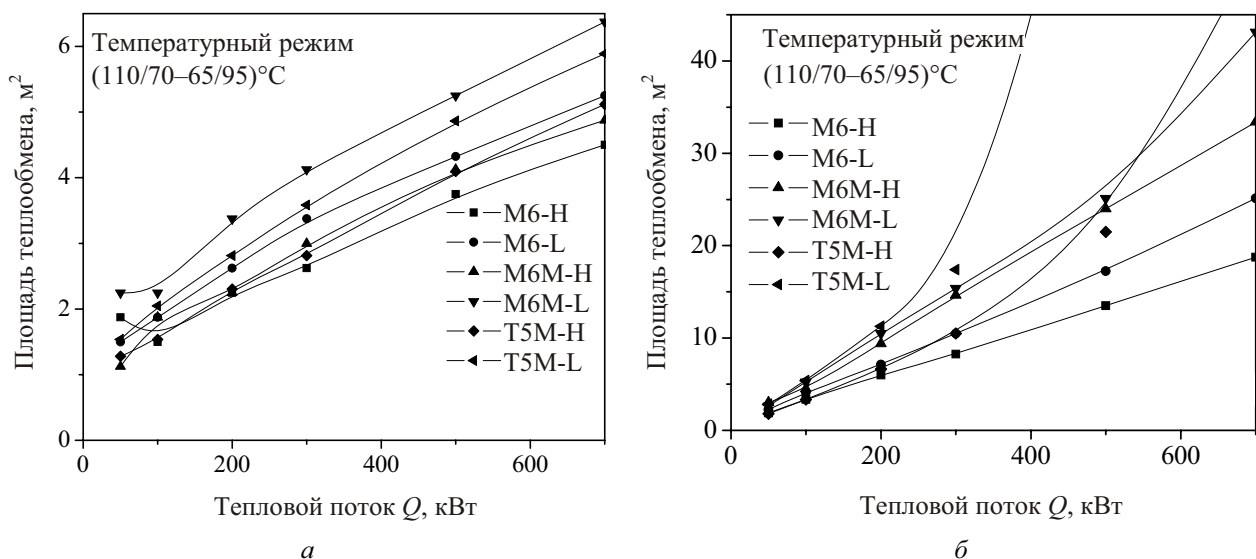


Рис. 5. Материалоемкостная эффективность пластин:
 а – без ограничения по потерям давления в канале;
 б – с допустимыми потерями давления в канале 20 кПа

Из рис. 5, б видно, что при допустимых потерях давления 20 кПа наилучшей характеристикой обладает пластина с завихрителями типа Т5М при нагрузках менее 50 кВт, а при нагрузках более 50 кВт – пластина с небольшим размером канала типа М6. Пластина без завихрителей типа М6М имеет лучшую характеристику, чем пластина с завихрителями Т5М при нагрузках свыше 300 кВт. Положительный эффект применения пластин типа М6 по сравнению пластинами типа М6М составляет 15–20%.

Заключение. Использование пластин сетчато-поточного типа с завихрителями увеличивает теплопередачу теплообменного аппарата. Однако у таких пластин значительно возрастают гидравлические сопротивления, что ограничивает их эффективное применение областью небольших удельных тепловых потоков. Кроме того, на целесообразность применения пластины влияет ее коэффициент полезного использования поверхности.

Наилучший материалоемкостный эффект дает пластина без завихрителей с небольшой глубиной гофра (1,8 мм). Однако эксплуатация теп-

лообменников с такими пластинами в системах теплоснабжения с теплоносителем, имеющим большое содержание минеральных примесей, может привести к быстрому забиванию каналов.

Оптимальным вариантом для применения в системах теплоснабжения из исследованных пластин является М6М без завихрителей с глубиной гофра 3 мм и углом их расхождения 120°.

Литература

1. Жукаускас, А. А. Конвективный перенос в теплообменниках / А. А. Жукаускас. – М.: Наука, 1982. – 472 с.
2. Барановский, Н. В. Пластинчатые и спиральные теплообменники / Н. В. Барановский, Л. М. Коваленко, А. Р. Ястребенецкий. – М.: Машиностроение, 1973. – 288 с.
3. Коваленко, Л. М. Теплообменники с интенсификацией теплоотдачи / Л. М. Коваленко, А. Ф. Глушков. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 240 с.
4. Теплообменные аппараты из профильных листов / В. М. Антуфьев [и др.]. – Л.: Энергия, 1972. – 128 с.

ОЦЕНКА ПОТЕРЬ ДАВЛЕНИЯ В РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОМ КОЛЛЕКТОРЕ ПЛАСТИНЧАТОГО ТЕПЛООБМЕННОГО АППАРАТА

The experimental estimation of influence of losses of pressure in a collector on the general losses lamellar heat exchanger depending on number of plates is lead. Losses of pressure in a collector lamellar heat exchanger are essential (at 150 channels reach 70% from the general losses in heat exchanger the device). At speeds of a stream in the interlamellar channel from 0,08 up to 1 m/s (Reynolds's number from 300 up to 3200) the factor of hydraulic resistance from Reynolds's number is not observed obvious dependence. The expression confirmed by experiment for definition of losses of pressure in lamellar heat exchanger is received.

Введение. В промышленном и коммунальном теплоснабжении широко применяются теплообменные аппараты (ТА) пластинчатого типа. В пластинчатых ТА поверхность теплообмена образуется пакетом гофрированных пластин (рис. 1). Потоки горячего и холодного теплоносителей через патрубки Т1 и В1 поступают в нагнетательные распределительные коллекторы, образованные системой уплотнительных резинок и отверстий в пластинах. Коллекторы обеспечивают подачу теплоносителей поочередно в межпластинчатые каналы теплообменника. Затем теплоносители собираются в сливных распределительных коллекторах и выводятся из теплообменника через патрубки Т2 и Т3. Расчет ТА базируется на совместном тепловом и гидродинамическом расчетах. Целью теплового расчета является определение площади теплообмена, а гидравлического – потерь давления на прокачку теплоносителей Δp .

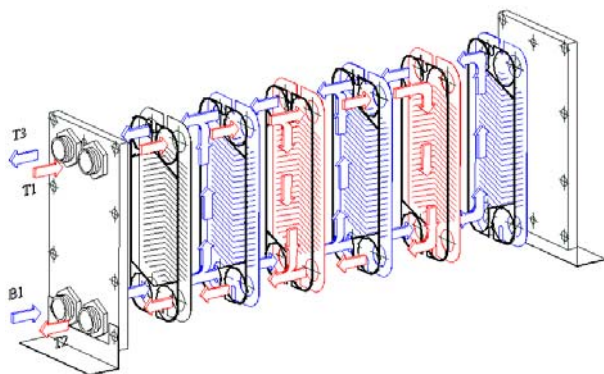


Рис. 1. Схема пластинчатого теплообменника

Общие потери давления в пластинчатом ТА состоят из суммы потерь в межпластинчатом канале и коллекторе:

$$\Delta p = \Delta p_{\text{кан}} + \Delta p_{\text{кол}} \quad (1)$$

Как правило [1, 2], при проведении гидравлического расчета потери в коллекторе считают незначительными по сравнению с потерями в межпластинчатом канале, а расход в каждом канале считают одинаковым и равным среднему: $G_{\text{ср}} = G_0 / n_{\text{кан}}$. Это обусловлено тем, что диаметр коллектора больше эквивалентного

диаметра канала более чем в 20 раз, а длина канала больше толщины пластины и прокладки более чем в 160 раз.

В этом случае сумма гидравлических сопротивлений в теплообменнике равна потерям в межпластинчатых каналах ($\Delta p = \Delta p_{\text{кан}}$), которые определяют по формуле Дарси – Вейсбаха [1, 2]:

$$\Delta p_{\text{кан}} = \lambda \frac{l_{\text{пр}}}{d_3} \frac{\rho v^2}{2} = \zeta \frac{\rho v^2}{2}, \quad (2)$$

где λ – коэффициент гидравлического трения; $l_{\text{пр}}$ и d_3 – приведенная длина и эквивалентный диаметр межпластинчатого канала; ρ – плотность жидкости; v – скорость потока в межпластинчатом канале; ζ – коэффициент гидравлического сопротивления, являющийся функцией числа Рейнольдса Re для области турбулентного режима $50 < Re < 20\,000$:

$$\zeta = A Re^{-0,25}.$$

Однако при большом наборе пластин в ТА (более 150) скорости в коллекторе значительные (более 4 м/с), а потери давления существенно влияют на общие потери в ТА и на распределение расходов теплоносителя в межпластинчатых каналах.

Целью работы является экспериментальная оценка влияния потерь давления в коллекторе на общие потери в пластинчатом теплообменнике в зависимости от числа пластин в ТА.

Расчет потерь давления в коллекторе. При учете гидравлических сопротивлений в коллекторе формула для определения потерь давления в ТА усложняется:

$$\Delta p = \frac{\zeta_{\text{кол}} G_{\text{расч}}^2}{S_{\text{кол}}^2 \rho} + \frac{\zeta_{\text{кан}} G_k^2}{2 S_{\text{кан}}^2 \rho}, \quad (3)$$

где $\zeta_{\text{кол}}$ и $\zeta_{\text{кан}}$ – коэффициенты гидравлического сопротивления коллектора и канала; $S_{\text{кол}}$ и $S_{\text{кан}}$ – площадь проходного сечения коллектора и канала; $G_{\text{расч}}^2 = \sum_{m=1}^k \left(\sum_{i=m}^{n_{\text{кан}}} G_i \right)^2$ – квадрат расчетного массового расхода коллектора; G_i – массовый расход в i -ом межпластинчатом кана-

ле; $n_{\text{кан}}$ – количество каналов; k – номер любого межпластинчатого канала ТА начиная с канала около патрубка ($k = 1 \dots n_{\text{кан}}$).

Если представить коллектор в виде трубопровода с непрерывной раздачей жидкости, то согласно [3] выражение для определения квадрата расчетного расхода в коллекторе имеет вид

$$G_{\text{расч}}^2 = \frac{1}{3} \left(\sum_{m=1}^k G_m \right)^2 + \sum_{m=1}^k G_m \sum_{i=k+1}^{n_{\text{кан}}} G_i + \left(\sum_{i=k+1}^{n_{\text{кан}}} G_i \right)^2.$$

Расходы в межпластинчатых каналах неодинаковы из-за разных сопротивлений на участке коллектора от патрубка до рассматриваемого канала (рис. 1). Расход в межпластинчатом канале будет максимален в первом канале около патрубка ($k = 1$) и минимален в последнем около зажимной плиты ($k = n_{\text{кан}}$). Для упрощения формулы (3) в качестве расчетного канала k выберем канал $k_{\text{ср}}$, в котором расход равен среднему расходу по всем каналам: $G_k = G_{\text{ср}} = G_0 / n_{\text{кан}}$. При этом сделаем достоверное допущение, что расход теплоносителя в коллекторе после среднего канала $k_{\text{ср}}$ примерно в два раза меньше начального расхода

$\sum_{m=1}^{k_{\text{ср}}} G_m \approx \sum_{i=k_{\text{ср}}+1}^{n_{\text{кан}}} G_i \approx 0,5G_0$. Тогда формула (3) примет простой вид

$$\Delta p = \frac{0,83\zeta_{\text{кол}} G_0^2}{S_{\text{кол}}^2 \rho} + \frac{\zeta_{\text{кан}} G_0^2}{2n_{\text{кан}}^2 S_{\text{кан}}^2 \rho}. \quad (4)$$

На основании данной теории можно также оценить распределение расхода теплоносителя по каналам, что позволит внести поправки в тепловой расчет. Отношение ε минимального расхода в последнем канале ($k = n_{\text{кан}}$) к расходу в первом канале ($k = 1$) можно определить из выражения

$$\begin{aligned} \left(\frac{n_{\text{кан}}}{2} - 1 \right)^2 \frac{(\varepsilon + 1)^2}{3} + \left(\frac{n_{\text{кан}}}{2} - 1 \right) (\varepsilon + 1) \varepsilon + \varepsilon^2 &= \\ &= \frac{\zeta_{\text{кан}} S_{\text{кол}}^2}{1,66\zeta_{\text{кол}} S_{\text{кан}}^2} (1 - \varepsilon^2). \end{aligned}$$

Исследование гидравлических сопротивлений в пластинчатом ТА. В качестве объектов экспериментального исследования были выбраны теплообменники, состоящие из различного количества сетчато-поточных пластин (46, 200, 300) одного типа. Измерение потерь давления в теплообменнике производились дифманометром Сапфир 22ДД с классом точности 0,5, а расход определялся расходомером РЭМ-0,2 с классом точности 0,25.

Для оценки влияния коллекторного эффекта на общее гидравлическое сопротивление пластинчатого ТА построены зависимости потери

давления в теплообменнике от среднего расхода в межпластинчатом канале (рис. 2). Если расход в межпластинчатом канале постоянен, то согласно формуле (2) потери давления в канале также постоянны. Следовательно, расхождение кривых, которое наблюдается на рис. 2, объясняется отличием величины потерь давления в коллекторе для теплообменников с различным количеством пластин.

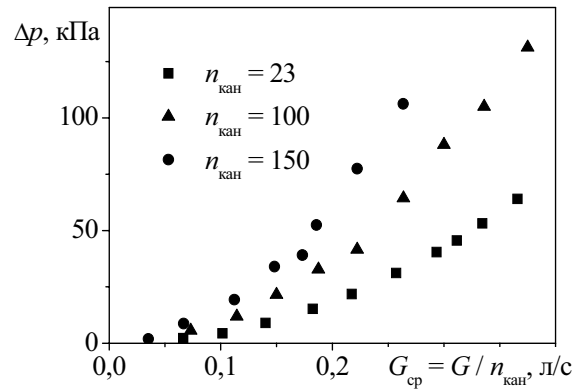


Рис. 2. Зависимость потери давления в пластинчатом ТА от среднего расхода в межпластинчатом канале

На рис. 3 представлена зависимость разности потери давления для пластинчатых теплообменников с различным количеством пластин при одинаковом среднем расходе в межпластинчатом канале от разности квадратов начальных расходов теплоносителя, поступающего в патрубок пластинчатого ТА.

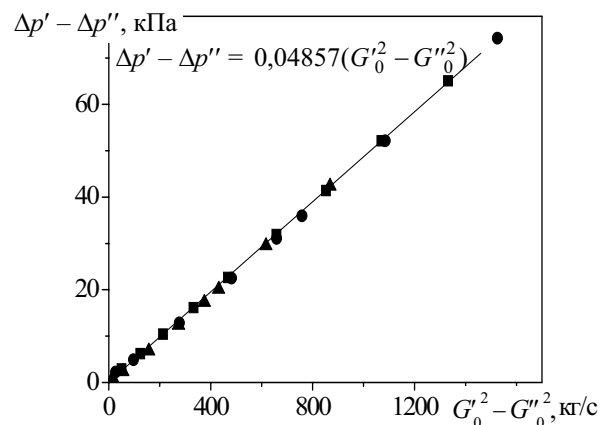


Рис. 3. Зависимости разности потери давления для пластинчатых теплообменников с различным количеством пластин от разности квадратов начальных расходов теплоносителя

Как видно из рисунка, эта зависимость близка к линейной, и, следовательно, результаты эксперимента подтвердили достоверность полученной ранее формулы (4), на основе которой разность потерь давления в коллекторе можно представить в виде выражения

$$\Delta p' - \Delta p'' = \frac{1,66\zeta_{\text{кол}}}{\rho S_{\text{кол}}^2 (G_0'^2 - G_0''^2)},$$

из которого найдем коэффициент гидравлического сопротивления в коллекторе $\zeta_{\text{кол}} = 0,73$.

Для определения коэффициента гидравлического сопротивления в межпластинчатом канале исключим из общего сопротивления теплообменника потери давления в коллекторе и построим зависимость потери давления в межпластинчатом канале ТА от квадрата среднего расхода $G_{\text{ср}} = G_0 / n_{\text{кан}}$ (рис. 4). Как видно из рисунка, эта зависимость также близка к линейной и позволяет определить коэффициент гидравлического сопротивления в межпластинчатом канале $\zeta_{\text{кан}} = 176$, $\lambda = \zeta d_{\text{кан}} / l_{\text{кан}} = 1,02$.

На основе экспериментальных данных, представленных на рис. 4, можно также сделать вывод, что, несмотря на предложенные в работах [1, 2] рекомендации, коэффициент гидравлического сопротивления межпластинчатого канала пластинчатого теплообменника при скоростях потока в канале от 0,08 до 1 м/с (числе Рейнольдса от 300 до 3200) постоянен и не зависит от числа Re.

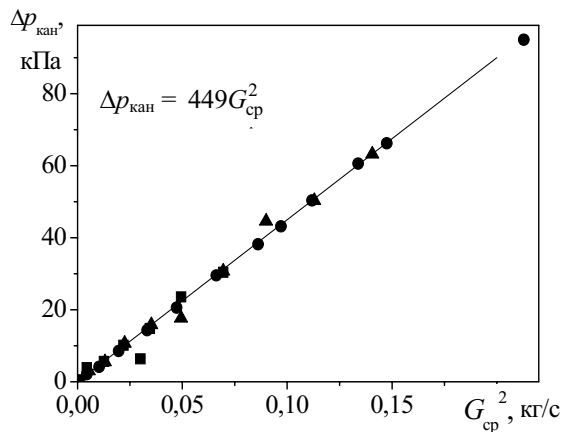


Рис. 4. Зависимость потери давления в межпластинчатом канале ТА от квадрата среднего расхода

На рис. 5 представлены экспериментальные и рассчитанные по формуле (4) зависимости потери давления в пластинчатом ТА от расхода

в межпластинчатом канале. Среднее отклонение расчетных зависимостей от экспериментальных составляет менее 4%, что подтверждает достоверность полученной ранее формулы (4) и сделанных выводов.

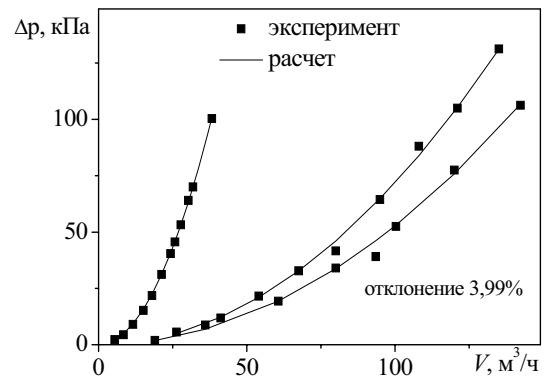


Рис. 5. Экспериментальные и расчетные зависимости потери давления в пластинчатом ТА от расхода в межпластинчатом канале

Закключение. 1. Потери давления в коллекторе пластинчатого теплообменника существенны (при 150 каналах достигают 70% от общих потерь в ТА).

2. При скоростях потока в межпластинчатом канале от 0,08 до 1 м/с (числе Рейнольдса от 300 до 3200) не наблюдается явной зависимости коэффициента гидравлического сопротивления от числа Рейнольдса.

3. Получено подтвержденное экспериментом выражение для определения потерь давления в пластинчатом теплообменнике.

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. Быстров, П. И. Гидродинамика коллекторных теплообменных аппаратов / П. И. Быстров, В. С. Михайлов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 224 с.

А. А. Андрижиевский, д-р техн. наук; А. Г. Трифонов, д-р техн. наук;
Ю. Е. Крюк, канд. техн. наук (Объединенный институт энергетических
и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси)

ВЕРОЯТНОСТНЫЙ АНАЛИЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ РИСКОВ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

The modern approaches and methods of safety analysis of nuclear power plant have been discussed and the levels of probabilistic safety assessment have been indicated. The multiple meaning of risk conception for each levels of analysis has been interpreted and probabilistic method approach to risk estimation has been described. The necessity to perform the probabilistic safety analysis for new project of.

Введение. Любая промышленная деятельность приносит выгоду, но и всегда сопряжена с риском. При этом под риском подразумевается вероятность определенного вредного воздействия, возникающая в течение определенного периода.

Сложная промышленная деятельность, такая как эксплуатация ядерных установок, обычно связана с рисками различного вида, которые могут причинить разный по своему характеру вред отдельным лицам, обществу и окружающей среде.

Основная цель безопасности объектов атомной промышленности состоит в обеспечении защиты – индивидуальной и коллективной – людей и охране окружающей среды от общего воздействия ионизирующего излучения.

Обеспечение безопасности для атомной станции основывается на концепции глубокоэшелонированной защиты и означает наличие нескольких уровней защиты.

Наиболее приоритетной задачей является предотвращение аварий. В случае возникновения аварии предусматриваются мероприятия по ее смягчению. Глубокоэшелонированная защита представляет собой широкий круг мер – от предотвращения и контроля незначительных событий и отклонений от нормальных эксплуатационных условий в нормальных условиях до управления авариями, наносящим крупный ущерб АЭС.

Общая цель ядерной безопасности заключается в защите отдельных лиц, общества и окружающей среды от вредных последствий путем создания и поддержания на ядерных установках эффективных средств защиты от радиационной опасности [1].

Приведенная цель ядерной безопасности неявно включает две составляющие, связанные с радиационной защитой и техническими аспектами безопасности. Они взаимозависимы: технические аспекты в сочетании с административными и процедурными мерами обеспечивают защиту от опасности ионизирующего излучения.

Методы анализа безопасности. О достижении целей безопасности в отношении конкретной ядерной установки свидетельствует результат проведенного анализа безопасности. В идеальном случае такой анализ должен

включать все события, последовательности и процессы, при которых отказы или серии отказов могут потенциально привести к радиологическим последствиям. В реальных условиях невозможно достичь охвата всех потенциальных отрицательных событий, но это и не является обязательным. Независимо от метода проведения анализа безопасности он будет включать ряд отобранных сценариев (сочетания событий, последовательностей и процессов). Выбор сценариев для включения в анализ делается таким образом, чтобы (насколько это разумно достижимо) охватывались основные факторы, способствующие риску. Результаты анализа безопасности свидетельствуют, что виды риска, которые необходимо учитывать, сведены до уровней ниже допустимых. Следовательно, проведение анализа должно выполняться с использованием апробированных методов и в ходе соответствующих независимых авторитетных рассмотрений. В качестве методов проведения анализа безопасности используют или обычные методы подробного инженерно-технического анализа (детерминистские методы) или наиболее распространенные в современных оценках вероятностные методы [2].

Детерминистские методы анализа безопасности начинаются с определения сценариев в терминах исходных событий и отказов компонентов, которые, как предполагается, могут произойти. Сценарии определяются с включением даже отдаленно вероятных событий, а критерии приемлемости (включая запасы безопасности) определяются таким образом, чтобы конечный результат удовлетворял национальным целям безопасности.

При вероятностной оценке для анализа отказа эксплуатационных систем и систем безопасности АЭС используется реальная количественная информация о возникновении различных событий и условий и информация о надежности компонентов. В ходе такого анализа может быть оценена вероятность различных потенциальных последовательностей событий и их последствий.

Таким образом, вероятностный анализ безопасности (ВАБ) АЭС предусматривает систематический подход к определению, является ли система безопасности адекватной, дизайн АЭС

сбалансированным, уровень глубокоэшелонированной защиты установленным и радиационный риск настолько малым, насколько это разумно достижимо. ВАБ обеспечивает всеобъемлющий и структурированный подход к идентификации сценариев отказов в работе реактора и получаемых численных оценок рисков для персонала и населения. Вероятностный анализ, как правило, осуществляется для трех следующих уровней. На первом уровне рассмотрения определяется последовательность событий, приводящих к повреждению активной зоны реактора. Выполняется оценка частоты возможных повреждений активной зоны, делается заключение о надежности и неустойчивости систем безопасности, разрабатываются процедуры, предупреждающие повреждение активной зоны. На втором уровне рассматриваются пути возможных выбросов радиоактивных материалов из реактора, выполняются вероятностные оценки масштабов и частоты этих выбросов. Осуществление этого анализа дает дополнительное понимание важности мер предотвращения и смягчения аварий, таких, например, как использование защитной оболочки ядерного реактора. Третий уровень рассмотрения включает непосредственные оценки радиационного риска как оценки вероятностного ущерба здоровью, а также в рамках данного уровня оцениваются другие социально-значимые риски, такие как риск загрязнения окружающей среды или продуктов питания.

Таким образом, выполнение анализа безопасности начинается с момента проектирования атомной станции, рассматривает все этапы ее эксплуатации и снятия с эксплуатации, а также работы по операциям с отходами. Конечной целью полного вероятностного анализа является определение и изучение всех возможных путей развития аварии на АЭС и поиск вариантов смягчения возможных последствий для окружающей среды и здоровья людей. При этом все возможные сценарии аварий должны быть учтены на самом раннем этапе процесса проектирования.

Впервые вероятностный анализ безопасности был проведен в США в 1975 году. В дальнейшем такие исследования стали необходимым условием оценки безопасности АЭС в европейских странах. На основе полученных результатов разрабатываются всеобъемлющие и структурированные модели надежности, позволяющие проводить вероятностные оценки риска.

Вероятностное определение риска. В общем случае риск обычно определяется как сочетание серьезности и вероятности события. Другими словами – как часто это может случиться и как серьезно это будет:

$$\text{Риск} = \text{Частота} \times \text{Последствия.} \quad (1)$$

Следовательно, если существование опасности оправдано, основной задачей становится

снижение риска, т. е. уменьшение частоты опасных событий и/или последствий.

Снижение риска на практике реализуется посредством глубокоэшелонированной защиты: конструктивное снижение частоты отказов и предотвращение последствий.

Реализация принципа глубокоэшелонированной защиты развивается в глубину по мере усугубления ситуации с точки зрения безопасности (рис. 1).

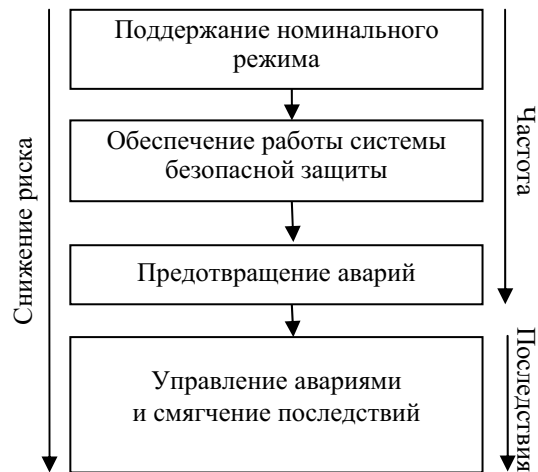


Рис. 1. Реализация принципа глубокоэшелонированной защиты

Согласно [3] в ядерной безопасности под риском понимают многозначную величину, выражающую угрозу, опасность или возможность возникновения вредных или поражающих последствий в результате действительного или потенциального облучения. Она связана с такими величинами, как вероятность возникновения конкретных пагубных последствий, а также масштаб и характер таких последствий. Следовательно, вероятность является ключевым признаком риска.

Трудно определить численное значение вероятности, не рассматривая конкретную ситуацию или использующиеся методы оценки. Любая формулировка вероятности требует определенной модели – формализованного описания ситуации, с учетом которой предстоит оценить вероятность исхода события. Под риском в этом случае понимают оцененную вероятность события вместе с описанием его последствий, если оно произойдет.

Отправным моментом оценки вероятности обычно является информация о наблюдаемой частоте событий. При условии, что наблюдаемые события не зависят друг от друга и что средняя частота событий является величиной, постоянной во времени за период наблюдения или прогноза, существует непосредственная связь между средней частотой f и вероятностью, что событие (одно или несколько) произойдет в течение выбранного временного интервала t .

Следовательно, произведение средней частоты на временной интервал представляет собой математическое ожидание числа событий, которые произойдут в течение указанного интервала:

$$M = ft, \quad (2)$$

где M – математическое ожидание числа событий f за период t .

Если ожидание $M \ll 1$, то, следовательно, произведение средней частоты событий на выбранный временной интервал может быть рассмотрено как вероятность того, что за указанный интервал произойдет какое-либо событие.

В реальных условиях эксплуатации ядерных установок реализация опасных событий может быть рассмотрена как исключительно редкое явление. Тогда характер распределения таких событий будет соответствовать распределению Пуассона. В этом случае вероятность, по крайней мере, одного неблагоприятного события в течение указанного периода времени не может превышать единицы.

Таким образом, истинное значение вероятности того, что за время t опасное событие произойдет, рассчитывается согласно следующей формулы:

$$P = 1 - e^{-ft}, \quad (3)$$

где P – значение вероятности неблагоприятного события за время t .

Частота f имеет в этом случае размерность – время⁻¹. Поэтому ее численное значение зависит от выбора единиц времени.

Рассматривая возможные отказы как крайне редкие события мы можем говорить о них, как о событиях с частотой не более 10^{-3} в год. Следовательно, согласно формуле (3) вероятность таких событий в течение одного года составляет:

$$P = 1 - e^{0,001} = 0,999 \cdot 10^{-3}.$$

При проведении вероятностного анализа безопасности осуществляется оценка условной вероятности. Условная вероятность – это вероятность того, что событие произойдет в случае, если произошло ранее определенное событие. Например, оценка риска третьего уровня – вероятность смерти как последствия воздействия ионизирующего излучения – зависит от реализации риска первого уровня – наличия облучения вследствие повреждения активной зоны реактора – и от реализации риска второго уровня – величины воздействия облучения в результате выброса и распространения радиоактивных материалов.

Обсуждение последствий аварии как компоненты риска имеет смысл только при проведении анализа третьего уровня. В этом случае рассматривается воздействие облучения в результа-

те аварии на здоровье людей, или радиационный риск, вероятность, тяжесть и число случаев которого непосредственно связаны с потенциальным облучением в результате аварии. В оценку социального и общественного риска включаются оценки возможных последствий временной эвакуации, ограничения потребления продуктов питания, ограничения или запрещения видов деятельности и др. Оценка такого рода зависит от масштаба аварии, но не связана напрямую с облучением и относится к экономическим задачам оценки хозяйственного риска.

В области ядерной и радиационной безопасности рассматриваются последствия, связанные с облучением людей и его воздействием на их здоровье. В этом случае под риском понимают вероятность появления конкретного воздействия на здоровье отдельного лица или группы лиц в результате облучения. При этом необходимо указывать конкретные воздействия на здоровье, например риск смертельного рака, риск серьезных наследственных эффектов или общий радиационный ущерб (вред), поскольку общепринятое «условие по умолчанию» отсутствует. Риск в этом случае выражается как произведение вероятности облучения и вероятности того, что облучение, если предположить, что оно произошло, приведет к конкретному воздействию на здоровье. Последняя вероятность иногда называется условным риском [4].

Известно, что последствия для здоровья бывают двух видов: детерминированные и стохастические.

Для реализации детерминированных последствий необходимо получение достаточно высокой дозы облучения, и ниже определенного порога дозы они никогда не возникают.

Возникновение стохастических эффектов в результате облучения носит статистический характер, и их вероятность возрастает с увеличением дозы.

Указанные различия между детерминированными и стохастическими последствиями имеют большое значение при оценке риска, так как влияют и на оценку вероятности, и на время возникновения.

В качестве основных факторов для суждений о последствиях облучения используется приписанная вероятность смерти либо тяжелых наследственных эффектов, а также число потерянных лет жизни, обусловленных приписанной смертью и появлением несмертельных случаев, приведенных по вреду к последствиям смертельных [4].

Следовательно, риск смертельного исхода для отдельно взятого лица, связанный с облучением, оценивается как условная вероятность того, что облучение вызовет смерть. При этом для стохастических эффектов среднее сокращение продолжительности жизни составляет

15 лет, а для детерминированных – 35. Согласно НРБ-2000 [5] индивидуальный пожизненный риск возникновения стохастических эффектов определяется как

$$r_i = \int_0^w p_i(E) r_e E dE, \quad (4)$$

где r_i – индивидуальный пожизненный риск; E – индивидуальная эффективная доза; $p_i(E)dE$ – вероятность для i -го индивидуума получить годовую эффективную дозу от E до $E + dE$; r_e – коэффициент пожизненного риска сокращения длительности периода полноценной жизни в среднем на 15 лет на один стохастический эффект (от смертельного рака, серьезных наследственных эффектов и несмертельного рака, приведенного по вреду к последствиям от смертельного рака).

В соответствии с новыми рекомендациям МКРЗ 103 величина коэффициента r_e в случае облучения населения принята $6,5 \cdot 10^{-2} \text{ Зв}^{-1}$ [6]. Тогда риск здоровью при однократном облучении дозой 1 Зв с вероятностью облучения 10^{-5} согласно (3) рассчитывается так:

$$r_i = 10^{-5} \cdot 6,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 6,5 \cdot 10^{-7}. \quad (5)$$

Оценка риска здоровью, прежде всего, зависит от величины самого облучения и вероятности, что это облучение будет реализовано.

Индивидуальный риск сокращения периода полноценной жизни в результате тяжелых последствий детерминированных эффектов принимается равным [5]:

$$r_{i, Д} = P_i(D > Д),$$

где $Д$ – пороговая доза для детерминированного эффекта; $P_i(D > Д)$ – вероятность для i -го индивидуума быть облученным дозой больше $Д$ при обращении с источником в течение года.

Таким образом, для определения риска здоровью требуется учет, по крайней мере, трех компонентов: вероятности самого облучения, вероятности реализации эффекта, приписываемого облучению, и любого взвешивания, которое будет применяться в отношении этого эффекта.

Численные оценки риска. При планировании деятельности, связанной с источниками ионизирующего излучения, необходимо заранее принять решение об уровне безопасности будущего объекта, т. е. заранее определить величину риска, с которой планируемая деятельность будет рассматриваться как обоснованная. Другими словами, необходимо определить количественные оценки вероятностей и последствий возможных аварий, которые могут использоваться в качестве приемлемых показателей достигнутого уровня безопасности. В основе принятой концепции приемлемого риска лежит принцип **ALARP** (сокращение от английского

термина «As Low As Reasonably Practicable», т. е. «Так низко, как это разумно достижимо на практике») (рис. 2).

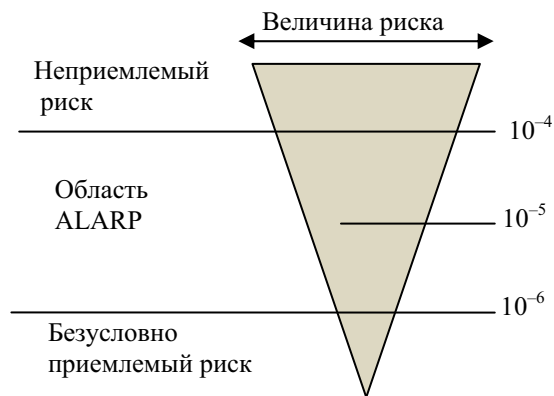


Рис. 2. Принцип ALARP

Приемлемый риск, или пренебрежимый риск, принимается обществом без каких-либо ограничений и не требует дальнейших усилий по его снижению. Соответственно, если в процессе построения системы безопасности достигнут уровень частоты возможных фатальных событий ниже 10^{-6} , такая деятельность будет приниматься как безопасная.

Область риска с частотой возможных фатальных событий от 10^{-6} до 10^{-4} предполагает осуществление деятельности, если преимущества от данной деятельности являются доказанными.

При этом уровень риска в области ниже 10^{-5} является приемлемым, если дальнейшие затраты на снижение риска не приносят заметного улучшения безопасности, а выше 10^{-5} – если дальнейшее снижение риска практически не достижимо.

В случае проведения вероятностного анализа безопасности очень важно четко указать уровень, для которого применяются оценки. Отсутствие четкого определения уровня решаемых задач приводит к определенному недопониманию результатов вероятностного анализа.

Выраженная в категориях вероятностной оценки цель безопасности первого уровня используется в качестве цели при разработке конструкции АЭС, и достигнутый уровень рассматривают как показатель требуемой степени безопасности функционирования систем станции с учетом ограничений, характерных для вероятностных методов оценки.

Цель безопасности второго и третьего уровня может использоваться в качестве основы для оценки и принятия решений по проблемам риска, связанного с эксплуатацией АЭС, причем величина риска выражается и в качестве вероятностной оценки, и в качестве оценки последствий.

Численным критерием для решения задач безопасности первого уровня в международной

практике определена вероятность в единицу времени (частота) повреждений активной зоны реактора – самая распространенная мера риска для большинства АЭС [7]. Приемлемыми значениями считаются величины риска 10^{-4} для существующих АЭС и 10^{-5} для вновь сооружаемых.

Крупный выброс радиоактивных материалов может иметь серьезные последствия для населения и потребует осуществления аварийных мероприятий вне площадки. В этом случае в качестве приемлемой величины риска для обеспечения безопасности второго уровня в международных документах принято значение 10^{-5} в год для существующих станций и 10^{-6} в год для будущих станций.

В отношении безопасности третьего уровня, определяющего риск воздействия на здоровье населения, выраженный в виде годовой вероятности смерти, в международных документах предлагается ограничиться величиной 10^{-5} .

Однако согласно действующим на сегодняшний день в Республике Беларусь нормам радиационной безопасности (НРБ-2000) целевое значение для индивидуального риска летального исхода может быть установлено на уровне 10^{-6} в год (уровень пренебрежимо малого риска), что будет соответствовать годовой вероятности аварии, в результате которой следует облучение человека, равное 10^{-5} .

Заключение. Сегодня проведение вероятностного анализа безопасности для атомных станций является объективной реальностью в большинстве европейских стран. И в каждом случае обязательно выполняется ВАБ первого уровня, включающий оценку частоты повреждений активной зоны реактора. Во многих случаях также оценивается вклад малых доз облучения при нормальной эксплуатации и в случае гашения реактора. В отдельных ситуациях в ходе анализа рассматривается, как будет происходить облучение в результате повреждения активной зоны. Такой анализ часто называют

анализом уровня 1+, хотя факторы учета варьируются в зависимости от страны.

Согласно современным стандартам безопасности обязательным является выполнение вероятностного анализа второго уровня и в качестве хорошей практики рекомендовано проведение вероятностного анализа, включающего элементы третьего уровня [7].

Таким образом, в настоящее время при проектировании атомной станции осуществление вероятностного анализа безопасности будущего ядерного объекта на уровне не ниже второго является обязательным, а для страны, пострадавшей в результате крупной радиационной аварии, повлекшей серьезные медицинские, социальные и экономические последствия, анализ третьего уровня может рассматриваться как необходимый.

Литература

1. Безопасность ядерных установок. Серия изданий по безопасности № 110 / МАГАТЭ. – Вена: Изд. МАГАТЭ, 1993. – 193 с.
2. Safety Analysis for Research Reactors / Safety reports series no. 55 IAEA. – Vienna: Pub. IAEA, 2008. – 150 p.
3. Глоссарий МАГАТЭ по вопросам безопасности / МАГАТЭ. – Вена: Изд. МАГАТЭ, 2007. – 303 с.
4. Annals of the ICRP Publication 60: 1990 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection / ICRP. – Oxford: Pergamon Press, 1991. – 96 p.
5. Нормы радиационной безопасности (НРБ-2000). Санитарные правила и нормативы. – Минск: Госстандарт, 2000. – 90 с.
6. Annals of the ICRP Publication 103: 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection / ICRP. – Oxford: Pergamon Press, 2007. – 332 p.
7. Review of probabilistic safety assessments by regulatory bodies / Safety reports series no. 25 IAEA. – Vienna, 2002. – 143 p.

Д. Г. Калишук, доцент; Н. П. Саевич, ст. преподаватель; Е. Н. Слабко, студент

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ХОРВАТА И ШУБЕРТА ПРИ РАСЧЕТАХ КОЛОНН ЧЕТКОЙ РЕКТИФИКАЦИИ АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ

The analysis of methods of graphic determination of number of the theoretical stages is conducted in the columns of clear distillation. It is shown that Horvath and Schubert's method is inapplicable without revision for the calculations of columns of clear distillation of azeotropes. Here the receptions at the use of which the indicated method can be applied for determination of number of theoretical stages in the columns of clear distillation of azeotropes are described. The examples of calculations are executed on the improved method.

Введение. Решения, принятые на стадии технического проектирования, в основном определяют технико-экономические показатели аппаратов и установок. В идеальном случае проектные решения должны обеспечивать минимальные приведенные затраты и себестоимость продукции при оптимальных удельных капитальных вложениях и текущих затратах.

В химических и смежных производствах для разделения жидких гомогенных смесей широко применяют ректификационные колонны. При использовании недостаточно достоверных методик технологических расчетов, ошибках проектировщиков данные аппараты могут вводиться в эксплуатацию как с заниженным, так и с завышенным числом ступеней взаимодействия фаз. Для достижения заданного качества разделения в первом случае колонны должны работать при сниженной производительности и увеличенных флегмовых числах. Во втором случае при заданной производительности обоснованное требуемым качеством разделения снижение флегмовых чисел может быть недопустимо из-за нарушения нормальной гидродинамической обстановки в колонне [1]. Работа при завышенных флегмовых числах влечет за собой увеличение удельного энергопотребления. Поэтому усовершенствование методик определения числа ступеней взаимодействия фаз в ректификационных колоннах является актуальной задачей.

Основная часть. В современной практике технологических расчетов ректификационных колонн при определении их высоты одним из наиболее востребованных является метод, разработанный Мак-Кебом и Тиле [1]. Сущность его заключается в графическом определении числа теоретических ступеней взаимодействия фаз (ТСВФ). На x - y -диаграмме строят рабочие линии и линию равновесия и в пределах изменения составов фаз от состава дистиллята до состава кубового остатка вписывают взаимосвязанные прямоугольные ступеньки. Число полученных ступенек соответствует числу ТСВФ.

В изложении последующего материала статьи используем обозначения, общепринятые при описании ректификации, а именно:

x и y – молярные доли низкокипящего компонента (НК) в жидкой и паровой фазах соответственно, кмоль/кмоль;

x_W , x_F и x_D – молярные доли НК в кубовом остатке, исходной смеси и дистилляте, кмоль/кмоль;

R – рабочее флегмовое число.

При расчетах колонн четкой ректификации (в них получают кубовый остаток с $x_W \rightarrow 0$ либо дистиллят с $x_D \rightarrow 1$, кмоль/кмоль) достаточно точное определение числа ТСВФ при использовании метода Мак-Кеба и Тиле затруднено. На x - y -диаграммах небольшого формата невозможно выполнить построения и подсчитать ступеньки в областях, прилегающих к значениям $x = 0$ и $x = 1$, кмоль/кмоль.

Э. Крелем [2] и другими авторами в таких случаях рекомендуется выполнять крупномасштабные x - y -диаграммы с длиной осей координат 2–3 м. Однако они трудоемки и неудобны в использовании.

Можно также найти решение задачи по определению ТСВФ в колоннах четкой ректификации путем фрагментирования x - y -диаграммы. В крупном масштабе при этом выполняют проблемный, нечитательный фрагмент построенной ранее мелкомасштабной диаграммы. При необходимости (нечитательности) участок выделенного фрагмента также может быть последовательно увеличен. Однако фрагментирование с последовательным увеличением масштаба осложняет восприятие информации и ее обработку. Кроме того, оно может вызвать дополнительные неточности из-за погрешностей построения.

Хорватом и Шубертом [3] для расчета числа ТСВФ в колоннах четкой ректификации был предложен следующий метод. Для каждой из частей колонны – исчерпывающей и укрепляющей – строят отдельно x - y -диаграммы с рабочей и равновесной линиями. Для построения диаграммы исчерпывающей части колонны используется система координат $\lg x - \lg y$, для укрепляющей – $\lg(1-x) - \lg(1-y)$. Для восприятия информации при традиционном положении рабочей и равновесной линий диаграмму укрепляющей части колонны поворачивают на 180° . Число ТСВФ, также как и при использовании метода Мак-Кеба и Тиле, определяют по

количеству прямоугольных ступенек, вписанных между рабочими линиями и линией равновесия. В результате проведенного нами анализа доказано, что метод Хорвата и Шуберта также применим для расчетов колонн четкой ректификации в случаях, когда равновесие разделяемой смеси не подчиняется закону Рауля и в логарифмических координатах линия равновесия не является прямой.

Для расчетов высоты колонн четкой ректификации азеотропных смесей метод Хорвата и Шуберта неприменим без доработки:

1) при разделении смесей с нижней точкой азеотропа и получении дистиллята состава $x_D \rightarrow x_a$ (см. пример x - y -диаграммы для смеси такого рода – «бензол – циклогексан» – на рис. 1), где x_a – молярная доля НК в азеотропной смеси, кмоль/кмоль;

2) при разделении смесей с верхней точкой азеотропа и получении кубового остатка состава $x_W \rightarrow x_a$ (см. пример x - y -диаграммы для смеси «вода – муравьиная кислота» на рис. 2).

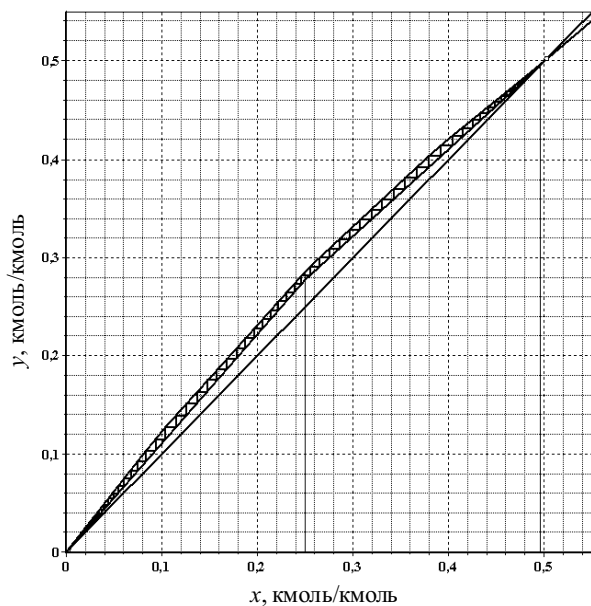


Рис. 1. Определение числа ТСВФ по методу Мак-Кеба и Тиле для колонны разделения смеси «бензол – циклогексан» ($x_a = 0,502$ кмоль/кмоль) при $x_W = 0,005$, $x_F = 0,250$ и $x_D = 0,495$ кмоль/кмоль

В указанных случаях нами предлагается использовать в расчетах величины фиктивных долей НК. При выполнении задачи, упомянутой выше в п. 1, фиктивные доли НК в жидкой и паровой фазах x' и y' соответственно вычисляются следующим образом:

$$x' = \frac{x}{x_a}; \quad (1)$$

$$y' = \frac{y}{x_a}. \quad (2)$$

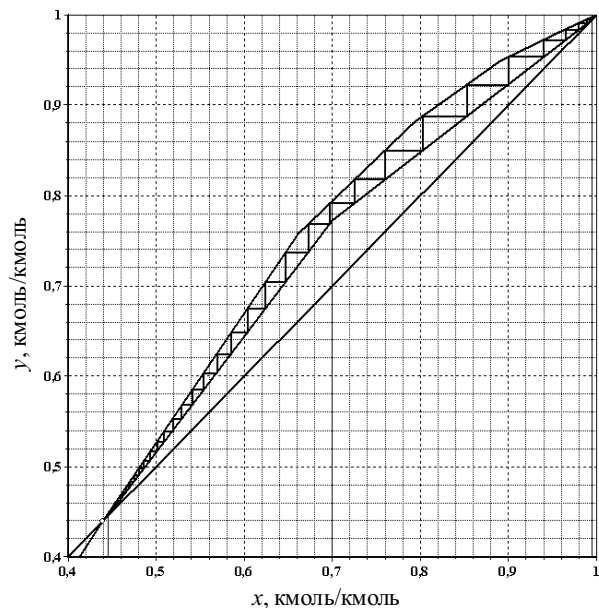


Рис. 2. Определение числа ТСВФ по методу Мак-Кеба и Тиле для колонны разделения смеси «вода – муравьиная кислота» ($x_a = 0,4395$ кмоль/кмоль) при $x_W = 0,445$, $x_F = 0,700$ и $x_D = 0,995$ кмоль/кмоль

Если выполняется задача, упомянутая в п. 2, то x' и y' рассчитывают по формулам

$$x' = \frac{x - x_a}{1 - x_a}; \quad (3)$$

$$y' = \frac{y - x_a}{1 - x_a}. \quad (4)$$

Порядок выполнения действий при определении числа ТСВФ по нашему методу следующий. Для разделяемой системы определяют условия равновесия в виде зависимости $y^* = f(x)$, где y^* – молярная доля НК в паровой фазе в условиях равновесия, кмоль/кмоль. Далее при заданных значениях x_W , x_F и x_D по известным методикам [1–2] рассчитывают R и получают уравнения рабочих линий исчерпывающей и укрепляющей частей колонны.

Построив в системе координат x – y равновесную и рабочие линии, выявляют участок, для которого определение числа ТСВФ проблематично и в пределах него для ряда значений состава жидкости и пара производят пересчет по формулам (1) и (2) или (3) и (4). В результате получают координаты точек для построения равновесной и рабочей линии укрепляющей (исчерпывающей) части колонны в модифицированном виде.

Уравнение укрепляющей части колонны при выполнении задачи по п. 1 приобретает вид

$$y' = \frac{R}{R+1} x' + \frac{x'_D}{R+1}, \quad (5)$$

где x'_D – фиктивная доля НК в дистилляте.

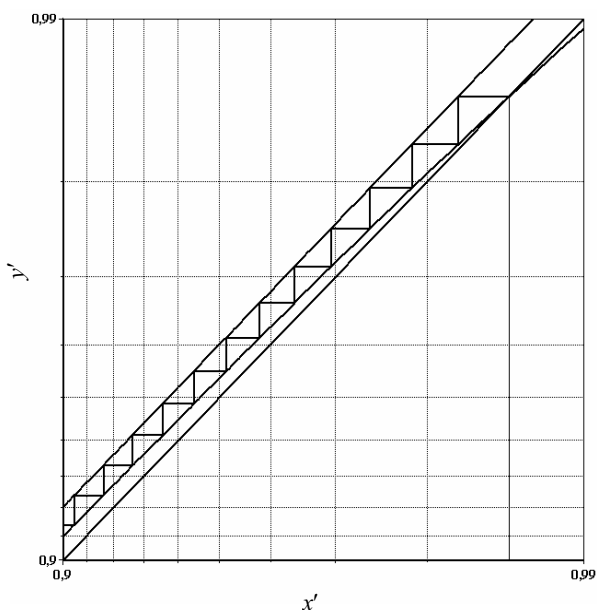


Рис. 3. Определение числа ТСВФ по разработанному авторами методу для укрепляющей части колонны (смесь и условия разделения по рис. 1)

При выполнении задачи по п. 2 уравнение исчерпывающей части колонны представляется:

$$y' = \frac{R+f}{R+1}x' + \frac{1-f}{R+1}x'_W, \quad (6)$$

где f – относительный молярный расход исходной смеси; x'_W – фиктивная доля НК в кубовом остатке.

Используя данные для построения модифицированной линии равновесия и расчетные точки, полученные с помощью уравнения (5) или (6), строят графические зависимости в системе координат $\lg(1-x') - \lg(1-y')$ или $\lg x' - \lg y'$. В дальнейшем число ТСВФ определяется таким же образом, как описано в работе [3], т. е. на требуемом участке диаграммы между линиями вписываются прямоугольные ступеньки.

Примеры графического определения числа ТСВФ по доработанному нами методу Хорвата и Шуберта представлены на рис. 3 и 4. Сопоставление их результатов с результатами расчетов по методу Мак-Кеба и Тиле показало незначительное, не более 3%, отклонение. Однако при использовании метода Мак-Кеба и Тиле диаграммы пришлось многократно фрагментировать и увеличивать в масштабе.

В процессе исследований авторами разработана компьютерная программа, позволяющая в автоматическом режиме производить необходимые расчеты и графические построения с использованием различных методов.

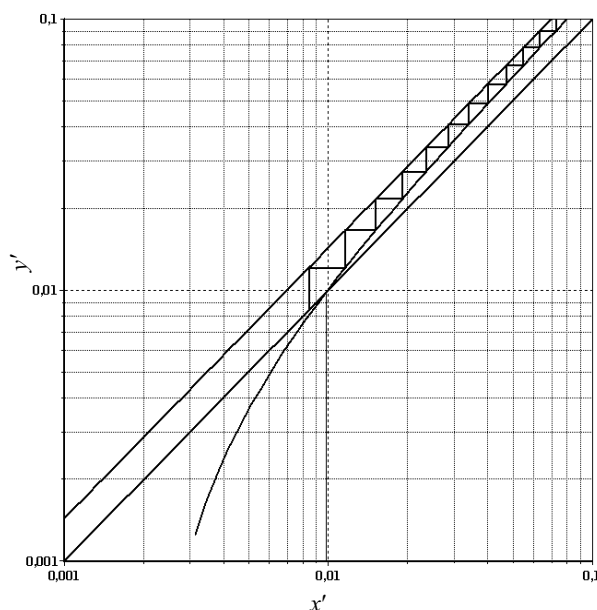


Рис. 4. Определение числа ТСВФ по разработанному авторами методу для исчерпывающей части колонны (смесь и условия разделения по рис. 2)

Заключение. Авторами установлено:

- применение метода Хорвата и Шуберта невозможно без доработки при расчетах колонн четкой ректификации азеотропных смесей;

- при определении числа ТСВФ в колоннах четкой ректификации азеотропных смесей, если $x_D \rightarrow x_a$ (смеси с нижней точкой азеотропа) и $x_W \rightarrow x_a$ (смеси с верхней точкой азеотропа) следует производить построения по методу Хорвата и Шуберта с использованием значений фиктивных долей НК в фазах и продуктах разделения;

- предложенная авторами доработка метода Хорвата и Шуберта применительно к четкой ректификации азеотропных смесей не снижает точность расчетов и уменьшает по сравнению с методом Мак-Кеба и Тиле трудоемкость графических построений.

Литература

1. Александров, И. А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. Методы расчета и основы конструирования / И. А. Александров. – М.; Л.: Химия, 1965. – 308 с.
2. Крель, Э. Руководство по лабораторной перегонке: пер. с нем. / Э. Крель; под ред. В. М. Олевского. – М.: Химия, 1980. – 520 с.
3. Horvath, J. P. Distillation Stages Graphically / J. P. Horvath, R. F. Schubert / Chem. Eng. – 1958. – № 10. – P. 129–132.

А. А. Андрижиевский, д-р техн. наук; Н. Ф. Капустин, канд. техн. наук;
Л. В. Новаш, науч. сотрудник

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВНЕДРЕНИЯ БИОГАЗОВЫХ КОМПЛЕКСОВ В УСЛОВИЯХ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

The technology of reception of biogas from waste of agricultural manufacture is considered. The capital equipment of biogas complexes is described and the basic parameters of job of biogas installations are given. It is shown, that use of biogas complexes for recycling cattle-breeding drains allows to receive not only electrical and thermal energy, but also high-quality fertilizers.

Введение. Рост стоимости традиционных энергоресурсов и необходимость решения экологических проблем, связанных с накоплением животноводческих стоков на территории Республики Беларусь, вызывают необходимость внедрения биогазовых технологий.

В настоящее время используется или разрабатывается около шестидесяти разновидностей технологий получения биогаза. Наиболее распространенный метод – анаэробное сбраживание в метантанках. Часть энергии, получаемой в результате утилизации биогаза, направляется на поддержание процесса (до 15–20% зимой). Бактерии перерабатывают биомассу в метан при температуре от 25 до 70°C.

Одной из разновидностей биогаза является свалочный газ, получаемый на свалках из муниципальных бытовых отходов.

Среди промышленно развитых стран ведущее место в производстве и использовании биогаза по относительным показателям принадлежит Дании – биогазу отводится до 18% в ее общем энергобалансе. По абсолютным показателям Германия занимает ведущее место по количеству средних и крупных установок для производства биогаза – 8000 тыс. ед. В Западной Европе не менее половины всех птицеферм отапливаются биогазом.

Фирма «Volvo» и «Scania» производят автобусы с двигателями, работающими на биогазе, которые активно используются в городах Швейцарии: Берн, Базель, Женева, Люцерн и Лозанна. По прогнозам Швейцарской Ассоциации Газовой Индустрии к 2010 г. 10% автотранспорта страны будет работать на биогазе [1].

Активное развитие биогазовых технологий и строительство установок для производства биогаза ведется и в странах СНГ (Казахстан, Украина, Россия).

В масштабах Республики Беларусь из навозных стоков животноводческих ферм, комплексов и куриного помета птицефабрик ежегодно можно получать по биогазовой технологии около 2,5 млрд. м³ биогаза и вырабатывать на его основе с использованием высокоэффективных когенерационных установок около 5 млн. МВт·ч электрической и 8,5 млн. Гкал тепловой энергии, что позволило бы ежегодно экономить около 2,9 млн. т у. т. [2].

Агрохимический потенциал таких стоков составляет 256 тыс. т/год по азоту, 43 тыс. т/год по фосфору и 287 тыс. т/год по калию, что составляет 63, 33 и 73% соответственно от годовой потребности в минеральных веществах.

Технология получения биогаза. Основные этапы получения биогаза представлены на рис. 1.

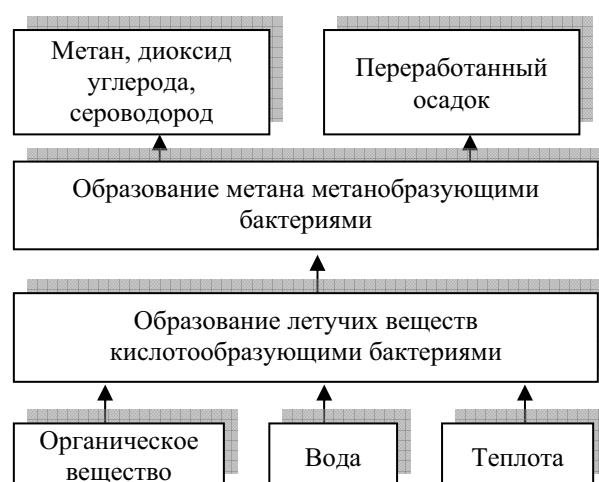


Рис. 1. Основные этапы получения биогаза

Биогаз, образующийся при метановом сбраживании, представляет собой смесь, состоящую из 50–80% метана, 20–50% углекислого газа, примерно 1% сероводорода, а также незначительного количества некоторых других газов (азота, кислорода, водорода, аммиака, закиси углерода и др.)

Биогазовая установка включает следующее основное оборудование:

- метантанк;
- систему загрузки и выгрузки;
- систему подогрева субстрата;
- систему перемешивания субстрата;
- газгольдер;
- систему очистки биогаза;
- устройства контроля и автоматики.

Метантанки условно делятся на следующие типы:

- малые (до 20 м³);
- фермерские (20–200 м³);
- средние (200–500 м³);
- большие (свыше 500 м³).

Основные формы метантанков представлены на рис. 2.

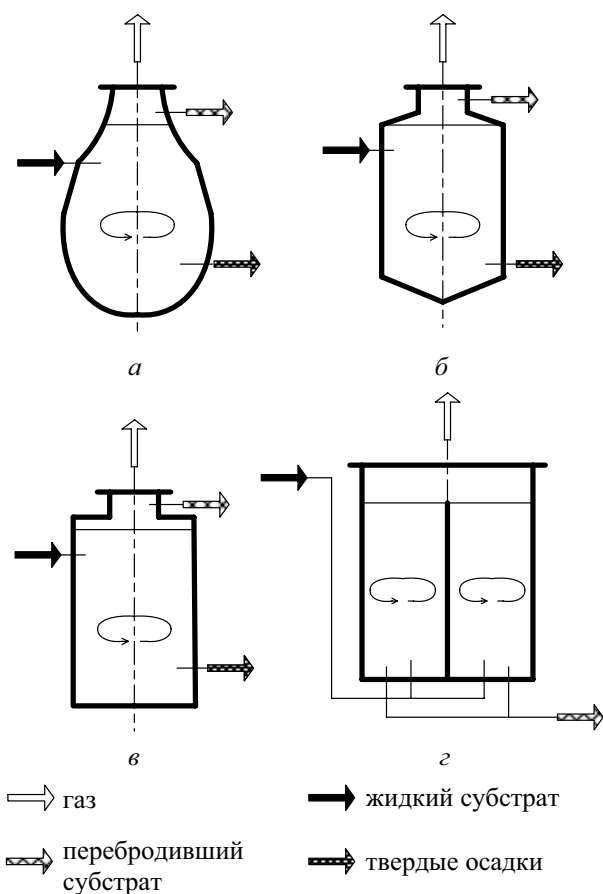


Рис. 2. Основные формы метантанков:
a – каплевидная; *б* – цилиндрическая с конусными верхней и нижней частями; *в* – цилиндрическая с плоскими верхней и нижней частями; *г* – цилиндрическая двухкамерная

Каплевидная форма метантанка (рис. 2, *a*) создает наиболее благоприятные условия для перемешивания жидкого субстрата, накопления газа, отвода осадков и разрушения образующейся корки.

Для цилиндрических метантанков с конусными верхней и нижней частями (рис. 2, *б*) характерны: небольшое пространство для накопления газа, ограниченный объем плавающей корки и хороший отвод шлама. Вместе с тем в них менее благоприятные условия для перемешивания жидкого субстрата.

Цилиндрические метантанки классической формы (рис. 2, *в*) относительно просты в изготовлении. Однако в таком резервуаре сложнее организовать достаточно хорошие условия для перемешивания субстрата, более высоки затраты на удаление осадка и разрушение плавающей корки.

Цилиндрический метантанк с двумя камерами (рис. 2, *г*) позволяет организовать получение биогаза с поочередным использованием камер резервуара. В перегородку, выполняемую из достаточно теплопроводного материала, можно встроить нагревательное устройство.

Основными параметрами работы биогазовых установок являются:

- температура;
- водородный показатель (рН);
- условия протекания процесса;
- влажность;
- время оборота метантанка;
- соотношение углерода и азота;
- частота перемешивания субстрата.

Температура работы биогазовой установки должна составлять:

- для мезофильного режима $(37\pm 5)^\circ\text{C}$;
- термофильного режима $(56\pm 5)^\circ\text{C}$.

Изменение температуры не должно превышать:

- для мезофильного режима $\pm 1^\circ\text{C}/\text{ч}$;
- термофильного режима $\pm 0,5^\circ\text{C}/\text{ч}$.

Водородный показатель (рН) должен равняться $7,5\pm 0,5$.

Условия протекания процесса выбираются на этапе проектирования:

- непрерывный режим;
- дискретный периодический;
- ступенчатый;
- двухфазный.

Влажность загружаемого субстрата должна составлять не менее 85% в зимнее и 92% в летнее время года.

Время оборота метантанка в зависимости от температуры сбраживания и состава сырья:

- для мезофильного режима – 10–20 сут;
- термофильного режима – 5–10 сут.

Наибольший выход биогаза происходит при соотношении углерода и азота $\text{C} : \text{N} = 10 : 20$.

Перемешивания субстрата необходимо производить через 4–6 ч.

На рис. 3 приведена принципиальная схема установки для получения биогаза.

С января 2008 г. в Республике Беларусь в режиме пробной эксплуатации начали работу две биогазовые установки (БГУ): в РУСП «Селекционно-гибридный центр “Западный”» Брестского района мощностью 520 кВт и в РУП «Племптицезавод “Белорусский”» Минского района мощностью 340 кВт (рис. 4, табл. 1, 2).

Первые три месяца 2008 г. на установках проводились пусконаладочные работы в режиме заполнения ферментеров субстратом и его нагрева. С апреля 2008 г. после заполнения ферментеров субстратом установки начали выводить на рабочий мезофильный режим путем постепенного доведения температуры сбраживаемого субстрата до $38\text{--}49^\circ\text{C}$. При этом температура подогревающего субстрата теплоносителя характеризовалась значениями: на входе $42\text{--}44^\circ\text{C}$, на выходе $38\text{--}40^\circ\text{C}$. Ежедневная подача субстрата в БГУ РУП «Племптицезавод “Белорусский”» составляла около 12 м^3 навоза КРС влажностью 93% и 36 м^3 куриного помета влажностью 77%. Суточная выработка биогаза колебалась от 3,5 до 4,0 тыс. м^3 , а электроэнергия от 7 до 8 тыс. кВт·ч.

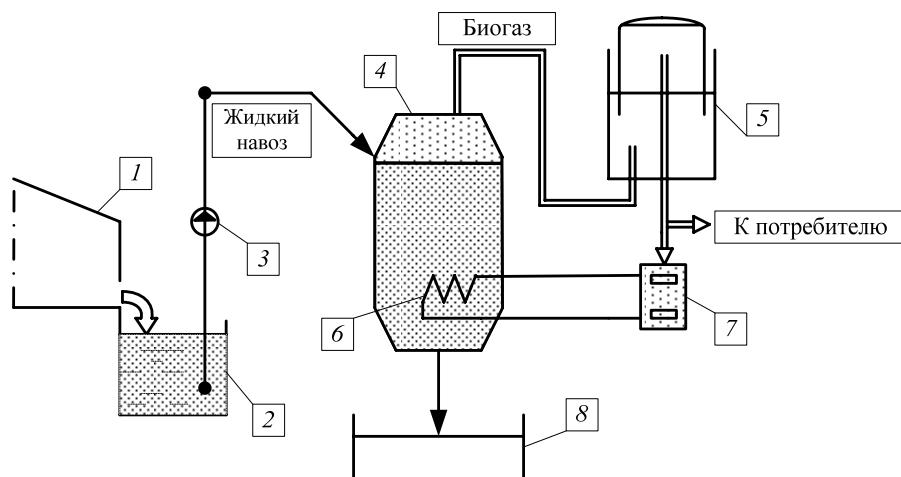


Рис. 3. Принципиальная схема установки по производству биогаза:
 1 – ферма; 2 – навозоприемник; 3 – насос; 4 – метантанк; 5 – газгольдер;
 6 – теплообменник; 7 – котел; 8 – хранилище удобрения



Рис. 4. Биогазовый энергетический комплекс
 РУП «Племптицезавод «Белорусский»» в г. п. Заславль

Таблица 1

**Параметры работы биогазового энергетического комплекса
 РУП «Племптицезавод «Белорусский»» в г. п. Заславль мощностью 340 кВт**

Параметры работы	Значение	
	в сутки	за год
Исходное сырье, т		
– жидкий навоз КРС	6,6	
– куриный помет	38,4	
– прочие органические отходы	0,3	
Доза загрузки субстрата в ферментер, т	45,3	
Планируемая выработка		
– биогаза, м ³	3 360	1 226 400
– электроэнергии, кВт·ч	8 160	2 978 400
– тепловой энергии, Гкал	8,9	3 240
Потребление на собственные нужды		
– электроэнергии, кВт·ч (% годовой выработки)	495	180 660 (6)
– тепловой энергии, Гкал (% годовой выработки)	1,74	634 (19)

Примечание. Объем биореакторов – 1500 м³, установленная электрическая мощность – 340 кВт, капитальные затраты, включающие стоимость оборудования, строительно-монтажных и пуско-наладочных работ – 6856,6 млн. руб.

Годовой экономический эффект от внедрения биогазовых комплексов (БГК)

Показатель	РУП «Племптицезавод “Белорусский”» (Минский район)	РУП «СГЦ “Западный”» (Брестский район)
Мощность БГУ, кВт	340	520
Выработка биогаза, млн. м ³ /год	1,2	1,7
Экономия топлива, тыс. т у. т.	1,44	1,81
Доход от выработки, млн. руб., – от снижения выбросов CO ₂	190	263
– энергии	938	1 170
– удобрений	891	1 729
Издержки, млн. руб.	685	662
Прибыль млн. руб.	1 334	2 500
Стоимость БГК, млн. руб.	6 856	6 625
Срок окупаемости, лет	5,1	2,7

Заключение. Вклад биомассы в мировой энергетический баланс составляет около 12%. Энергия, запасенная биомассой, может быть преобразована в технически удобные виды топлива. Одним из видов биомассы являются навозные стоки, получаемые при содержании различных видов животных. Наиболее распространенными в настоящее время способами переработки жидкого навоза являются анаэробная и аэробная обработки.

Для условий стран с умеренным климатом перспективным, экологически безопасным и энергетически выгодным направлением утилизации органических отходов является анаэробная переработка, позволяющая производить электро- и тепловую энергию, а также очистку отходов без привлечения внешних источников энергии.

Использование в качестве топлива газа, полученного по биогазовым технологиям, позволяет не только экономить невозобновляемые виды органического топлива, но и получать экологически чистые удобрения и значительно улучшить экологическую обстановку.

В условиях Республики Беларусь ежегодный потенциал получаемого биогаза может достигнуть 2,5 млрд. м³, что позволило бы выработать около 5 млн. кВт·ч электрической и 8,5 млн. Гкал тепловой энергии. При этом замещение азотных, фосфорных и калийных удобрений могло бы составить соответственно 63, 33 и 73% годового потребления.

Литература

1. Конструкция биогазовой установки [Электронный ресурс]. – 2009. – Режим доступа: <http://biotehnologii.narod.ru>. – Дата доступа: 14.01.2009.
2. Самосюк, В. Г. Биогазовые технологии на службу сельскохозяйственному производству / В. Г. Самосюк, Н. Ф. Капустин // Белорусское сельское хозяйство. – 2008. – № 5. – С. 87–89.
3. Баадер, В. Биогаз: теория и практика / В. Баадер, В. Е. Доне, М. Бренидерфер. – М.: Колос, 1982. – 148 с.

Д. Н. Боровский, магистрант; П. Е. Вайтехович, доцент; Д. В. Семененко, ассистент

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ МЕЛЮЩИХ ТЕЛ НА РОТОРЕ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ МЕЛЬНИЦЫ

In article reception problems of disperse powders, in particular nanomaterials are considered. The most perspective methods and the equipment for their reception are revealed. The basic designs of vertical centrifugal mills and influences occurring in them on a processed material are described. The design procedure of movement of grinding bodies on a rotor for the further definition of its geometrical sizes is presented, basic of which diameter and rotor height is. According to the made model the trajectory of movement of a grinding body on the flat bottom is deduced, and also the height of its lifting depending on size of angular speed and the geometrical sizes of a rotor is defined.

Введение. В химической промышленности и производстве строительных материалов в некоторых технологических процессах от 50 до 70% энергозатрат приходится на помол различных компонентов. Широко распространенные на данный момент шаровые мельницы характеризуются высокой материало- и энергоемкостью, а получаемый в них конечный продукт имеет зерновой состав разной дисперсности, что отрицательно сказывается на качестве конечного продукта [1, 2]. В связи с тенденцией увеличения цены на энергоресурсы перспективным является направление снижения себестоимости продукта за счет уменьшения энергоемкости процесса измельчения. Этого можно добиться применением принципиально новых измельчителей, например центробежно-шаровых мельниц [2–4].

В последнее время одной из актуальных проблем является получение порошков с высокой степенью дисперсности, так называемых нанопорошков [5–7]. Такие порошки позволят создать новые композиционные материалы с уникальными характеристиками, которые будут применяться в различных отраслях науки. Но для производства этих порошков необходимо соответствующее оборудование, которое позволило бы измельчить материала до таких сверхмалых размеров (10^{-9} м).

Оборудование, существующее в настоящее время, не позволяет получать такие порошки. Поэтому его надо либо совершенствовать, либо разрабатывать новый тип машин. Изготовить материал таких размеров (10^{-9} м) можно либо комбинируя истирание с ударом и раздавливанием [8, 9], либо используя другие физические явления, например ультразвук, кавитацию [10] и др.

В настоящее время для производства нанопорошков нет оборудования, работающего в производственных масштабах. Делаются отдельные попытки получить порошок в лабораторных условиях, но максимальный размер частиц не выходит за рамки 5–10 нм [11].

Наиболее перспективными установками для получения нанопорошков могут являться планетарные, центробежно-шаровые, роторно-центробежные, бисерные и дисковые мельни-

цы [8, 11–13]. При этом надо учесть, что затраты на получение дисперсных порошков растут с увеличением дисперсности.

Вертикальные центробежные мельницы из перечисленных выше измельчителей более просты в конструктивном исполнении, работают по непрерывному циклу в отличие от планетарных мельниц.

В зависимости от конструктивных особенностей в вертикальных центробежных мельницах происходят различные виды воздействия на обрабатываемый материал. Одни из них полностью загружены мелющими шарами, и помол происходит за счет раздавливания под действием центробежных сил и трения между материалом и мелющими телами [14]. В других осуществляется многократная циркуляция материала внутри корпуса в результате установки внутреннего конуса, ребер и других элементов. Помимо трения в них присутствует также и ударное воздействие. Третьи [15] имеют подвижный ротор, в отдельные секции которого установлены цилиндрические или сферические мелющие тела. В таких мельницах измельчение происходит как посредством раздавливания, так и посредством истирания.

В последнее время на рынке начали появляться немецкие лабораторные установки центробежно-шарового типа, которые позволяют добиться высокого качества измельчения мягких, средних по твердости, твердых и хрупких материалов. Причем, несмотря на значительное количество предложенных конструкций, в теоретическом отношении эти мельницы все еще остаются плохо изученными. Отсутствие цельной математической модели движения материала и мелющих тел внутри мельницы не позволяет осуществлять разработку крупных промышленных установок.

Основная часть. Ротор центробежно-шаровой мельницы состоит из плоского днища, конуса и цилиндрической обечайки. В связи с этим необходимо проанализировать движение мелющего тела на отдельных участках: плоский диск, конус и цилиндр.

Движение мелющего сферического тела происходит по конической поверхности. Перемещения

тела по плоскому дну и вертикальной стенке являются частными случаями движения по конусу.

Расчет параметров мельницы базируется на основных положениях теоретической механики и высшей математики. Данная задача является трехмерной, и для решения обычно используют декартову систему координат [16], но, так как мельница имеет ось вращения, можно применить цилиндрическую систему координат. Причем названная система координат эффективней при математическом исследовании, а также при расчете геометрических размеров ротора мельницы, так как позволяет определить координаты тела r и φ , характеризующие текущий радиус и угол поворота ротора.

Задача решается на ЭВМ с применением математического пакета, например, Mathcad или Matlab. Причем система координат – подвижная и вращается с угловой скоростью, равной угловой скорости конуса, а движение мелющего тела рассматривается относительно вращающейся конической поверхности.

Уравнения относительного движения в проекциях на оси координат для произвольной точки согласно рис. 1 имеют вид

$$\begin{cases} m(r\ddot{\varphi} + 2\dot{r}\dot{\varphi}) = F_{\varphi a} + F_{\varphi e} + F_{\varphi k}, \\ m(\ddot{r} - r(\dot{\varphi})^2) = F_{ra} + F_{re} + F_{rk}, \\ m\ddot{z} = F_{za}, \end{cases} \quad (1)$$

где m – масса мелющего тела, кг; $\vartheta_r = \frac{dr}{dt} = \dot{r}$,

$$\vartheta_\varphi = r \frac{d\varphi}{dt} = r\dot{\varphi}, \quad \vartheta_z = \frac{dz}{dt} = \dot{z}, \quad \ddot{r} = \frac{d^2r}{dt^2}, \quad \ddot{\varphi} = \frac{d^2\varphi}{dt^2},$$

$\ddot{z} = \frac{d^2z}{dt^2}$ – скорости и ускорения тела соответ-

ственно по осям r, φ, z ; F_a – активная сила (сила тяжести и трения), Н; F_e – переносная сила инерции, Н; F_k – кориолисова сила инерции, Н.

Проекции сил на оси:

$$\begin{aligned} F_r &= F_e - F_k \sin \gamma - F_{Tr}, \\ F_\varphi &= F_k \cos \gamma - F_{T\varphi}, \\ F_z &= -G - F_{Tz}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $F_{Tr}, F_{T\varphi}, F_{Tz}$ – сила трения соответственно по осям r, φ, z ; N ; G – сила тяжести, Н.

Переносная сила инерции в данном случае равна:

$$F_e = m\omega^2 r, \quad (3)$$

где ω – угловая скорость вращения мельницы, рад/с; r – текущий радиус тела, м.

Кориолисова сила инерции определяется следующим образом:

$$F_k = 2m\omega \sqrt{\vartheta_r^2 + \vartheta_\varphi^2}. \quad (4)$$

Сила трения, препятствующая движению, направлена в противоположную сторону от вектора полной относительной скорости $\bar{\vartheta}$. Согласно расчетной схеме, приведенной на рис. 1, проекции силы трения на оси координат в этом случае можно рассчитать по формулам:

$$\begin{aligned} F_{Tr} &= fN \sin \beta, \\ F_{T\varphi} &= fN \cos \alpha \cos \beta, \\ F_{Tz} &= fN \sin \alpha \cos \beta, \end{aligned} \quad (5)$$

где f – коэффициент трения мелющего тела; N – нормальная реакция, Н; α – угол наклона образующей конуса, град; β – угол между векторами $\bar{\vartheta}$ и $\bar{\vartheta}_{rz}$, град.

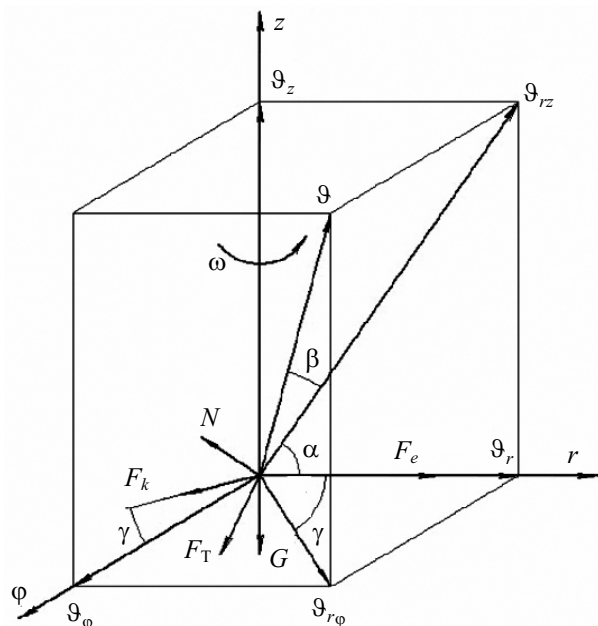


Рис. 1. Расчетная схема для движения мелющего тела по ротору

Поскольку реакция N направлена по общей нормали к поверхности и приложена в точке касания, то для нашего случая

$$N = N_{rz} = N_r \sin \alpha + N_z \cos \alpha. \quad (6)$$

Проекции нормальной реакции на оси координат, определяемые методами статики, равны:

$$N_r = F_e \cos \varphi - F_k \sin \gamma; \quad N_z = G. \quad (7)$$

Подставляя в уравнение (6) зависимости (3), (4) и (7), получаем формулу для определения нормальной реакции:

$$\begin{aligned} N &= (m\omega^2 r - 2m\omega \sin \gamma \sqrt{\vartheta_r^2 + \vartheta_\varphi^2}) \times \\ &\times \sin \alpha + mg \cos \alpha, \end{aligned} \quad (8)$$

где g – ускорение свободного падения, м/с².

Тригонометрические функции углов β и γ в уравнениях (2), (5) и (8) определяются через проекции относительной скорости. Подставив

полученные выражения для сил и функций углов в уравнение (1) и проведя ряд преобразований, мы получили окончательные уравнения движения мелющего тела по конической поверхности в виде

$$\begin{cases} r\ddot{\phi} + 2\dot{r}\dot{\phi} = 2\omega\dot{r} - f((\omega^2 r - 2\omega r\dot{\phi}) \sin \alpha + \\ + g \cos \alpha) \frac{r\dot{\phi}}{\sqrt{(r\dot{\phi})^2 + (\dot{r})^2 + (\dot{z})^2}}, \\ \ddot{r} - r(\dot{\phi})^2 = \omega^2 r - 2\omega r\dot{\phi} - f((\omega^2 r - 2\omega r\dot{\phi}) \times \\ \times \sin \alpha + g \cos \alpha) \frac{\sqrt{(\dot{r})^2 + (\dot{z})^2} \cos \alpha}{\sqrt{(r\dot{\phi})^2 + (\dot{r})^2 + (\dot{z})^2}}, \\ \ddot{z} = -g - f((\omega^2 r - 2\omega r\dot{\phi}) \sin \alpha + \\ + g \cos \alpha) \frac{\sqrt{(\dot{r})^2 + (\dot{z})^2}}{\sqrt{(r\dot{\phi})^2 + (\dot{r})^2 + (\dot{z})^2}} \sin \alpha, \end{cases} \quad (9)$$

где r, ϕ, z – координаты тела, м.

Полученная система уравнений (9) была использована для расчета движения по ротору центробежно-шаровой мельницы. Из общих уравнений движения (9) можно получить уравнения для частных случаев.

Для движения по плоскому вращающемуся диску (днищу), подставив в систему уравнений (9) значение $\alpha = 0^\circ$, сделав соответствующие преобразования, получили следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} r\ddot{\phi} + 2\dot{r}\dot{\phi} = 2\omega\dot{r} - f \frac{gr\dot{\phi}}{\sqrt{(r\dot{\phi})^2 + (\dot{r})^2}}, \\ \ddot{r} - r(\dot{\phi})^2 = \omega^2 r - 2\omega r\dot{\phi} - f \frac{gr}{\sqrt{(r\dot{\phi})^2 + (\dot{r})^2}}. \end{cases} \quad (10)$$

С использованием аналогичного подхода проведен расчет основных характеристик движения по вертикальной стенке ротора мельницы. В этом случае, учитывая значение $\alpha = 90^\circ$, система имеет вид

$$\begin{cases} r\ddot{\phi} = -f(\omega^2 r - 2\omega r\dot{\phi}) \frac{r\dot{\phi}}{\sqrt{(r\dot{\phi})^2 + (\dot{z})^2}}, \\ \ddot{z} = -g - f(\omega^2 r - 2\omega r\dot{\phi}) \frac{\dot{z}}{\sqrt{(r\dot{\phi})^2 + (\dot{z})^2}}. \end{cases} \quad (11)$$

Исходя из величины центробежных сил, необходимых для подъема мелющего тела, трудности балансировки ротора, а также учитывая размеры промышленных установок, радиус ротора мельницы принимался от 0,3 до 0,6 м (для установок лабораторного типа – от 0,05 до 0,20 м), угол наклона конической поверхности ротора – 45° . Расчеты проводились с использованием математического пакета Mathcad при различных угловых скоростях мельницы $\omega = 0-250$ рад/с для мелющего тела с коэффициентом трения качения $f = 0,0001$.

Применялся последовательный позонный принцип расчета, когда параметры, полученные в предыдущей зоне, являлись начальными для последующей.

Исследуя полученную математическую модель, была выведена траектория движения мелющего тела по плоскому днищу в виде спирали Архимеда (рис. 2), причем угол закрутки спирали зависит от частоты вращения ротора, а количество оборотов (витков) спирали вокруг оси – от частоты вращения и радиуса ротора.

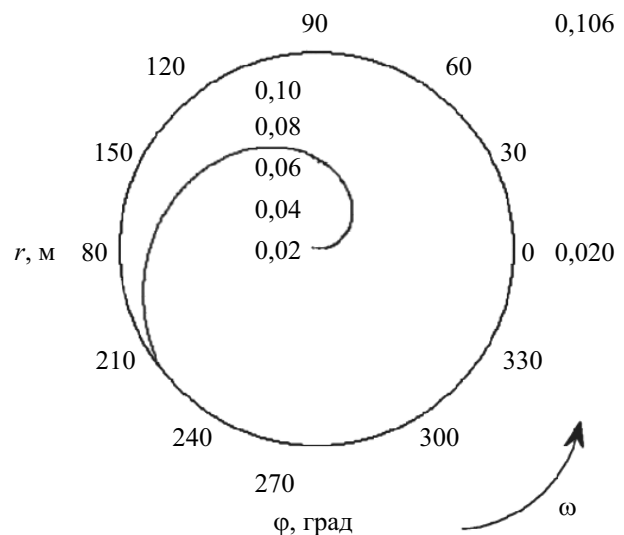


Рис. 2. Траектория движения мелющего тела по плоскому днищу при $\omega = 250$ рад/с (≈ 2390 об/мин) и радиусе ротора $r = 0,106$ м

Для расчета движения мелющего тела по конической поверхности в соответствии с системой уравнений (9) при той же угловой скорости мельницы за начальные условия принимались значения координат и скоростей, полученные в предыдущем решении.

Основной целью расчета являлось определение высоты подъема мелющего тела в зависимости от величины угловой скорости и геометрических размеров ротора (рис. 3, 4).

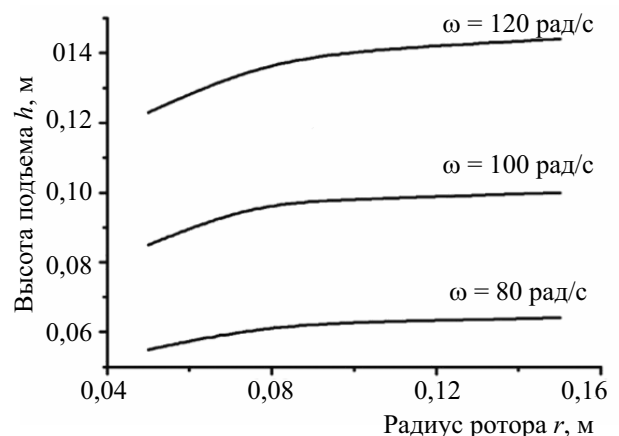


Рис. 3. Зависимость высоты подъема тела от радиуса ротора при разных угловых скоростях

Анализируя графики, представленные на рис. 3, 4, можно сделать вывод, что высота подъема растет при увеличении как радиуса ротора, так и частоты его вращения, а соответственно, и радиальной скорости движения мелющего тела, связывающей два названных выше параметра мельницы.

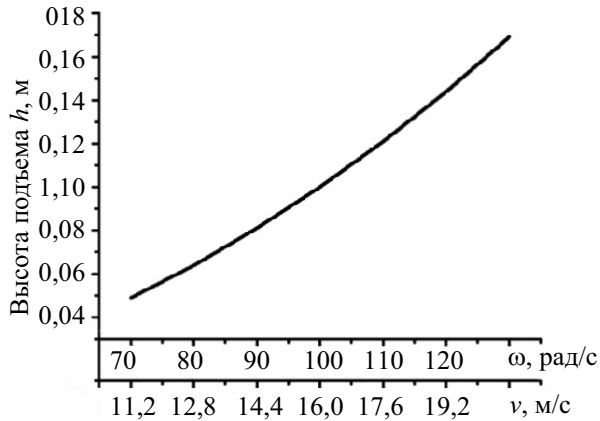


Рис. 4. Зависимость высоты подъема тела от частоты вращения ротора и радиальной скорости движения мелющего тела при радиусе ротора $r = 0,16$ м

Следовательно, влиять на высоту подъема можно изменением переносной скорости ротора. Но необходимо учесть, что при этом растут центробежные силы, мощность привода, ударные нагрузки на подшипники, возникают трудности балансировки ротора и т. д.

Заключение. Предложенная методика расчета, базирующаяся на решении системы дифференциальных уравнений, дает возможность провести комплексный анализ движения мелющих тел по поверхности сложной конфигурации, найти их высоту подъема по стенкам ротора в зависимости от его угловой скорости и конструктивных параметров. Это позволит определить размеры ротора, обеспечивающие максимально эффективное измельчение.

При анализе математической модели были выявлены следующие закономерности:

а) минимальная скорость перемещения мелющего тела в радиальном направлении для обеспечения своего подъема по вертикальной стенке ротора составляет 10 м/с;

б) величина переносной скорости ротора должна быть такой, чтобы обеспечить максимальный подъем мелющего тела. Причем увеличение частоты вращения вызывает больший рост высоты подъема тела, но в тоже время увеличиваются центробежные силы и необходима точная балансировка мельницы. Увеличение радиуса днища дает примерно такую же высоту подъема, но возрастают одновременно пусковой момент, необходимый для запуска мельницы, и мощность двигателя.

Литература

1. Бауман, В. А. Механическое оборудование предприятий строительных материалов, изделий и конструкций / В. А. Бауман. — М.: Машиностроение, 1981. — 324 с.
2. Сиденко, П. М. Измельчение в химической промышленности / П. М. Сиденко. — 2-е изд. — М.: Химия, 1977. — 368 с.
3. Hofmann, P. *Feinvermahlung wirtschaftlich und technisch optimieren* / P. Hofmann // *Welt Farben*. — 1998. — № 4. — S. 12–14.
4. Stehr, N. *Grobruhrwerkskugelmuhlen fur die Mineralstoffmahlung* / N. Stehr // *Chem. Ing. Techn.* — 1998. — Jhrg. 70, № 8. — S. 937.
5. Мелихов, И. В. Физико-химическая эволюция твердого вещества / И. В. Мелихов. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. — 309 с.
6. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. — 416 с.
7. Мальцев, П. П. Нанотехнологии, наноматериалы, наносистемная техника — 2008 / П. П. Мальцев. — М.: Техносфера, 2008. — 438 с.
8. Mende, S. *Mechanische Erzeugung und Stabilisierung von Nanopartikeln in Ruhrwerkskugelmuhlen* / S. Mende, J. Schwedes // *Chem. Ing. Techn.* — 2003. — Jhrg. 75, № 8. — S. 1127.
9. *Beadmills save on labour* // *Polym. Paint Colour Z.* — 2004. — Vol. 194, № 4477. — P. 26–28.
10. Балоба, М. К. Работает пустота / М. К. Балоба. — Кишинев: Штиинца, 1985. — 64 с.
11. *A bead mill for making nanodispersions* // *Chem. Eng (USA)*. — 2005. — Vol. 112, № 10. — P. 17–18.
12. *This bead mill grings materials into nano-sized particles* // *Chem. Eng (USA)*. — 2003. — Vol. 110, № 8. — P. 24.
13. *Zentrifugalnassmahltechnik bis in den Nanobereich mit Pestle-Mill* // *Keram. Z.* — 2004. — Jhrg. 56, № 5. — S. 320.
14. Центробежная мельница: пат. 1123723 СССР, МПК7 С 15/08 / В. И. Козлов, Ф. Р. Кребель, В. Ф. Редькин, Н. М. Рубцов, С. А. Козырев; заявитель Краснояр. политехн. ин-т. — № 3575056/29-33; заявл. 07.04.83; опубл. 15.11.84 // Бюл. / ВНИИПИ Гос. комитет СССР по делам изобретений и открытий. — 1984. — № 42. — С. 41.
15. Центробежная мельница: пат. 2014892 Рос. Федерация, МПК7 С 15/08 / В. Н. Калашников, М. А. Саламатов, В. А. Бобров; заявитель Урал. горный ин-т им. В. В. Вахрушева. — № 4945390/33; заявл. 17.07.91; опубл. 30.06.94 // Бюл. / Комитет Рос. Федерации по патентам и товарным знакам. — 1994. — № 12. — С. 26.
16. Вайтехович, П. Е. Определение важнейших параметров центробежно-шаровых мельниц / П. Е. Вайтехович, В. С. Францкевич, Г. М. Хвесько // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. — 2007. — № 10. — С. 3–5.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО КОНТАКТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РЕБРИСТЫХ ТРУБ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АППАРАТОВ ВОЗДУШНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

In this paper influence of thermal contact resistance of bimetallic ribbed pipes on efficiency of devices of air cooling is investigated. It is received, that availability of contact resistance reduces a thermal stream of the device. For the considered working environments ethylene glycol, water, oil in case of admissible levels of contact resistance up to $0,0025 \text{ m}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{W}$ the thermal stream can reduce up to 5% that needs compensation at the expense of additional expenditure of energy for pumping of air approximately on 20%. At essential increase of TCR up to $0,005 \text{ m}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{W}$ the thermal stream of the device can decrease to two times, and expenses of energy for its maintenance at a constant level increase up to 60%.

Введение. Биметаллические ребристые трубы (БРТ) широко применяются в аппаратах воздушного охлаждения (АВО), предназначенных для охлаждения жидких и парообразных сред в энергетике, в технологических процессах нефтеперерабатывающей, нефтехимической и других отраслей промышленности [1–5]. Особенность БРТ заключается в наличии зоны контакта между несущей трубой и ребрами. Были проведены исследования одиночных БРТ, в которых рассматривалось влияние термического контактного сопротивления (ТКС) на тепловые характеристики труб [3–4]. Однако не выявлено влияние этого фактора на работу аппарата в целом, связанное с изменением теплового потока и затратами энергии на прокачку воздуха. В данной работе рассматривается влияние ТКС на работу АВО с теплоносителями этиленгликоль, вода и дизельное масло.

Конструктивные особенности БРТ. В АВО в основном применяются три конструктивных типа биметаллических труб (рис. 1):

- с накатными алюминиевыми ребрами (рис. 1, а) и коэффициентом оребрения ϕ до 14,6;
- навитыми KLM-ребрами (рис. 1, б) и ϕ до 22,2;
- навитыми L-ребрами (рис. 1, в) и ϕ до 22,2.

В основании L-образного ребра предусмотрена горизонтальная полка, которая увеличивает поверхность соприкосновения между трубой и ребром и обеспечивает эффективный и длительный процесс теплообмена. Технология создания KLM-оребрения предусматривает закатывание горизонтальной полки сформированного L-ребра в продольные насечки на наружной поверхности несущей трубы, что способствует более плотному прилеганию ребра к несущей трубе.

Для ребер с KLM-оребрением характерно более плотное прилегание ребра к несущей трубе по сравнению с L-ребрами. Технологический процесс обеспечивает достаточно надежный контакт ребра с несущей трубой. Но идеальный контакт в БРТ любого типа не достигается.

Для БРТ характерно возникновение ТКС вследствие появления воздушного зазора в зоне

контактирования ребристой алюминиевой поверхности с несущей трубой. В общем случае ТКС зависит от следующих факторов [6]:

- чистоты обработки контактирующих твердых поверхностей;
- материалов, из которых изготовлены поверхности;
- давления воздействия поверхностей друг на друга;
- вещества, заполняющего межконтактные пустоты;
- температуры в зоне контакта.

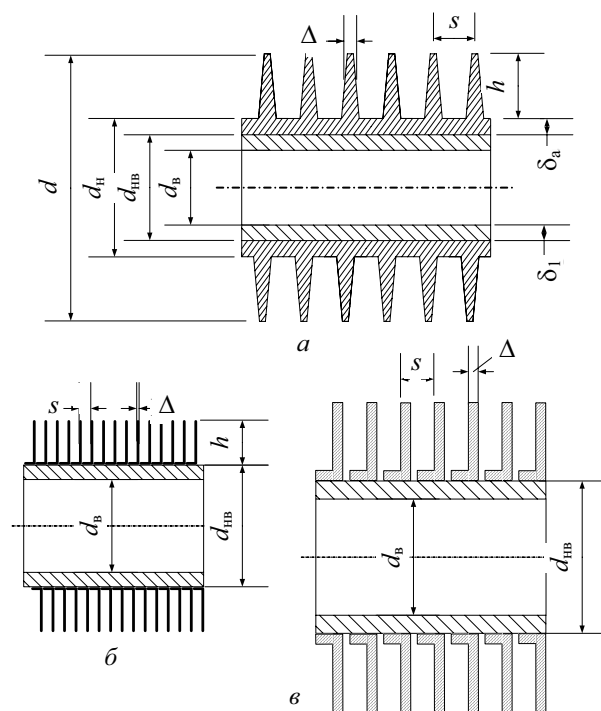


Рис. 1. БРТ, применяемые в АВО:
а – накатные ребра; б – навитые KLM-ребра;
в – L-ребра

Зоны с пустотами чередуются с локальными пятнами механического контакта. Теплоперенос осуществляется через такую поверхность двумя путями (рис. 2): 1) с высокой интенсивностью – теплопроводность в местах соприкосновения твердых поверхностей и 2) низкой –

через наполненные воздухом микропустоты. Из-за этого возникает скачек температуры.

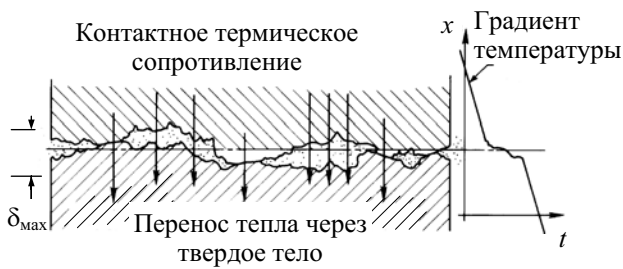


Рис. 2. Структура поверхности и изменение температуры в зоне контакта

Теплогидравлический расчет воздухоохладителей. Разработка, изготовление и испытание опытных образцов АВО требуют больших затрат, поэтому предварительные исследования и выбор конструкции целесообразно проводить с помощью математического моделирования.

Тепловой расчет АВО любой конструкции включает уравнения теплопередачи, теплового баланса для охлаждающего воздуха и охлаждаемой среды:

$$Q = kc\bar{t}F, \quad (1)$$

$$Q = G_v c_{pv} (t''_v - t'_v), \quad (2)$$

$$Q = G_o c_{po} (t'_o - t''_o), \quad (3)$$

где Q – тепловой поток, Вт; k – коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·°С); $\Delta\bar{t}$ – среднелогарифмический температурный напор, °С; F – поверхность теплообмена, м²; G – массовый расход, кг/с; c_p – теплоемкость, Дж/(кг·°С); t' и t'' – температура теплоносителей соответственно на входе и выходе, °С. Индексы: в – воздух; о – охлаждаемая среда.

Среднелогарифмический температурный напор

$$\Delta\bar{t} = \frac{\Delta t_6 - \Delta t_m}{\ln(\Delta t_6 - \Delta t_m)}, \quad (4)$$

где Δt_6 и Δt_m – соответственно большая и меньшая разности конечных температур теплообменника, °С.

Коэффициент теплопередачи АВО с БРТ

$$k = (R)^{-1} = \left(\frac{1}{\alpha_0} + \frac{d_{нв}}{2\lambda_b} \ln \frac{d_{нв}}{d_b} + R_k \frac{d_{нв}}{d_b} + \frac{d_h}{2\lambda} \ln \frac{d_h}{d_b} + R_f \frac{d_h}{d_b} + \frac{d_h}{d_b} \frac{1}{\alpha_{пр}} \right)^{-1}, \quad (5)$$

где R – термическое сопротивление теплопередаче, м²·°С/Вт; α_0 – коэффициент теплоотдачи со стороны теплоносителя, Вт/(м²·°С); $d_{нв}$ – наружный диаметр несущей трубы, мм; λ_b – теп-

лопроводность внутренней трубы, Вт/(м·°С); d_b – внутренний диаметр трубы, мм; R_k – ТКС, м²·°С/Вт; d_h – наружный диаметр трубы, мм; λ – теплопроводность наружной трубы, несущей ребра, Вт/(м·°С); R_f – термическое сопротивление загрязнения, м²·°С/Вт; $\alpha_{пр}$ – приведенный коэффициент теплоотдачи со стороны воздуха, отнесенный к полной поверхности теплообмена, Вт/(м²·°С).

Приведенный коэффициент теплоотдачи

$$\alpha_{пр} = \alpha(1 - \psi(1 - E))\phi, \quad (6)$$

где α – коэффициент теплоотдачи со стороны воздуха, Вт/(м²·°С); ψ – отношение поверхности ребер ко всей оребренной поверхности; E – тепловая эффективность ребра; ϕ – коэффициент оребрения.

В формуле (6) в общем случае α является конвективным коэффициентом теплоотдачи. Если α относят ко всей оребренной поверхности, то $E = 1$. Если ребра отсутствуют, то $\phi = 1$ и $E = 1$.

Результатом теплового расчета АВО является площадь (размер) поверхности теплообмена или тепловой поток аппарата.

Тепловой расчет дополняется гидравлическим, так как обычно имеются ограничения на потери давления при течении потоков воздуха и охлаждаемой среды, которые определяют затраты энергии на прокачку теплоносителей. Суммарные гидравлические потери складываются из потерь давления на трение и местные сопротивления.

Потери давления со стороны потока теплоносителя в каналах рассчитываются по следующим формулам:

$$\Delta p = \Delta p_{тр} + \Delta p_m, \quad (7)$$

$$\Delta p_{тр} = 0,5 \xi_{тр} \frac{L}{d} \rho w^2, \quad (8)$$

$$\Delta p_m = 0,5 \xi_m \rho w^2, \quad (9)$$

где ξ – коэффициент сопротивления; L – длина канала, м; d – эквивалентный гидравлический диаметр, м; ρ – плотность теплоносителя, кг/м³; w – средняя скорость теплоносителя, м/с. Индексы: тр – потери на трение; м – местные потери.

Для расчета потерь давления со стороны воздуха используют следующую формулу в общем виде:

$$\Delta p_b = 0,5 \xi_b \rho w_y^2 z \psi_p, \quad (10)$$

где w_y – скорость воздуха в узком сечении, м/с; z – число труб по ходу воздуха; ψ_p – коэффициент, учитывающий загрязнение и неравномерность поля скоростей. Для расчета коэффициента сопротивления со стороны воздуха наиболее работоспособными являются зависимости, охватывающие практически весь диапазон чисел Re [7]:

$$\xi_B = 13,5 \text{Re}^{-0,46} \left(\frac{l}{d_r} \right)^{0,49} \quad (11)$$

при $100 \leq \text{Re} \leq 4000$, $l/d_r = 1,2-6,0$;

$$\xi_B = 5,4 \text{Re}^{-0,25} \left(\frac{l}{d_r} \right)^{0,3} \quad (12)$$

при $2200 \leq \text{Re} \leq 180\,000$, $l/d_r = 0,15-6,50$;

$$\xi_B = 0,26 \left(\frac{l}{d_r} \right)^{0,3} \quad (13)$$

при $180\,000 \leq \text{Re} < 10^6$; где l – длина пути обтекания, м; d_r – гидравлический эквивалентный диаметр, м.

Система уравнений (1–13) для теплогидравлического расчета АВО дополняется замыкающими соотношениями для определения коэффициентов теплоотдачи и сопротивления [1, 4, 7–9]. Математическая модель реализована в виде компьютерной программы на языке Фортран.

Методом вычислительного эксперимента было проведено сравнение АВО с БРТ для различных рабочих сред – этиленгликоль, дизельное масло, вода – для определения влияния ТКС в диапазоне от 0 до $0,0005 \text{ м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$ на тепловой поток. Расчет проводился при переменных физических свойствах теплоносителей. Теплообменный аппарат включает пучок БРТ, которые располагаются в шахматном порядке. БРТ характеризуются следующими параметрами $d \times d_n \times h \times s \times \Delta = 55 \times 28 \times 13 \times 2,95 \times 0,5$ мм; $\varphi = 14,57$. Здесь d – наружный диаметр ребра, мм; d_n – диаметр по основанию ребра, мм; h , s , Δ – высота, шаг и средняя толщина ребра, мм. Число рядов труб по ходу воздуха принято 6. Схема течения – перекрестно-противоточная.

В качестве основного теплоносителя для исследования был принят этиленгликоль, так как благодаря своим физическим свойствам он может быть использован круглогодично, альтернатива для теплого времени года – вода.

На первом этапе проводился конструкторский расчет при сходимости по длине труб, в результате которого были подобраны поверхности теплообмена с числом ходов по теплоносителю для этиленгликоля и воды – 2, для масла – 4. Температура воздуха на входе задавалась 23°C , исходя из значений средней температуры самого жаркого месяца в Минске. Скорость воздуха – 4 м/с. Температура этиленгликоля и воды на входе – $44,3^\circ\text{C}$, масла – 78°C . Тепловой поток в теплообменном аппарате с теплоносителями этиленгликоль и вода – 110 кВт, масла – 145 кВт.

Второй этап исследования – поверочный расчет на основе выбранных аппаратов, в процессе которого выявлялось влияние ТКС на передаваемый тепловой поток. Исследовался ап-

парат для этиленгликоля и воды и отдельно для масла. Результат представлен на рис. 3.

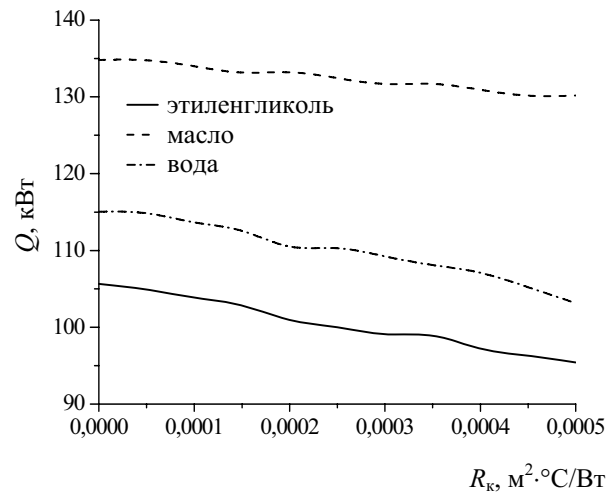


Рис. 3. Зависимость теплового потока от ТКС в зависимости от среды, участвующей в теплообмене

На рисунке видно, что тепловой поток аппарата с теплоносителем вода выше на 8,7% по сравнению с этиленгликолем из-за различия физических свойств теплоносителей. Однако степень влияния ТКС на тепловой поток одинакова, и его изменение соответствует «эквидистантным» линиям. Влияние ТКС на тепловой поток в аппарате масло – воздух меньше, так как здесь определяющим является теплообмен со стороны масла. В количественном выражении это выглядит следующим образом: при изменении ТКС от 0 до $0,0005 \text{ м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$ тепловой поток снижается на 10,3% для воды и 9,7% для этиленгликоля, а для масла на 3,4%.

Обычно в трубах, изготовленных в соответствии с технологическим регламентом, ТКС составляет $0,0002 \text{ м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$. При увеличении ТКС от 0 до $0,0002 \text{ м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$ (регламентируемое значение) тепловой поток уменьшится на 3,9% (вода), 4,4% (этиленгликоль), 1,2% (масло).

В случае брака БРТ или после длительной эксплуатации ТКС существенно возрастает. Проведен анализ работы аппарата этиленгликоль – воздух при гипотетическом увеличении ТКС на порядок – $0,005 \text{ м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$. В этом случае тепловой поток уменьшается в 1,86 раза (рис. 4).

По технологическим условиям в составе энергоустановок требуется отвод заданного количества теплоты. Исследовалась работа аппарата с учетом увеличения ТКС из-за заводского брака, увеличения воздушного зазора в зоне контакта в процессе эксплуатации аппарата. Рост ТКС необходимо компенсировать увеличением расхода воздуха.

Результаты вычислительного эксперимента представлены на рис. 5, на котором показано изменение затрат мощности на привод вентилятора

с увеличением скорости воздуха при возрастании ТКС аппарата с учетом сохранения постоянного теплового потока. Компенсация роста ТКС приводит к увеличению мощности на прокачку, и, как следствие, к снижению энергетической эффективности аппарата. Видно, что с увеличением ТКС мощность вентилятора растет на 59%, что существенно влияет на эксплуатационные энергозатраты.

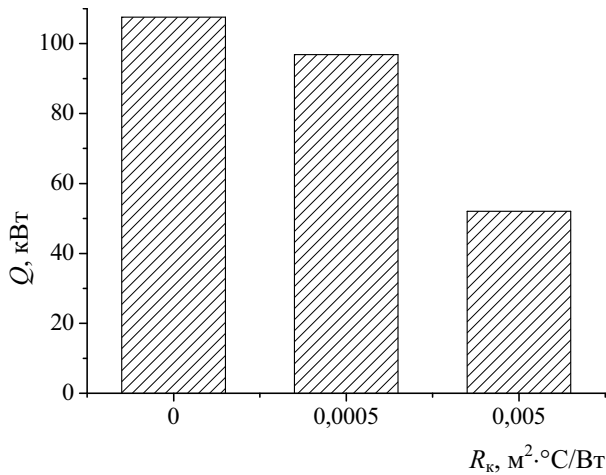


Рис. 4. Изменение теплового потока при изменении ТКС в аппарате с этиленгликолем

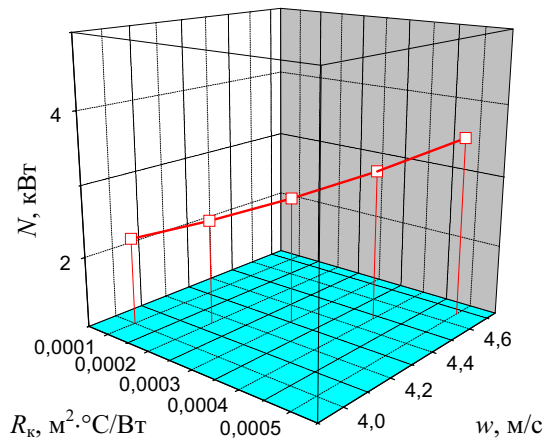


Рис. 5. Изменение мощности вентилятора на прокачку воздуха в зависимости от скорости воздуха и ТКС при $Q = \text{const}$

Выводы. Проведенное исследование показывает, что термическое контактное сопротивление, являющееся неотъемлемым свойством биметаллических ребристых труб, может существенно влиять на теплогидравлические характеристики аппаратов воздушного охлаждения. Для рассмотренных рабочих сред в случае допустимых значений ТКС до $0,0025 \text{ м}^2 \cdot \text{°С/Вт}$ тепловой поток может снижаться до 5%, а затраты энергии на прокачку воздуха возрастают приблизительно на 20% при поддержании постоянного теплового потока аппарата. При существенном возрастании ТКС до $0,005 \text{ м}^2 \cdot \text{°С/Вт}$ тепловой поток аппарата может снижаться до двух раз, а затраты энергии для поддержания его на постоянном уровне возрастают до 60%.

Литература

1. Крюков, Н. П. Аппараты воздушного охлаждения / Н. П. Крюков. – М.: Химия, 1983. – 168 с.
2. Справочник по теплообменникам: в 2 т. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – Т. 2. – 352 с.
3. Керн, Д. Развитые поверхности теплообмена / Д. Керн, А. Краус. – М.: Энергия, 1977. – 464 с.
4. Основы расчета и проектирования теплообменников воздушного охлаждения: справочник / под общ. ред. В. Б. Кунтыша, А. В. Бессонного. – СПб.: Недра, 1996. – 512 с.
5. Теплообменные аппараты холодильных установок / под ред. Г. Н. Даниловой. – Л.: Машиностроение, 1986. – 303 с.
6. Lienhard IV, John H. A heat transfer textbook / John H. Lienhard IV, John H. Lienhard V. – Cambridge&Massachusetts: Phlogiston Press, 2002. – 762 p.
7. Юдин, В. Ф. Теплообмен поперечно оребренных труб / В. Ф. Юдин. – Л.: Машиностроение, 1982. – 189 с.
8. Бажан, П. И. Справочник по теплообменным аппаратам / П. И. Бажан, Г. Е. Каневец, В. М. Селиверстов. – М.: Машиностроение, 1989. – 367 с.
9. Справочник по теплообменникам: в 2 т. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – Т. 1. – 560 с.

УТИЛИЗАЦИЯ ТЕПЛОТЫ В СИСТЕМЕ ПРИТОЧНО-ВЫТЯЖНОЙ ВЕНТИЛЯЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕПЛООВОГО НАСОСА

Research of work of the thermal pump in system of a forced-air and exhaust ventilation for decrease in consumption of warmth by a heater in a cold season is conducted. Influence of characteristics of air on power efficiency of the thermal pump is shown. Results of parameters of the thermal pump, its applications confirming possibility in ventilation system are received. The package of the applied programs intended for interfaced calculation of loop variables with heat exchangers of a contour of thermal pumps, added with calculation of irreversible losses in обвязке a contour, including is offered at a non-stationary operating mode.

Введение. Тепловые насосы нашли широкое применение во многих отраслях народного хозяйства. Известно, что они позволяют использовать в качестве полезной теплоту окружающей среды и низкопотенциальное тепло. В ряде зарубежных стран, в том числе и в Беларуси, тепловые насосы применяют в системах вентиляции для создания определенного микроклимата в помещениях и утилизации тепла вытяжного воздуха. В данной работе рассматривается возможность использования компрессионного теплового насоса для утилизации теплоты вытяжного воздуха в системе приточно-вытяжной вентиляции. Особенностью данного применения является то, что источник низкопотенциальной сбросной теплоты имеет более высокую температуру, чем потребитель, в то время как тепловые насосы используются для передачи теплоты от источника с низкой температурой к потребителю теплоты с более высокой температурой. В литературе рассматривается принципиальная возможность применения тепловых насосов в системе приточно-вытяжной вентиляции [1–3]. Однако в таких источниках приводится описание схемных решений, которые, к сожалению, не проиллюстрированы соответствующими расчетными данными, которых недостаточно для того, чтобы судить насколько в данном случае эффективно использование тепловых насосов.

В настоящей работе методом вычислительного анализа получены количественные результаты, подтверждающие возможность применения теплового насоса в системе вентиляции.

Объект и метод исследования. Исследуется одноступенчатый компрессионный тепловой насос воздух – воздух, установленный в воздуховодах системы приточно-вытяжной вентиляции, который используется для утилизации теплоты вытяжного воздуха помещений (рис. 1).

Исследуемая теплонасосная установка включает воздушный испаритель и конденсатор с биметаллическими ребристыми трубами. Испаритель устанавливается в вытяжном воздуховоде, конденсатор – в приточном. Поверхность теплообмена в испарителе представляет собой трубный пучок из биметаллических реб-

ристых труб (БРТ), включающий стальные трубы диаметром 14×1 мм и алюминиевые спиральные ребра. Высота ребер – 8 мм, толщина – 0,5 мм, шаг оребрения – 6,3 мм. Число рядов труб по ходу воздуха равно 10. Поверхность теплообмена конденсатора с шестью рядами БРТ по ходу воздуха состоит из стальных труб диаметром 12×1 мм, с алюминиевыми ребрами толщиной 0,3 мм, высотой 7 мм и шагом оребрения 3 мм. Скорость воздуха в сжатом сечении трубного пучка составляет 6,5–7,0 м/с. В состав установки входит компрессор ХГВ-14, работающий на хладагенте R22.

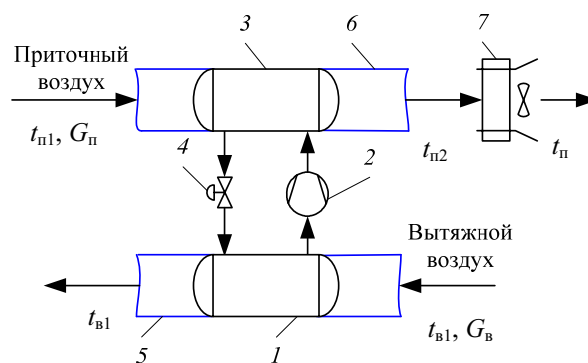


Рис. 1. Схема установки

для утилизации теплоты вытяжного воздуха:
 1 – испаритель; 2 – компрессор; 3 – конденсатор;
 4 – терморегулирующий вентиль; 5 – вытяжной воздуховод; 6 – приточный воздуховод;
 7 – резервный калорифер

Источником теплоты является вытяжной воздух с температурой 24°C . Нагреваемая среда – приточный воздух с переменной температурой от -10 до $+6^{\circ}\text{C}$, которая зависит от климатических условий. Расход воздуха поддерживается постоянным согласно санитарно-гигиеническим условиям.

В настоящей работе анализ проводился с помощью комплексного метода расчета компрессионных трансформаторов тепла [4–6]. Данный метод исследования включает в себя совместный расчет параметров цикла и теплообменных аппаратов, входящих в состав контура теплового насоса, с учетом необратимых

потерь в контуре. Комплексный метод анализа реализован в виде пакета прикладных программ на языке Фортран.

Результаты вычислительного эксперимента. Основными показателями, характеризующими энергетическую эффективность теплового насоса, являются теплопроизводительность и коэффициент преобразования. Рассмотрим особенности процесса и эффективность использования теплового насоса для утилизации теплоты вытяжного воздуха.

На рис. 2 представлены данные, из которых следует, что приточный воздух с температурой $t_{п1}$, поступающий в конденсатор, нагревается до температуры $t_{п2}$. В случае недостаточного подогрева приточного воздуха (температура должна соответствовать $t_{п1} = 18^\circ\text{C}$), он должен дополнительно нагреваться в калорифере.

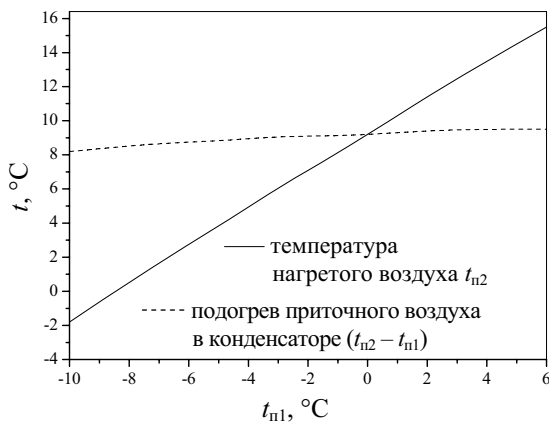


Рис. 2. Изменение температуры нагретого воздуха

На рис. 2 видно, что температура нагретого воздуха $t_{п2}$ изменяется практически по линейной зависимости при изменении температуры наружного воздуха от -10 до $+6^\circ\text{C}$. При этом его подогрев в конденсаторе варьируется незначительно от $8,2$ до $9,5^\circ\text{C}$. В среднем подогрев составляет $8,9^\circ\text{C}$. Требуемая температура приточного воздуха на входе в обогреваемое помещение не достигается, поэтому требуется установка резервного воздухоподогревателя.

Рассмотрим на сколько понизится потребление теплоты при использовании теплового насоса, которое определяется отношением

$$\Delta\bar{Q} = (Q - Q_{тр}) / Q_{тр},$$

где Q – теплопроизводительность теплового насоса, кВт; $Q_{тр}$ – требуемый тепловой поток конденсатора, кВт.

Возможны три случая:

- $\Delta\bar{Q} < 0$ – теплопроизводительности теплового насоса недостаточно;
- $\Delta\bar{Q} = 0$ – теплопроизводительность теплового насоса соответствует требуемой величине;
- $\Delta\bar{Q} > 0$ – теплопроизводительность теплового насоса является избыточной.

В нашем случае с учетом результатов вычислительного эксперимента, представленных на рис. 2 и 3, показатель $\Delta\bar{Q} = -0,71$ при $t_{п1} = -10^\circ\text{C}$ и $\Delta\bar{Q} = -0,22$ при $t_{п1} = +6^\circ\text{C}$. Это объясняет причину недогрева воздуха до требуемого значения и свидетельствует о том, что теплопроизводительности теплового насоса недостаточно для обеспечения помещения необходимым теплом и требуется дополнительный подогрев воздуха. В то же время коэффициент преобразования теплового насоса составлял $4,2-6,0$, что указывало на достигнутый энергосберегающий эффект.

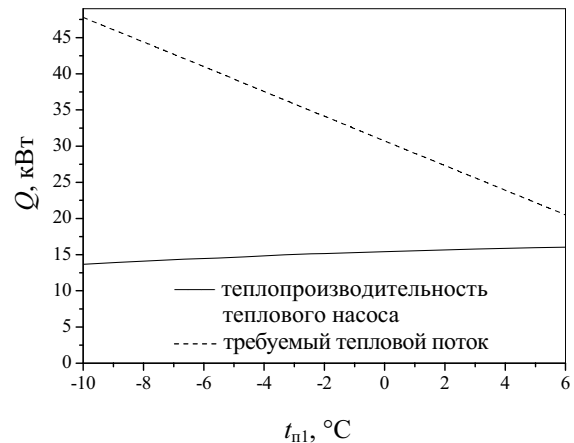


Рис. 3. Изменение теплопроизводительности теплового насоса

Уровень подогрева воздуха в конденсаторе определяется температурой перегретого хладагента на выходе компрессора и соотношением теплоты перегрева и конденсации. Из данных, представленных на рис. 3, видно, что с ростом температуры приточного воздуха теплосъем в конденсаторе увеличивается с $13,67$ до $16,06$ кВт. Основную долю тепловой нагрузки конденсатора составляет теплота конденсации, однако доля теплоты перегрева при росте температуры вытяжного воздуха в среднем увеличивается на $3-4\%$ (рис. 4).

На рис. 5 видно, что температура хладагента после компрессора изменяется от $30,3$ до $53,2^\circ\text{C}$ при росте температуры приточного воздуха с -10 до $+6^\circ\text{C}$. При этом перегрев пара на входе в конденсатор во всем диапазоне составляет приблизительно $22,9^\circ\text{C}$, что соответствует доле теплоты перегрева по отношению к тепловому потоку конденсатора, которая составляет $3,2\%$ при температуре приточного воздуха -10°C и $3,9\%$ при температуре $+6^\circ\text{C}$ (рис. 6). Поэтому определяющее влияние на подогрев приточного воздуха оказывает температура конденсации, которая изменяется пропорционально температуре хладагента на выходе компрессора (рис. 5). В связи с этим температура конденсации является ограничивающим фактором для достижения требуемой теплопроизводительности.

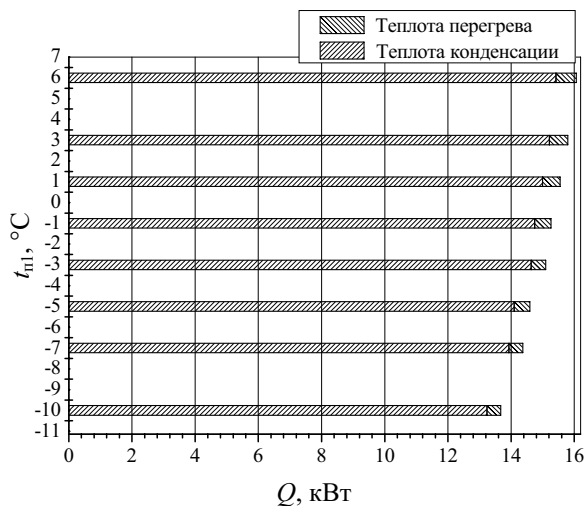


Рис. 4. Распределение теплопроизводительности по участкам конденсатора

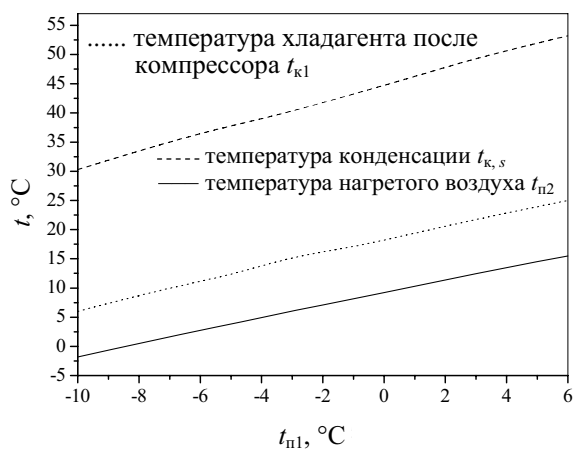


Рис. 5. Изменение температуры хладагента и нагретого воздуха

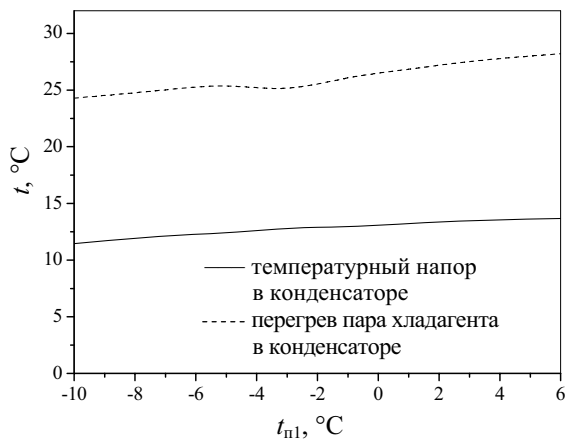


Рис. 6. Изменение температур хладагента в конденсаторе

Тем не менее при использовании теплового насоса происходит уменьшение потребления

теплоты в 1,47 раза при -10°C и в 4,8 раза при $+6^{\circ}\text{C}$. При этом коэффициент преобразования составляет соответственно 6,0 при -10°C и 4,2 при $+6^{\circ}\text{C}$, что дает достаточное уменьшение потребления энергии.

Возможны два пути достижения требуемого нагрева приточного воздуха при использовании теплового насоса. Первый путь связан с установкой теплового насоса большей мощности и с регулируемой производительностью. Второй путь предусматривает уменьшение расхода приточного воздуха с понижением его температуры и учетом регламента работы вентиляции.

Закключение. Таким образом, проведенное исследование показало, что тепловой насос в системе приточно-вытяжной вентиляции позволяет уменьшить потребление теплоты на подогрев приточного воздуха на 30–80% с температурой от -10 до $+6^{\circ}\text{C}$ и коэффициентом преобразования 6,0–4,2. Для целевого использования можно спроектировать систему с требуемым нагревом воздуха.

Литература

1. Бубялис, Э. Процессы энергопереноса в тепловых насосах / Э. Бубялис, В. Макарявичус; под ред. А. Жукаускаса. – Вильнюс: Моклас, 1990. – 186 с.
2. Перспективы применения теплонасосных технологий в теплофикационном комплексе / А. В. Овсяник [и др.] // Энергетика. Известия ВУЗов. – 2008. – № 2. – С. 47–58.
3. Жидович, И. С. Применение тепловых насосов для теплоснабжения объектов жилищно-коммунального хозяйства / И. С. Жидович // Энергоэффективность. – 1998. – № 11. – С. 16–18.
4. Володин, В. И. Комплексный подход к расчету параметров компрессионной холодильной машины / В. И. Володин // Холодильная техника. – 1998. – № 2. – С. 8–10.
5. Здитовецкая, С. В. Анализ влияния внешних факторов на работу теплового насоса / С. В. Здитовецкая, В. И. Володин // Труды XVI Школы семинара молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А. И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и теплообмена в энергетических установках», Санкт-Петербург, 21–25 мая 2007 г.: в 2 т. – М., 2007. – Т. 2. – С. 275–278.
6. Володин, В. И. Влияние гидродинамики тракта обвязки теплового насоса на его тепловую эффективность / В. И. Володин, С. В. Здитовецкая // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 166–169.

А. М. Волк, доцент; А. И. Вилькоцкий, ст. преподаватель; А. Э. Левданский, доцент

РАСЧЕТ ТРАЕКТОРИИ ДВИЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ В ЗАКРУЧЕННОМ ПОТОКЕ

The mathematical model was composed and calculation of moving of solid particles under influence of swirling gas flow in cylindrical element was realized. Hydrodynamics of gas flow was investigated and forces influencing on solid particle, both in the basic flow and during the contact with cylindrical surface, were considered. Obtained data can be used for research of processes of division of two-phasic flows in vertical device.

Введение. Процессы разделения многофазных систем являются составной частью многих технологических процессов в химической, пищевой, нефтехимической, микробиологической, энергетической и других отраслях промышленности [1, 2]. Вихревые аппараты позволяют значительно интенсифицировать процессы разделения, межфазного тепло- и массообмена, создавать гидродинамические режимы с относительно высокими скоростями частиц и несущей среды, значительными центробежными ускорениями, развитой поверхностью контакта фаз, эффективно выполнять классификацию, пылеулавливание и сушку дисперсных материалов, массообмен и сепарацию в газожидкостных потоках [3, 4].

Математическое моделирование рассмотренных процессов позволяет найти оптимальные соотношения между геометрическими и режимными параметрами, значительно повысить интенсивность и эффективность процессов разделения [5].

Характер движения частиц в газовом потоке является определяющим при сепарации, разделении фаз, массообмене и других процессах. Важным моментом для исследования движения частицы в потоке и особенно вблизи проницаемой поверхности является учет всех действующих на твердую частицу сил [1, 2], сравнительная оценка которых необходима и для исследования процесса осаждения частиц на фильтровальную поверхность.

Математическая модель. Принимаем, что частицы имеют сферическую форму радиусом a , плотностью ρ_a , массой m , объемом V_a , моментом инерции I . Скорость частицы обозначим через V , а скорость газового потока через W .

Проведение исследования закрученного газового потока в трубе необходимо при рассмотрении процессов разделения фаз. Важной задачей является изучение движения газового потока в пограничной области проницаемой поверхности и оценка возможности осаждения твердых частиц.

Для исследования гидродинамики установленного движения закрученного газового потока внутри цилиндра радиусом R рассмотрим уравнения Навье-Стокса и уравнение неразрывности в цилиндрической системе координат r, φ, z [6–8]. Для осесимметричных потоков принимаем $\partial W / \partial \varphi \cong 0$. При движении закру-

ченных потоков внутри цилиндра радиальная составляющая скорости W_r незначительна, и, как правило, в расчетах не учитывается. Поэтому можно принять $W_r = 0$. Для газовых потоков также не учитывается сила тяжести. Тогда из уравнения неразрывности следует

$$\frac{\partial W_z}{\partial z} = 0. \quad (1)$$

Это означает, что профиль осевой составляющей скорости не изменяется по длине цилиндра. Принятые условия соответствуют коротким трубам и подтверждаются экспериментальными исследованиями [9]. В связи с этим уравнения Навье-Стокса преобразуются к виду [8]

$$\frac{dP}{dr} = \rho \frac{W_\varphi^2}{r}, \quad (2)$$

$$\frac{d^2 W_\varphi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W_\varphi}{\partial r} - \frac{W_\varphi}{r^2} = 0. \quad (3)$$

За граничные условия принимаем

$$W_\varphi = 0 \text{ при } r = R, \quad (4)$$

$$\bar{W}_\varphi = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R W_\varphi 2\pi r dr = 2 \int_0^1 W_\varphi \tilde{r} d\tilde{r}, \quad (5)$$

где $\tilde{r} = r/R$.

С учетом граничных условий и непрерывности профиля получим

$$W_\varphi = \begin{cases} \frac{3}{4} \bar{W}_\varphi \frac{1 + \tilde{r}_{\max}}{\tilde{r}_{\max}^2} \tilde{r}, & 0 \leq \tilde{r} < \tilde{r}_{\max}, \\ \frac{3}{4} \frac{\bar{W}_\varphi}{1 - \tilde{r}_{\max}} \frac{1}{\tilde{r}}, & \tilde{r}_{\max} \leq \tilde{r} \leq 1, \end{cases} \quad (6)$$

(\tilde{r}_{\max} – значение r , соответствующее максимуму W_φ).

Подставляя (6) в выражение (2) и интегрируя последнее, находим разность давлений, действующих на стенку цилиндра, создаваемых закрученным газовым потоком:

$$\Delta P = \rho \int_0^1 \frac{W_\varphi^2}{\tilde{r}} d\tilde{r} = \frac{9}{16} \left(1 + \frac{1}{\tilde{r}_{\max}} + \frac{1}{2\tilde{r}_{\max}^2} + 2 \ln \tilde{r}_{\max} - \frac{\tilde{r}_{\max}^2}{2} \right). \quad (7)$$

Для случая проницаемой поверхности, когда максимум расположен достаточно близко к стенке цилиндра, т. е. $\tilde{r}_{\max} \cong 1$:

$$W_\varphi = \frac{3}{2} \bar{W}_\varphi \tilde{r} \text{ и } \Delta P = \frac{9}{8} \rho \bar{W}_\varphi^2. \quad (8)$$

Касательная составляющая \bar{W}_φ средней скорости \bar{W} газового потока зависит от ее среднерасходной составляющей \bar{W}_z в элементе и угла закрутки β потока статическим закручивателем [8]. Можно принять, что

$$\bar{W}_\varphi = \bar{W}_z \operatorname{tg}(k\beta), \quad (9)$$

где k – коэффициент, учитывающий отклонение угла закрутки потока от угла наклона лопастей завихрителя.

Анализ экспериментальных данных для центробежных элементов с лопастным завихрителем, имеющим угол наклона лопастей к горизонту в пределах 30–45°, дает значение $k = 0,83$ [8].

Рассмотрим осевую составляющую закрученного газового потока в проницаемом цилиндрическом элементе. Уравнение неразрывности имеет решение $W_r r = \text{const}$. При скорости оттока на проницаемой поверхности W_0 радиальная скорость будет $W_r = W_0 R / r$, градиент давления пропорционален перепаду давления по длине $\partial P / \partial z = -(P_1 - P_2) / L$ и уравнение принимает вид

$$\frac{d^2 W_z}{dr^2} - \frac{1}{r} \left(\frac{W_0 R}{v} - 1 \right) \frac{dW_z}{dr} = -\frac{1}{\mu} \frac{P_1 - P_2}{L}. \quad (10)$$

В качестве граничных условий зададим нулевую скорость на поверхности и среднюю расходную скорость по поперечному сечению:

$$W_z|_{r=R} = 0, \quad \bar{W}_z = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R W_z 2\pi r dr = 2 \int_0^1 W_z \tilde{r} d\tilde{r}. \quad (11)$$

Обозначив $\alpha = W_0 R / v$, непосредственным интегрированием получим

$$W_z = \bar{W}_z \left(1 - \tilde{r}^\alpha \right) + \frac{(P_1 - P_2) R}{4\rho L W_0} \left(1 - 2\tilde{r}^2 - \frac{3}{2} \tilde{r}^\alpha \right). \quad (12)$$

С учетом касательных напряжений τ на проницаемой поверхности [10]

$$\tau_{rz}|_{r=R} = -\rho \bar{W}_z W_0 = -\frac{P_1 - P_2}{2L} R \quad (13)$$

получается следующая зависимость для осевой составляющей закрученного газового потока в проницаемом цилиндре:

$$W_z = \bar{W}_z \left(\frac{1}{2} + \tilde{r}^2 - \frac{3}{2} \tilde{r}^\alpha \right). \quad (14)$$

В основном потоке, вне пограничного слоя, или в непроницаемом элементе принимая составляющую \tilde{r}^α , равной нулю, получим

$$W_z = \bar{W}_z \left(\frac{1}{2} + \tilde{r}^2 \right). \quad (15)$$

Данная зависимость согласуется с результатами, описанными в работе [9].

Рассмотрим движение частицы в закрученном потоке и действующие на частицу силы в случае ее контакта с проницаемой поверхностью (рис. 1, 2). В основном потоке отсутствует лишь сила трения.

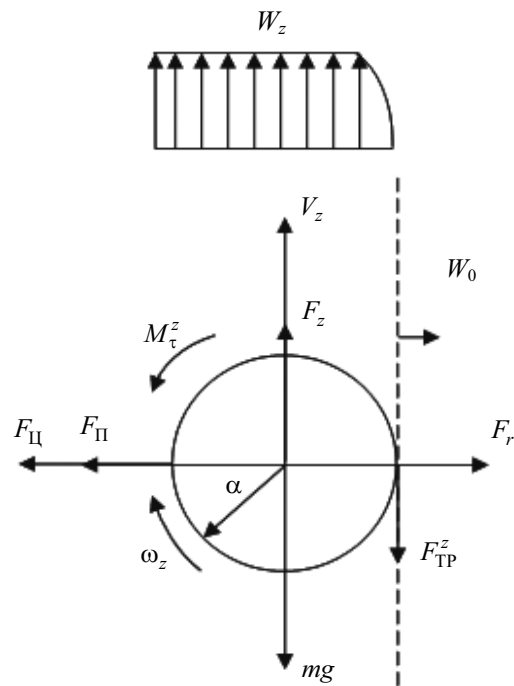


Рис. 1. Нормальные составляющие действующих на частицу сил

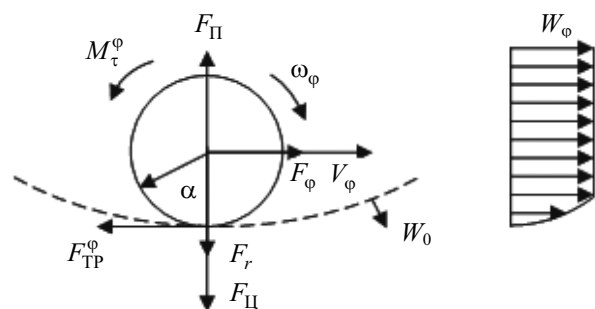


Рис. 2. Касательные составляющие действующих на частицу сил

Опишем силы, действующие на частицу.

1. Сила воздействия внешних силовых полей – сила тяжести

$$\vec{F}_g = mg. \quad (16)$$

2. Гидродинамическая сила Жуковского возникает в результате неравномерного обтекания

частицы набегающим потоком или при вращении частицы в однородном поле – эффект Магнуса. Исследователи разделяют силы Жуковского и Магнуса. Различают воздействие и направление силы Магнуса в зависимости от того, закручивается частица внешними силами или несущим потоком.

Выполним анализ воздействия данной силы на частицу в сплошном потоке. Выберем декартовую систему координат с началом в центре частицы и связанную с движущейся частицей: x – по касательной к поверхности траектории движения, y – по нормали. Поле скоростей потока на поверхности частицы, обусловленное ее вращением с угловой скоростью ω :

$$\vec{\Phi} = \{-\omega y; \omega x; 0\}. \quad (17)$$

Разобьем частицу на элементарные цилиндры плоскостями, параллельными плоскости движения, на расстоянии dz друг от друга. По формуле Жуковского найдем подъемную силу, действующую на элементарный цилиндр с учетом направления:

$$d\vec{F}_\Pi = -\rho_\Gamma \oint \vec{\Gamma} \times (\vec{W} - \vec{V}) dldz. \quad (18)$$

По формуле Стокса от интеграла по контуру перейдем к интегралу по поверхности

$$d\vec{F}_\Pi = -\rho_\Gamma \iint_{S_i} \text{rot}(\vec{W} - \vec{\Phi}) \times (\vec{W} - \vec{V}) dsdz. \quad (19)$$

Проинтегрировав элементарные силы по всему объему частицы, получим

$$\vec{F}_\Pi = \int d\vec{F}_\Pi = -\rho_\Gamma \iiint_{V_a} \text{rot}(\vec{W} - \vec{\Phi}) \times (\vec{W} - \vec{V}) dV_a. \quad (20)$$

Для вращающейся частицы $\text{rot}\vec{\Phi} = 2\vec{\omega}$, поэтому

$$\vec{F}_\Pi = -\rho_\Gamma \iiint_{V_a} (\text{rot}\vec{W} - 2\vec{\omega}) \times (\vec{W} - \vec{V}) dV_a. \quad (21)$$

Полученная формула обобщает все известные зависимости для поперечной силы, верна для произвольных потоков и частиц произвольной формы, однозначно определяет направление силы, показывает, что подъемная сила обусловлена только циркуляцией потока по контуру и не зависит от причин возникновения последней.

3. Сила гидродинамического воздействия $\vec{F} = F_r \vec{e}_r + F_\varphi \vec{e}_\varphi + F_z \vec{e}_z$ потока, движущегося с некоторой скоростью относительно частицы, будет равна:

$$\vec{F} = \zeta \frac{1}{2} \rho_\Gamma |\vec{W} - \vec{V}| (\vec{W} - \vec{V}) \pi a^2. \quad (22)$$

Коэффициент сопротивления ζ зависит от режима движения частицы, определяется числом Рейнольдса $\text{Re}_a = |\vec{W} - \vec{V}| a / \nu$ и может быть определен по формуле [11]

$$\zeta = \frac{24(1 + 0,17 \text{Re}_a^{2/3})}{\text{Re}_a}. \quad (23)$$

4. Силы трения при контакте движущейся частицы с ограничивающей поверхностью

$$\vec{F}_{\text{ТР}} = -k_{\text{ТР}} |\vec{F}_N| \frac{\vec{V} + \vec{\omega} \times \vec{a}}{|\vec{V} + \vec{\omega} \times \vec{a}|}. \quad (24)$$

Направление этой силы зависит от направления скорости точки контакта. Точка контакта движется со скоростью, равной сумме поступательной и вращательной скоростей.

Сила трения создает вращательный момент. Если вектор \vec{a} направить от центра частицы в точку касания, то

$$\vec{M}_{\text{ТР}} = -\vec{F}_{\text{ТР}} \times \vec{a}. \quad (25)$$

5. Нормальная составляющая учитывает все силы, действующие по нормали к поверхности:

$$\vec{F}_N = -(\vec{F}_g^N + \vec{F}_r + \vec{F}_\Pi + \vec{F}_\Pi^N). \quad (26)$$

6. Центробежная сила

$$F_\Pi = m \frac{V_\varphi^2}{r}. \quad (27)$$

Напишем в цилиндрической системе координат уравнения движения частицы:

$$\left\{ \begin{array}{l} m \left(\frac{dV_r}{dt} - \frac{V_\varphi^2}{r} \right) = F_r - F_N, \\ m \left(\frac{dV_\varphi}{dt} + 2 \frac{V_\varphi V_r}{r} \right) = F_\varphi - F_{\text{ТР}}^\varphi, \\ m \frac{dV_z}{dt} = mg + F_z + F_{\text{ТР}}^z - F_A, \\ I \frac{\partial \omega_\varphi}{\partial t} = M_{\text{ТР}}^\varphi, \\ I \frac{\partial \omega_z}{\partial t} = M_{\text{ТР}}^z. \end{array} \right. \quad (28)$$

Расчет движения частицы. Результаты расчета движения частицы, составляющие ее линейной скорости и угловой скорости вращения, а также действующие силы приведены на рис. 3–5.

Преобладающими являются центробежная и подъемная силы, направленные к стенке. Поэтому одиночная частица движется по винтовой траектории в контакте с проницаемой поверхностью. Возникающая сила трения (рис. 4) создает вращательное движение, которое, в свою очередь, обуславливает возникновение одной из составляющих подъемной силы – силы Магнуса.

Если скорость частицы меньше скорости обтекаемого ее газа, то сила Магнуса направлена к стенке. Сравнение рассчитанной угловой скорости с величиной $\omega = V/a$ показывает, что отклонение составляет не более 5% (рис. 5).

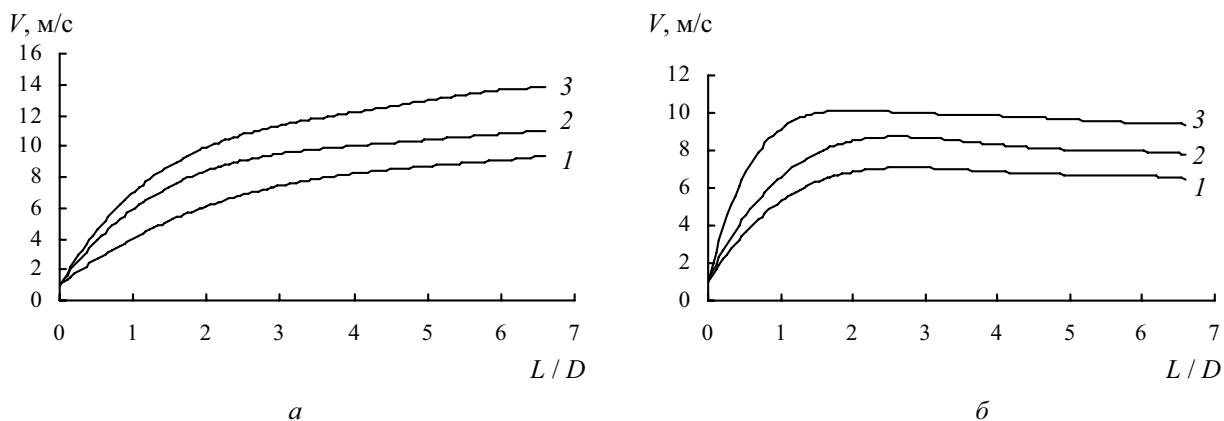


Рис. 3. Изменение скорости частицы по длине элемента:
a – осевые составляющие; *б* – касательные составляющие;
 $\bar{W}_z = 20$ м/с; $\rho_a = 950$ кг/м³; $D = 0,15$ м; $\beta = 35^\circ$;
 1 – $a = 1$ мм; 2 – $a = 2$ мм; 3 – $a = 3$ мм

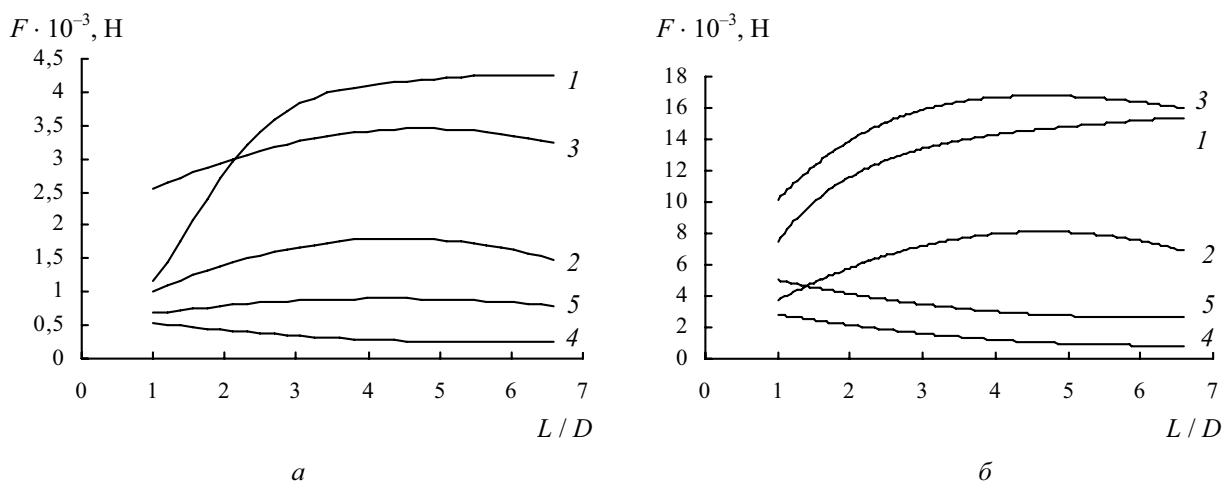


Рис. 4. Изменение по длине фильтра сил воздействия на твердую фазу:
a – диаметр частицы $a = 2$ мм; *б* – диаметр частицы $a = 4$ мм;
 $\bar{W}_z = 20$ м/с; $D = 0,15$ м; $\beta = 35^\circ$;
 1 – подъемная сила; 2 – сила трения; 3 – центробежная сила;
 4, 5 – осевая и касательная составляющие силы гидродинамического воздействия

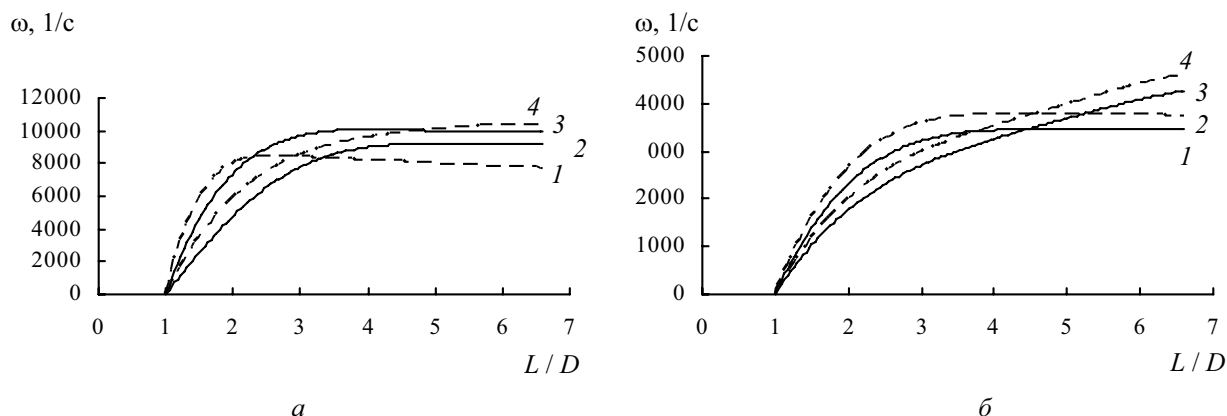


Рис. 5. Изменение угловой скорости вращения частицы по длине элемента:
a – частица полистирола с $\rho_a = 1150$ кг/м³ и $a = 2$ мм;
б – частица полистирола с $\rho_a = 1150$ кг/м³ и $a = 4$ мм;
 $\bar{W}_z = 20$ м/с; $D = 0,15$ м; $\beta = 35^\circ$;
 1 – касательная составляющая (расчетная); 2 – касательная составляющая ($\omega = V/a$);
 3 – осевая составляющая (расчетная); 4 – осевая составляющая ($\omega = V/a$)

Выводы. Составлена математическая модель и выполнен расчет движения твердых частиц под воздействием закрученного газового потока в цилиндрическом элементе. Исследована гидродинамика газового потока и рассмотрены действующие на твердую частицу силы, как в основном потоке, так и при контакте с цилиндрической поверхностью.

Полученные результаты могут быть использованы для исследования процессов разделения двухфазных потоков в вихревых аппаратах. Вращение частиц является одной из причин их эффективного обезвоживания. Влага удерживается на поверхности силами молекулярного воздействия, которая проявляется в поверхностном натяжении. Вращение частицы создает центробежную силу в поверхностной жидкости, что приводит к интенсивной потере частицами поверхностной влаги.

Литература

1. Нигматуллин, Р. И. Динамика многофазных сред: в 2 ч. / Р. И. Нигматуллин. – М.: Наука, 1987. – Ч. 1. – 464 с.
2. Нигматуллин, Р. И. Динамика многофазных сред: в 2 ч. / Р. И. Нигматуллин. – М.: Наука, 1987. – Ч. 2. – 360 с.
3. Кутепов, А. М. Вихревые процессы для модификации дисперсных систем / А. М. Кутепов, А. С. Латкин. – М.: Наука, 1992. – 250 с.
4. Гупта, А. Закрученные потоки / А. Гупта, Д. Лилли, Н. Сайред. – М.: Мир, 1988. – 588 с.
5. Соу, С. Гидродинамика многофазных систем / С. Соу. – М.: Мир, 1971. – 536 с.
6. Лойтянский, Л. Г. Механика жидкости и газа: учеб. для вузов / Л. Г. Лойтянский. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1987. – 840 с.
7. Гольдштик, М. А. Вихревые потоки / М. А. Гольдштик. – Новосибирск: Наука, 1981. – 366 с.
8. Марков, В. А. Исследование оттока жидкости через отверстия прямоточно-центробежного элемента / В. А. Марков, А. М. Волк, А. И. Ершов // Инженерно-физический журнал. – 1991. – Т. 61, № 1. – С. 82–87.
9. Щукин, В. К. Теплообмен и гидродинамика внутренних потоков в полях массовых сил / В. К. Щукин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1980. – 240 с.
10. Шлихтинг, Г. Теория пограничного слоя / Г. Шлихтинг. – М.: Наука, 1969. – 742 с.
11. Медников, Е. М. Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей / Е. М. Медников. – М.: Наука, 1981. – 176 с.

Д. И. Чиркун, ст. преподаватель; С. В. Ярмолик, ассистент;
А. Э. Левданский, доцент; Э. И. Левданский, профессор

ВЛИЯНИЕ ОТБойНО-ВИХРЕВОЙ СТУПЕНИ РАЗДЕЛЕНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГРАВИТАЦИОННОГО КЛАССИФИКАТОРА

In article materials on research of influence of an dynamic step of division into efficiency of the gravitational qualifier are presented. The reason of decrease in quality of received products in gravitational devices is analysed at low borders of division. The new design of the two-level gravitational qualifier with an dynamic element is offered. Experimental researches are spent and data on a sharpness and efficiency of classification are obtained. Skilled data have shown, that the dynamic step of classification allows to lower considerably division border in the gravitational device to 100 microns and less without decrease in efficiency of division that gives the chance to use it for reception strongly crushed powders, to aggregate in crushing installations with mills of thin crushing

Введение. Во многих отраслях промышленности широко используются материалы в виде порошков. Получение порошков осуществляется, как правило, путем измельчения. К сожалению, процессы измельчения несовершенны, поэтому получить на выходе из мельницы продукт требуемого гранулометрического состава весьма сложно. В этих случаях в технологических процессах, связанных с производством или переработкой сыпучих порошкообразных материалов, обычно присутствует стадия разделения измельченного продукта на различные фракции или классы, что позволяет управлять гранулометрическим составом конечного продукта в соответствии с предъявляемыми к нему требованиями.

Процесс классификации может осуществляться различными способами. Более прогрессивными и экономически целесообразными по сравнению со способами гидроклассификации являются сухие способы разделения, осуществляемые в аппаратах с воздушными потоками, а также, при необходимости, потоками инертных, дымовых или других газов.

Согласно «силовой» классификации, предложенной Р. Нагелем, все типы применяемых в настоящее время воздушных классификаторов можно разделить по принципу действия на две обширные группы: гравитационные и инерционные, или центробежные. Разделение в гравитационных классификаторах происходит под действием только силы тяжести. В центробежных классификаторах в подавляющем большинстве случаев используется совместное воздействие на материал инерционных и гравитационных сил.

Как гравитационные, так и инерционные классификаторы находят свои области применения. Гравитационные аппараты за счет своей простоты, надежности и дешевизны являются с экономической точки зрения более предпочтительными, чем инерционные. Однако невозможность интенсификации процесса разделения за счет увеличения движущей силы не позволяет гравитационным аппаратам работать при низких границах разделения. Поэто-

му в последнее время появляются и конструктивно реализуются идеи комбинированных схем классификации, гармонично объединяющих достоинства тех или иных классических способов разделения.

Основная часть. Исследования последних лет в области гравитационного фракционирования [1] показывают, что в аппаратах, работающих по этому принципу, при оптимальных конструктивных и технологических параметрах можно осуществить эффективное разделение по плотности или размерам частиц. Например, авторами статьи при исследовании новой, разработанной на уровне изобретения, конструкции роторного гравитационного классификатора была зафиксирована эффективность разделения до 85%. Однако и здесь наблюдались свойственные всем аппаратам данного типа недостатки – резкое падение эффективности при граничных размерах разделения менее 0,2–0,3 мм, снижение КПД и степени извлечения. В итоге область применения классификатора оказывается весьма ограниченной. Для получения тонкодисперсных порошков он малопригоден, при фракционировании грубодисперсных сыпучих материалов целесообразнее использовать грохочение.

С целью расширения рабочего диапазона граничного размера разделения, принимая во внимание достоинства и недостатки гравитационного способа разделения, а также учитывая постоянно возрастающую потребность многих предприятий промышленности в тонкодисперсных порошках, существующая конструкция роторного гравитационного классификатора была усовершенствована. Сущность этого усовершенствования заключалась во введении в конструкцию аппарата дополнительной отбойно-вихревой ступени разделения и реализации, таким образом, комбинированной схемы классификации, включающей как гравитационное воздействие на поток движущегося материала, так и механическое.

Схематично устройство гравитационного роторного классификатора с отбойно-вихревой ступенью разделения показано на рис. 1.

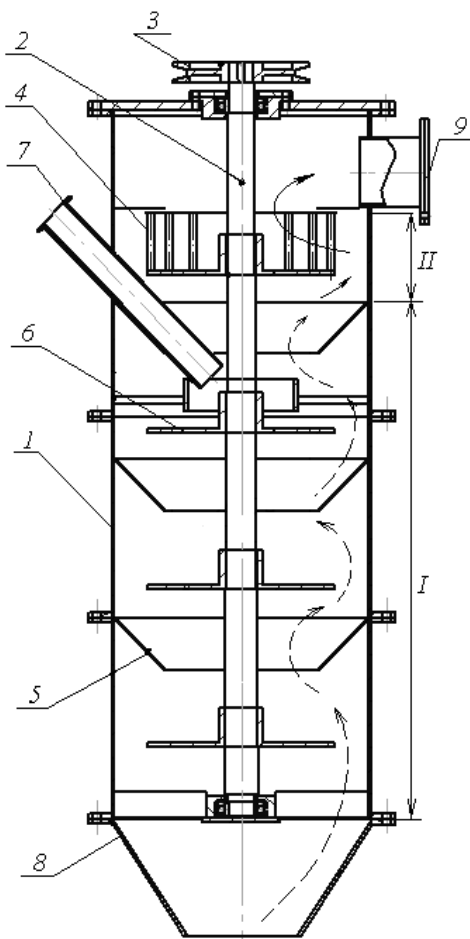


Рис. 1. Гравитационный роторный классификатор:
 I – гравитационная ступень;
 II – отбойно-вихревая ступень;
 1 – корпус; 2 – вал; 3 – приводной шкив;
 4 – отбойные элементы; 5 – конус;
 6 – распределительный диск; 7, 8, 9 – патрубки
 подачи исходного материала, отвода
 крупной и мелкой фракций

Процесс разделения в классификаторе осуществляется в два этапа следующим образом. Исходный материал через загрузочный патрубок подается на верхний вращающийся диск, откуда центробежной силой равномерно распределяется в кольцевом зазоре между диском и корпусом классификатора. Под действием гравитационных сил частицы материала опускаются вниз, попадают на пересыпной конус и опять направляются на нижележащий вращающийся диск. Навстречу движущемуся вниз материалу поднимается восходящий поток воздуха. Крупные частицы, преодолевая сопротивление воздушной среды, продолжают двигаться вниз и отводятся через нижний патрубок как грубая фракция, а мелкие частицы подхватываются восходящим потоком воздуха и уносятся вверх. Так работает гравитационная ступень (I) классификатора.

Поднимаясь в верхнюю часть аппарата, двухфазный поток попадает на отбойно-

вихревую ступень разделения (II). Конструктивно эта ступень выполнена в виде пронизаемого цилиндрического барабана, боковая поверхность которого сформирована стержнями круглого поперечного сечения, установленных по периметру с определенным шагом. При работе классификатора барабан вращается, поднимающийся двухфазный поток проходит между стержнями, при этом мелкие частицы вместе с воздухом проскакивают внутрь барабана и выводятся из рабочей полости через патрубок (9) как тонкий продукт, а крупные вследствие инерционности не успевают проскочить между стержнями. Таким образом, отбойно-вихревая ступень препятствует случайному попаданию в мелкую фракцию крупных частиц, которые из-за многих случайных факторов, таких как пульсации потока, неравномерность распределения материала, неточность конструкции, все же поднимаются вверх и «загрязняют» тонкий продукт. Естественно, максимальный размер частиц, попадающих в мелкий продукт, будет зависеть от скорости движения стержней и геометрии барабана.

Высокая эффективность такого способа разделения подтверждается внедрениями отбойно-вихревых классификаторов в цементную промышленность, агрегированием их со среднеходовыми валковыми мельницами [2].

Для оценки эффективности работы предложенного классификатора были проведены его теоретические и экспериментальные исследования.

Расчет величины расхода воздуха W осуществлялся по эмпирическому уравнению, предложенному в работе [3],

$$W = 0,53v_{\text{ч}}\rho^{0,06}, \quad (1)$$

где $v_{\text{ч}}$ – скорость витания частицы граничного размера, м/с; ρ – плотность частиц, кг/м³.

Геометрические параметры отбойно-вихревой ступени подбирались в соответствии с результатами исследований, изложенными в работе [4].

Расчет эффективности классификации проводился с использованием выражения [4]

$$\varphi(\delta) = \frac{1}{1 + \left(\frac{\delta}{\delta_{\text{гр}}}\right)^E}, \quad (2)$$

где $\varphi(\delta)$ – кривая разделения; δ – текущий размер частиц, м; $\delta_{\text{гр}}$ – граничный размер разделения, м; E – эффективность разделения.

Кривая разделения строилась по известной зависимости Розина – Рамллера [5]

$$\varphi_{\delta}(\delta) = \frac{-\left(\frac{R_3(\delta)}{R_1(\delta)}\right) d(\ln R_3(\delta))}{d(\ln R_1(\delta))}, \quad (3)$$

где $R_1(\delta)$, $R_3(\delta)$ – кривые полных остатков по мелкому и крупному продукту соответственно, полученные по результатам опытных данных.

Рассев крупного и мелкого продукта после классификации осуществлялся на аналитической просеивающей машине AS-200 согласно стандарту DIN ISO 3310-1.

Экспериментальные исследования процесса разделения проводились при различных расходах воздуха, проходящего через классификатор, и частотах вращения отбойного барабана.

Очевидно, что увеличение расхода воздуха будет приводить к смещению кривой разделения в сторону больших размеров и наоборот. Острота сепарации [5], характеризующая наклон кривой разделения и являющаяся качественной характеристикой процесса, также изменяется (рис. 2).

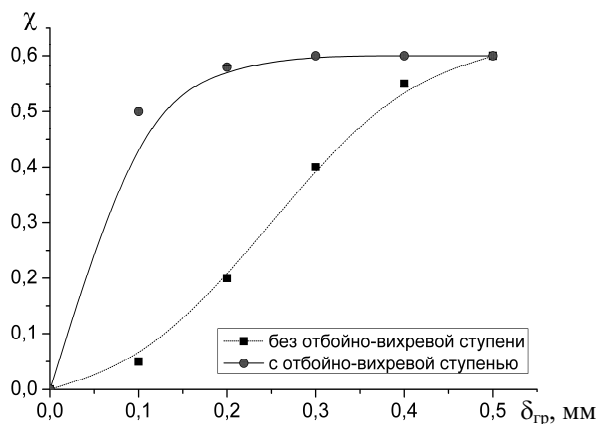


Рис. 2. Острота сепарации

Графические зависимости, представленные на рис. 2, показывают, что с отбойно-вихревой ступенью величина остроты классификации в аппарате сохраняется на приемлемом уровне до величины граничного размером 100 мкм и менее. В тоже время без этой ступени она достигает своей максимальной величины лишь при границе разделения 0,5 мм, что характерно для классификаторов гравитационного типа.

Аналогичным образом оценивалась эффективность разделения при оптимальном расходе воздуха, рассчитанном по выражению (1), и различных скоростях вращения отбойного барабана. Графические зависимости, изображенные на рис. 3, позволяют сделать вывод о значительном повышении эффективности разделения при малых граничных размерах.

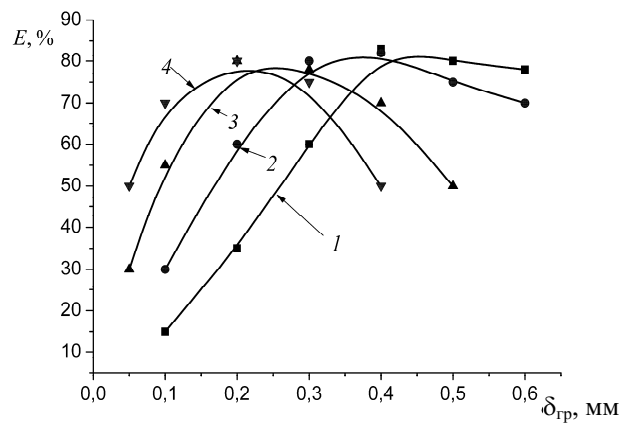


Рис. 3. Эффективность разделения:
1 – без отбойно-вихревой ступени;
2, 3, 4 – при линейной скорости стержней отбойного барабана – 10, 15 и 25 м/с соответственно

Закключение. Проведенные исследования показали, что отбойно-вихревая ступень классификации позволяет значительно снизить граничный размер разделения в гравитационном аппарате до 100 мкм и менее без существенного понижения эффективности процесса. Это дает возможность использовать классификатор для получения тонкодисперсных порошков, агрегировать в помольные установки с мельницами тонкого измельчения.

Литература

1. Кирсанов, В. А. Научные основы и принципы совершенствования процессов и аппаратов каскадной пневмоклассификации сыпучих материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / В. А. Кирсанов; Иванов. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2005. – 36 с.
2. Дуда, В. Цемент / В. Дуда; под. ред. Б. Э. Юдовича. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
3. Чиркун, Д. И. Совершенствование процессов разделения в воздушных классификаторах: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Д. И. Чиркун; Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2006. – 18 с.
4. Андреев, А. А. Разделение угольной пыли в динамическом сепараторе с предвключенным направляющим аппаратом: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.14.14 / А. А. Андреев; Иванов. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2006. – 18 с.
5. Мизонов, В. Е. Аэродинамическая классификация порошков / В. Е. Мизонов, С. Г. Ушаков. – М.: Химия, 1989. – 158 с.

РЕФЕРАТЫ

УДК 541.13:621.357

Жарский, И. М. **Электрохимическое исследование ванадийсодержащих электролитов** / И. М. Жарский, С. Е. Орехова, И. И. Курило // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 3–8.

Исследованы электрохимические свойства кислых электролитов, содержащих соединения ванадия в различных степенях окисления. Изучено влияние состава электролита, величины электродного потенциала на процессы образования и устойчивость различных валентных форм ванадия. Установлены области потенциалов, соответствующие процессам стадийного анодного окисления ванадия (II–IV) до ванадия (V), а также катодного восстановления соединений ванадия. Для равновесных систем на основе соединений ванадия (II–V) рассчитаны термодинамические константы равновесия реакций диспропорционирования и репропорционирования. Показана принципиальная возможность использования электрохимического метода для выделения ванадийсодержащих компонентов из дезактивированных ванадиевых катализаторов серноокислотного производства.

Табл. 2. Ил. 5. Библиогр. – 3 назв.

УДК 666.295.4

Радченко, С. Л. **Ванадийсодержащие цветные глазури** / С. Л. Радченко, Ю. С. Радченко, С. Е. Орехова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 9–11.

В работе изложены результаты исследований по синтезу и изучению свойств, структуры и фазового состава цветных глазурей, полученных с применением отработанных ванадиевых катализаторов в температурном интервале 950–1050°C. Покрытия характеризуются широкой цветовой гаммой – от серых до коричневых и разнообразной фактурой – от матовых до блестящих. Установлено, что на формирование цвета и фактуру оказывают влияние особенности и сложность процессов кристаллизации, протекающих при термообработке покрытий. Выявлено образование кристаллических фаз сложного состава пироксеновой структуры, для которой характерны изоморфные замещения ионов и образование различных по составу твердых растворов пироксенов.

Полученные результаты работы имеют практическую значимость для предприятий керамического производства Республики Беларусь; могут использоваться в качестве коммерческого продукта для предприятий по производству печных изразцов, майолики и изделий художественной керамики.

Ил. 1. Библиогр. – 7 назв.

УДК 666.65:549.632

Салычиц, О. И. **Температурный коэффициент линейного расширения керамических материалов, образующихся в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, модифицированной оксидами MnO , FeO , CuO , Cu_2O и ZnO , при нагревании** / О. И. Салычиц, С. Е. Орехова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 12–16.

Исследовано влияние введения модифицирующих добавок оксидов некоторых переходных элементов (MnO , FeO , CuO , Cu_2O и ZnO) в магнийалюмосиликатную систему на ТКЛР керамических материалов, полученных на ее основе. Наиболее эффективное влияние на снижение термического расширения керамического материала оказывают катионы, характеризующиеся более устойчивой внешней электронной оболочкой и большей степенью ковалентности связи модифицирующего элемента с кислородом Э–О. Определена принципиальная возможность и целесообразность применения модифицирующих добавок ZnO , MnO , Cu_2O и FeO с целью получения термостойких керамических материалов на основе магнийалюмосиликатной системы.

Табл. 2. Ил. 6. Библиогр. – 6 назв.

УДК 666.11.01:666.123.2/3(476)

Процессы формирования полужитованных износостойких цирконийсодержащих покрытий керамических плиток для полов / И. А. Левицкий [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 17–22.

Приведены результаты исследования особенностей формирования полужитованных износостойких цирконийсодержащих покрытий керамических плиток для полов с высокой степенью глушения. Изучено структуро- и фазообразование фритты, являющейся компонентом глазурной шихты, и сырьевой композиции с ее использованием. Определен комплекс физико-химических и декоративно-эстетических характеристик покрытий, который непосредственно связан с качественным и количественным составом образующихся кристаллических и стекловидной фаз.

Ил. 5. Библиогр. – 6 назв.

УДК 541.49:546.723:546.712:546.47

Соколовский, А. Е. **Гидрохсокомплексообразование в системах $Fe^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Fe^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$** / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион, Н. В. Назаренко. // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 23–25.

Методами рН-метрического титрования и диализа проведено изучение процесса гидролиза в системах $Fe^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Fe^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$. Установлено, что в обеих системах не наблюдается образования гетерополиядерных гидрохсокомплексов, а образуются только полиядерные формы железа (III).

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 10 назв.

УДК 666.266.6

Хрол, Ю. Н. **Исследование биоактивных стекол для медицины** / Ю. Н. Хрол, Н. И. Заяц // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 26–30.

В статье представлены результаты исследований биоактивных и резорбционных свойств новых имплантационных материалов на основе стекла и ситаллов в системе $Na_2O - CaO - Al_2O_3 - B_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$ с содержанием, мол. %: Na_2O (0,0–24,5), CaO (24,5–34,0), Al_2O_3 (0,0–24,5), B_2O_3 (0–7), P_2O_5 (6), SiO_2 (45). Биоактивные свойства оценивались путем изучения выделения ионов кальция и фосфора из синтезированных стекол, а также путем установления кристаллических фаз ситаллов. С целью определения резорбируемых свойств биостекол исследовали их химическую устойчивость и структуру. Оценка безопасности разработанных материалов осуществлялась путем определения миграции алюминия и бора, а также исследования рН среды. Результаты исследований позволили установить зависимость степени резорбируемости и биоактивности имплантационных материалов на основе стекла от их состава.

Табл. 6. Ил. 4. Библиогр. – 6 назв.

УДК 666.266:61

Разработка государственных стандартов на медицинское стекло, гармонизированных с международными / И. А. Левицкий [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 31–33.

Разработано 22 государственных стандарта на медицинское стекло, гармонизированных с международными стандартами ИСО. Стандарты устанавливают требования к медицинскому оборудованию, лабораторной стеклянной посуде, емкостям, вспомогательным устройствам и методам испытаний. В стандартах регламентированы требования к внешнему виду, размерам, вместимости, показателям химической устойчивости, термическим и прочностным параметрам. Введение их в действие позволит отечественным предприятиям выпускать конкурентноспособную продукцию, отвечающую современным требованиям, даст возможность устранить технические барьеры, препятствующие свободному обмену товарами между странами.

Библиогр. – 3 назв.

УДК 666.223.9

Дяденко, М. В. **Оптические стекла для световедущих жил** / М. В. Дяденко, И. А. Левицкий // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 34–39.

Статья посвящена актуальным проблемам получения стекол для световедущей жилы оптического стекловолокна, к которым предъявляются высокие требования по устойчивости к кристаллизации и к комплексу физико-химических свойств. В работе определены основные закономерности изменения кристаллизационной способности и физико-химических свойств опытных стекол при введении в их состав модификаторов в количестве 1–6 мол. %. В результате проведенных исследований получен оптимальный состав стекла с высокой кристаллизационной устойчивостью и требуемым комплексом физико-химических свойств.

Ил. 4. Библиогр. – 8 назв.

УДК 666.973.6/666.972.16

Барановская, Е. И. **Получение автоклавного газобетона с улучшенными физико-механическими свойствами** / Е. И. Барановская, А. А. Мечай // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 40–44.

Цель данной работы заключалась в интенсификации процесса гидросиликатного твердения при получении автоклавного газобетона за счет использования добавок, оказывающих влияние на свойства и структуру продуктов взаимодействия при автоклавной обработке. В результате прочность на сжатие для образцов ячеистого бетона с марками по плотности D500–D400, содержащих 1–5 мас. % сульфаломинатного модификатора, увеличилась по сравнению с контрольными в 1,7–2,3 раза. Подобрано оптимальное количество пластифицирующей добавки, вводимой в сырьевую смесь: для ячеистого бетона с маркой по плотности D400 введение 1,5% добавки от массы цемента позволило снизить В/Т в 1,4 раза, прочность на сжатие увеличить в 2,8 раза; для бетона с маркой D500 введение 0,5% добавки от массы цемента снизило В/Т в 1,2 раза, при этом прочность на сжатие увеличилась в 1,9 раза.

Проведенные рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы позволили установить положительное влияние использованных добавок на процесс формирования кристаллической фазы, представленной

в основном низкоосновными гидросиликатами кальция. Указанные соединения значительно увеличивают прочность готовых ячеистобетонных изделий.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 7 назв.

УДК 666.973.6

Марчик, Е. В. **Получение неавтоклавного пенобетона на основе магнезиального цемента** / Е. В. Марчик, С. В. Плышевский, М. И. Кузьменков // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 45–48.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния технологических факторов на основные свойства неавтоклавного пенобетона на каустическом доломите и затворителе – растворе сульфата магния с применением различных пенообразователей. В результате проведенных исследований изучено влияние различных технологических факторов на процесс получения пенобетона на основе каустического доломита и затворителя сульфата магния, вида и содержания пенообразователя, скорости вращения мешалки и длительности перемешивания пенобетонной массы, отношения затворителя и каустического доломита. Установлено, что оптимальным для изготовления пенобетона является применение синтетического пенообразователя «ПБ-2000» с содержанием в рабочем растворе пены 0,3–0,5%. Скорость вращения мешалки – 800–900 об/мин; длительность перемешивания пенобетонной массы – 1,0–1,5 мин; отношение затворителя и каустического доломита (Ж/Т) – 0,4–0,5.

Табл. 1. Ил. 5. Библиогр. – 4 назв.

УДК 541.183:543.422:546.98

Коваленко, Н. А. **ИК-спектроскопическое изучение состояния меди и палладия в титаноксидных катализаторах окисления СО** / Н. А. Коваленко // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 49–53.

Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО изучено влияние способов приготовления и условий предварительной обработки на формирование Pd и Cu активных центров в меднопалладиевых титаноксидных катализаторах окисления СО. В результате взаимодействия металл – носитель нанесенные Pd и Cu обладают повышенной способностью к восстановлению, что приводит к изменению их адсорбционных свойств.

Ил. 6. Библиогр. – 16 назв.

УДК 539.16.04:541.183.03:553.625

Перспективы использования запасов трепела Беларуси в качестве сорбентов радионуклидов для очистки жидких радиоактивных отходов / Л. Н. Москальчук [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 54–57.

Изучены кинетика и равновесие процесса сорбции Cs-137 и Sr-85 на природном карбонатсодержащем трепеле. Показано, что сорбционное выделение Cs-137 и Sr-85 на трепеле из водных растворов протекает в две стадии, различающиеся скоростями сорбции. Установлено влияние параметров процесса сорбции (продолжительность сорбции, pH среды, солесодержание и химический состав растворов) на эффективность извлечения радионуклидов Cs-137 и Sr-85 трепелом из растворов в статических условиях. Определены коэффициенты распределения и емкость трепела. Выявлена перспективность использования трепела для очистки низкоактивных ЖРО с соевым фоном до 4 г/л и содержанием органических веществ до 0,2 г/л.

Ил. 6. Библиогр. – 8 назв.

УДК 54-165+537.31/32

Клындюк, А. И. **Термоэлектрические свойства керамики на основе плюмбата бария** / А. И. Клындюк, Н. В. Сазанович, Е. А. Чижова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 58–60.

Исследовано влияние гетеровалентного замещения бария и свинца, а также изовалентного замещения бария кальцием в структуре BaPbO₃ на значения его электросопротивления и термо-ЭДС. Показано, что величина термо-ЭДС плюмбата бария уменьшается при донорном замещении катионов свинца или акцепторном – катионов бария, вследствие чего значительно возрастают значения фактора мощности и термоэлектрической добротности керамики на основе BaPbO₃. Полученные результаты могут быть использованы для разработки оксидных термоэлектриков с улучшенными характеристиками.

Ил. 1. Библиогр. – 10 назв.

УДК 666.76:54.057

Подболотов, К. Б. **Влияние вида кремнеземсодержащего компонента и некоторых добавок на параметры процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и свойства материалов в системе Al – SiO₂ – C** / К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 61–66.

В статье рассмотрено влияние вида и дисперсности кремнеземсодержащего компонента и добавок бентонита, каолина и технического глинозема на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза керамических огнеупорных материалов в системе Al – SiO₂ – C. Показаны зависимости скорости горения,

структуры и свойств продуктов СВС от размеров частиц кремнеземсодержащего компонента и добавок бентонита, каолина и технического глинозема.

Ил. 6. Библиогр. – 11 назв.

УДК 544.723.212+661.183

Подтероб, А. П. **Применение адсорбционной модели Фрейндлиха для оценки накопительных свойств некоторых природных сорбентов** / А. П. Подтероб, Т. Н. Кийко // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 67–70.

Экспериментально показано, что сорбция катионов металлов (натрия, цезия, стронция, бария, цинка, кадмия, ртути, меди, серебра, палладия) и катионных ПАВ (хлоридов цетилпиридиния и октадециламмония) сорбентами, полученными на основе целлюлозы, лигнина, торфа и мха, описывается изотермой адсорбции Фрейндлиха в диапазонах концентраций равновесного раствора 10^{-6} – 10^{-1} моль экв/л.

Получены уравнения, связывающие степень извлечения компонента из раствора с параметрами уравнения адсорбции Фрейндлиха, а также массой сорбента, объемом раствора и его исходной концентрацией. Обсуждается значение природных сорбирующих материалов в депонировании тяжелых металлов в окружающей среде.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 6 назв.

УДК 66.071.7

Протасов, С. К. **Разработка технологической схемы улавливания загрязняющих веществ из газовых выбросов предприятий** / С. К. Протасов, В. Н. Марцуль, В. А. Ашуйко // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 71–76.

В работе представлено обоснование выбора технологической схемы для улавливания этанола из паровоздушной смеси. Приведены результаты обследования существующего производства. Представлена методика расчета и подбора оборудования для разработанной схемы. Выполнены расчеты абсорбера и холодильника парогазовой смеси, которые показали возможность использования газохода в качестве корпуса абсорбера и холодильника.

Ил. 3. Библиогр. – 3 назв.

УДК 546.26:544.4

Кушель, Д. И. **Расчет констант скоростей процессов диффузии димера углерода в стенке однослойной углеродной нанотрубки типа (10, 10)** / Д. И. Кушель, Л. И. Красовская // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 77–80.

В данной работе с помощью методов молекулярной динамики исследованы процессы диффузии димера углерода в стенке однослойной углеродной нанотрубки с индексами хиральности (10, 10) в диапазоне температур 1500–3250 К. Установлено, что миграция димера по поверхности нанотрубки носит характер быстрых переходов между относительно долгоживущими метастабильными состояниями. Полученные константы скорости данных процессов аппроксимированы выражениями типа уравнения Аррениуса.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 13 назв.

УДК 541.124+546.431

Кристаллическая структура и магнитные свойства высококоэрцитивных ферритов $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($Sr_{0,85}Ca_{0,15}$) $_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ при температурах 6–300 К в магнитных полях до 14 Т / Д. Д. Польшко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 81–84.

Изучены кристаллическая структура и магнитные свойства ферритов $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($Sr_{0,85}Ca_{0,15}$) $_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$). На основе данных рентгеновских дифрактограмм показано, что однофазные образцы ферритов со структурой магнетоплюмбита образуются при $x \leq 0,3$. Установлена зависимость параметров a , c и объема элементарной ячейки V от степени замещения x .

Поскольку намагниченность насыщения n_s , остаточная намагниченность n_r при комнатной температуре для ферритов $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ при увеличении степени замещения x до 0,2 увеличиваются на 4,2 и 12,14% соответственно, а коэрцитивная сила σH_c не уменьшается, то можно полагать, что у постоянных магнитов из ферритов $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($x = 0,1–0,2$) энергетическое произведение $(BH)_{max}$ будет выше, чем у магнитов из ферритов $SrFe_{12}O_{19}$.

Табл. 2. Ил. 5. Библиогр. – 6 назв.

УДК 667.662.1/51

Исследование состава и свойств осадков, образующихся при очистке сточных вод на РУП «МТЗ» / Л. С. Ещенко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 85–88.

Исследованы состав и свойства исходных, модифицированных, термообработанных шламов как вторичного сырья для производства технических материалов, в частности флюсуемых добавок, пигментов, пигментов-наполнителей. Показано, что осадки, полученные при очистке сточных вод с помощью ферроферригидрозоля (ФФГ), представляют собой смесь оксигидратов железа с адсорбированными на них соединениями цинка, никеля, хрома, фосфора. Установлено, что модифицирование шламов фосфорной кислотой приводит

к резкому снижению содержания водорастворимых солей, в том числе хроматов, в продуктах термообработки шлама и изменению их дисперсного состава: уменьшается число и размер агломератов.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 8 назв.

УДК 661.185

Ещенко, Л. С. **Оценка состояния производства синтетических моющих средств и их качества** / Л. С. Ещенко, А. В. Лис, А. И. Сумич // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 89–91.

Оценено состояние мирового рынка синтетических моющих средств (СМС) различного целевого назначения, их производства в Беларуси. Отмечено, что в настоящее время в республике имеется свыше десяти производителей, среди которых лидирующее место занимает ОАО «Бархим». Проанализированы данные, опубликованные в литературе, относительно получения таблетированных, гранулированных, чешуйчатых, пастообразных и гелеобразных СМС. Приведена их классификация, охарактеризованы составы и способы производства моющих средств технического и бытового назначения. Показаны роль наполнителей, их состав в производстве фосфатных, малофосфатных и бесфосфатных СМС. Отмечены перспективные направления производства на современном этапе.

Ил. 1. Библиогр. – 8 назв.

УДК 661.833

Дормешкин, О. Б. **Исследование состава продукции ОАО «Гомельский химический завод», экспортируемой в страны Европейского союза, в соответствии с требованиями регламента REACH** / О. Б. Дормешкин, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 92–97.

Представлены результаты исследований состава продукции ОАО «Гомельский химический завод», экспортируемой в страны Европейского Союза. Определено качественное и количественное содержание химических веществ, входящих в состав продукции предприятия: алюминия фтористого технического, криолита искусственного технического, сульфата натрия безводного, удобрений азотно-фосфорно-калийных комплексных сложносмешанных марок 10:19:25, 16:16:16, суперфосфата аммонизированного, аммофоса, а также образцов азотно-фосфорно-калийного комплексного сложносмешанного удобрения марки 7:16:31 (В) и сложносмешанного удобрения, имеющего в качестве азотсодержащего компонента аммонийную селитру.

С использованием методов рентгенофазового, ИК-спектрального, дериватографического, электронно-микроскопического, гранулометрического, масс-спектроскопического анализов, а также расчетов балансов по отдельным катионам и анионам с учетом их зарядов установлен и уточнен химический, фазовый, количественный и минералогический состав, изучены физические, структурно-механические и физико-химические свойства продукции

Табл. 4. Ил. 4. Библиогр. – 5 назв.

УДК 661.833

Физико-химические особенности кислотного разложения Сирийских фосфоритов и фосфоритов Каратау / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 98–102.

Представлены результаты исследований кислотного разложения альтернативных видов фосфатного сырья. Полученные данные позволили установить физико-химические особенности кислотного разложения фосфоритов Каратау и Сирийских фосфоритов, обусловленные различием в минералогическом составе и свойствах образующихся кристаллов фосфогипса.

Обоснован оптимальный технологический режим процесса кислотного разложения указанных видов фосфатного сырья, обеспечивающий достижение максимальной степени разложения при минимальном количестве введенной в процесс жидкой фазы, что позволит значительно снизить энергетические затраты на последующих стадиях гранулирования и сушки при получении комплексных фосфорсодержащих NP и NPK удобрений.

Ил. 5. Библиогр. – 3 назв.

УДК 622.363.2+622.368

Исследование процессов выделения магния и кальция из оборотных щелоков производства хлорида калия / В. О. Шабловский [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 103–105.

Рассмотрены способы выделения соединений магния и кальция из оборотных щелоков производства калийных удобрений ОАО «Беларуськалий».

Установлено, что для раздельного выделения кальция необходимо осаждать в виде гидрофосфата кальция, а магний – в виде гидроксида магния.

Разработана схема опытной установки для раздельного выделения солей кальция и магния из оборотных щелоков.

Ил. 2. Библиогр. – 5 назв.

УДК 66.097.38

Комплексная переработка отходов алюмо-ванадиевого катализатора / В. О. Шабловский [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических соединений. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 106–109.

Предложена схема комплексной переработки использованных алюмо-ванадиевых катализаторов типа АВК-10, содержащих в своем составе ~81,1% Al_2O_3 , ~11,9% V_2O_5 и сорбированную воду, которая предполагает также утилизацию носителя катализатора и использование полученных продуктов.

При обработке фосфорной кислотой и некоторыми другими реагентами в различных технологических режимах можно обеспечить осаждение алюминия в виде одной из фосфатных форм, сохранив ванадий в маточном растворе.

Выделенные соединения алюминия, в частности дигидрат дигидротрифосфата алюминия ($H_2AlP_3O_{10} \cdot 2H_2O$), могут активно поглощать аммиак, гидразин, амины и др. При упаривании маточного раствора выделен фосфат ванадила, который проявил высокую каталитическую активность при дегидратации спиртов.

Табл. 4. Библиогр. – 9 назв.

УДК 658.54+662.676

Методика расчета потребления природного газа при его транспорте по системе магистральных трубопроводов / П. М. Клепацкий, В. Н. Фарафонов, Т. Ф. Шкарупа // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических соединений. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 110–113.

В статье предложена методика расчета потребления природного газа при его транспорте по системе магистральных трубопроводов. Проведен анализ потребления природного газа объектами газотранспортной системы. Предложена структура потребления природного газа. Разработаны аналитические зависимости и определен набор параметров, необходимых для расчета потребления объемов природного газа. На основании опытных данных найдены численные значения этих выражений. Методика вошла в стандарт предприятия ОАО «Белтрансгаз» для осуществления расчетов норм потребления природного газа при его транспорте по системе магистральных трубопроводов.

Табл. 2. Ил. 4.

УДК 536.42+537.31+546.73+54-165

Кристаллическая структура и электрофизические свойства кобальтитов-галлатов лантана / Н. Н. Лубинский [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических соединений. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 114–118.

Показано, что в системе $LaCoO_3 - LaGaO_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов, причем морфотропная граница перехода кристаллической структуры твердых растворов $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$ из ромбоэдрически искаженную структуру перовскита расположена вблизи состава твердого раствора со значением $x \approx 0,7$. На воздухе в интервале температур 300–1050 К исследованы электропроводность и коэффициент термо-ЭДС образцов. Установлено, что зависимость удельной электропроводности от температуры для твердых растворов с малыми значениями x носит S-образный характер. Рассчитаны значения энергии активации электропроводности, проанализирована их зависимость от температуры и величины x . Показано, что температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС носит сложный (немонотонный) характер. Оценена доля ионов Co^{3+} , ответственных за электропроводность. На основании рассчитанных значений фактора мощности показано, что кобальтит состава $LaCo_{0,8}Ga_{0,2}O_3$ является перспективным для практического применения в качестве термоэлектрического материала.

Табл. 2. Ил. 5. Библиогр. – 12 назв.

УДК 663.833+620.197.1

Влияние ингибиторов коррозии на физико-химические свойства суспендированных жидких комплексных удобрений / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических соединений. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 119–122.

Изучено влияние наиболее эффективных ингибиторов коррозии на устойчивость, структурно-реологические свойства суспендированных жидких комплексных удобрений. Показано, что использование ингибиторов коррозии при получении СЖКУ оказывает положительное действие на их физико-химические свойства: повышается стабильность и текучесть, а также уменьшается скорость расслоения суспендированных удобрений при их хранении и транспортировке.

Табл. 4. Ил. 2. Библиогр. – 4 назв.

УДК 541.18:661.85

Регулирование структурно-реологических и технологических свойств различных минеральных дисперсий с применением в качестве реагентов-понижителей вязкости эмульсий аполярных веществ / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических соединений. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 123–127.

Разработаны новые составы эмульсий различных аполярных веществ на основе отечественного сырья: кубовых остатков переработки рапсового масла, жирового гудрона, экстракта фенольной очистки масел и др. в качестве понижителей вязкости и различных суспензий. Установлено, что наиболее эффективными понижителями вязкости минеральных дисперсных систем являются смеси эмульсий аполярных веществ с лигносульфонатами. При их применении улучшаются технико-экономические показатели в процессе производства различных материалов: калийных удобрений, цемента и известки, – за счет снижения затрат на их сушку.

Табл. 3. Ил. 2. Библиогр. – 3 назв.

УДК 66.048.375

Павлечко, В. Н. **Сравнение интенсивности перемешивания жидкости в некоторых моделях** / В. Н. Павлечко, В. Н. Гуляев // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 128–132.

Рассмотрены некоторые способы выражения интенсивности перемешивания жидкости на ступени контакта паровой и жидкой фаз с использованием секционной, диффузионной моделей и варианта массообмена, условия связи идеальной и реальной тарелок которого соответствуют модели Мерффри при анализе эффективности в жидкой фазе. Установлены зависимости интенсивности перемешивания жидкости на ступени от числа секций идеального перемешивания жидкости в секционной модели и от числа Пекле в диффузионной модели для противоточного и перекрестного движения паровой и жидкой фаз. С целью упрощения аналитических выражений предложено оценивать интенсивность перемешивания жидкости величиной, обратной пропорциональной числу секций идеального перемешивания для перекрестного движения фаз. 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.

Ил. 2. Библиогр. – 11 назв.

УДК 66.048.375

Павлечко, В. Н. **Сравнительный анализ эффективности массообмена при перекрестном движении фаз** / В. Н. Павлечко, Н. А. Николаев // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 133–136.

Проведено сравнение эффективности вариантов массообмена, использующих условия связи идеальной и реальной тарелок, характерные для известных моделей Мерффри и Хаузена, и комплексной модели при перекрестном движении взаимодействующих фаз. 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 перекрестном токе вариантов массообмена, имеющих условия связи идеальной и реальной тарелок, свойственные определению эффективности по Мерффри в паровой фазе, при величине коэффициента фазового равновесия, приближающегося к единице, варианта массообмена с условиями связи вышеуказанных тарелок, характерными для определения эффективности по Хаузену, при $m \gg 1$, а обобщающей их комплексной модели – при любых значениях коэффициента.

Ил. 3. Библиогр. – 8 назв.

УДК 661.98+66.071.7

Ершов, А. И. **Опытно-промышленные исследования абсорбции оксидов азота селективными поглотителями** / А. И. Ершов, А. П. Голдар // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 137–140.

Одной из важнейших проблем при охране окружающей среды является защита воздушного бассейна от выбросов в атмосферу вредных веществ, включая и оксиды азота на предприятиях связанного азота. В данной статье дается анализ негативных факторов применения очистки отходящих газов в производстве азотной кислоты каталитическим восстановлением NO_x с использованием аммиака и приводятся результаты опытно-промышленных исследований абсорбционного способа очистки селективным поглотителем с применением более совершенных контактных устройств барботажно-прямоточного принципа действия.

Табл. 2. Ил. 5. Библиогр. – 3 назв.

УДК 66.021.3.081

Лютаревич, И. А. **Исследование гидродинамики в роторном дисперсионно-пленочном аппарате** / И. А. Лютаревич, В. А. Марков // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 141–143.

В статье приведены результаты экспериментальных исследований гидродинамики роторного дисперсионно-пленочного аппарата. Изучен относительный унос жидкости и предложена аналитическая зависимость для его расчета. Представлены результаты полупромышленных испытаний разработанного аппарата и получена высокая эффективность для процесса мокрой очистки газа.

Ил. 6. Библиогр. – 7 назв.

УДК 621.565.942/944

Сухоцкий, А. Б. **Эффективность применения теплообменных аппаратов с пластинами сетчатопоточного типа с завихрителями** / А. Б. Сухоцкий // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 144–147.

В данной работе проведено исследование целесообразности применения пластин сетчатопоточного типа с завихрителями. У таких пластин по сравнению с пластинами без завихрителей выше коэффициент теплопередачи. Однако высокое значение гидравлических сопротивлений каналов ограничивает область их эффек-

тивного применения. Кроме того, на целесообразность использования пластины влияет ее размер. Наилучший материалоемкий эффект дает пластина без завихрителей с небольшой глубиной гофр (1,8 мм). Однако эксплуатация теплообменников с такими пластинами в системах теплоснабжения с теплоносителем, имеющим большое содержание минеральных примесей, может привести к быстрому забиванию каналов. Оптимальным вариантом для применения в системах теплоснабжения из исследованных пластин является М6М без завихрителей с глубиной гофр 3 мм и углом их расхождения 120°.

Табл. 1. Ил. 5. Библиогр. – 4 назв.

УДК 621.565.942/944

Сухоцкий, А. Б. **Оценка потерь давления в распределительном коллекторе пластинчатого теплообменного аппарата** / А. Б. Сухоцкий // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 148–150.

В данной работе проведена экспериментальная оценка влияния потерь давления в коллекторе на общие потери в пластинчатом теплообменнике в зависимости от числа пластин. Потери давления в коллекторе пластинчатого теплообменника существенны (при 150 каналах достигают 70% от общих потерь в теплообменном аппарате). При скоростях потока в межпластинчатом канале от 0,08 до 1 м/с (числе Рейнольдса от 300 до 3200) не наблюдается явной зависимости коэффициента гидравлического сопротивления от числа Рейнольдса. Получено подтвержденное экспериментом выражение для определения потерь давления в пластинчатом теплообменнике.

Ил. 5. Библиогр. – 3 назв.

УДК 629.039.58

Андрижиевский, А. А. **Вероятностный анализ потенциальных рисков при эксплуатации ядерных энергетических установок** / А. А. Андрижиевский, А. Г. Трифонов, Ю. Е. Крюк // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 151–155.

В статье рассмотрены современные принципы и методы проведения анализа безопасности атомных станций, определены основные уровни осуществления вероятностного анализа безопасности. Показана многозначность использования понятия «риск» в ядерной безопасности и его интерпретация для каждого уровня анализа. Изложены основные методические подходы к вероятностной оценке риска.

Приведены и обсуждены численные значения риска в области безопасной эксплуатации атомных станций. Сделан вывод о необходимости осуществления вероятностного анализа безопасности на этапе подготовки к строительству атомной станции.

Ил. 2. Библиогр. – 7 назв.

УДК 66.048

Калишук, Д. Г. **Применение метода Хорвата и Шуберта при расчетах колонн четкой ректификации азеотропных смесей** / Д. Г. Калишук, Н. П. Саевич, Е. Н. Слабко // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 156–158.

Проведен анализ методик графического определения числа теоретических ступеней в колоннах четкой ректификации. Показано, что метод Хорвата и Шуберта неприменим без доработки для расчетов колонн четкой ректификации азеотропных смесей. Описаны приемы, с помощью которых указанный метод может быть использован для нахождения числа теоретических ступеней в колоннах четкой ректификации азеотропных смесей. Приведены примеры расчетов по усовершенствованному методу.

Ил. 4. Библиогр. – 3 назв.

УДК 620.922

Андрижиевский, А. А. **Анализ эффективности внедрения биогазовых комплексов в условиях Республики Беларусь** / А. А. Андрижиевский, Н. Ф. Капустин, Л. В. Новаш // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 159–162.

Рассмотрена технология получения биогаза из отходов сельскохозяйственного производства. Описано основное оборудование биогазовых комплексов и приведены основные параметры работы биогазовых установок.

Представлены данные по пилотной эксплуатации биогазового энергетического комплекса РУП «Племптицецех завод “Белорусский”» в г. п. Заславль.

Показано, что использование биогазовых комплексов для утилизации животноводческих стоков позволяет получать не только электрическую и тепловую энергию, но и высококачественные удобрения.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 3 назв.

УДК 66.084

Боровский, Д. Н. **Математическое моделирование движения мелющих тел на роторе вертикальной центробежной мельницы** / Д. Н. Боровский, П. Е. Вайтехович, Д. В. Семененко // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 163–166.

В статье рассмотрены проблемы получения тонкодисперсных порошков, в частности наноматериалов. Выявлены наиболее перспективные методы и оборудование для их получения. Описаны основные конструкции вертикальных центробежных мельниц и происходящие в них воздействия на обрабатываемый материал. Представлена методика расчета движения мелющих тел по ротору для дальнейшего определения его геометрических размеров, главными из которых являются диаметр и высота ротора. Согласно составленной модели выведена траектория движения мелющего тела по плоскому дну, а также определена высота его подъема в зависимости от величины угловой скорости и геометрических размеров ротора.

Ил. 4. Библиогр. – 16 назв.

УДК 621.1.016+536.24

Самойлюкович, Н. Г. **Влияние термического контактного сопротивления биметаллических ребристых труб на эффективность аппаратов воздушного охлаждения** / Н. Г. Самойлюкович, В. И. Володин // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 167–170.

В данной работе исследуется влияние термического контактного сопротивления биметаллических ребристых труб на эффективность аппаратов воздушного охлаждения. Выявлено, что наличие контактного сопротивления снижает тепловой поток аппарата. Для рассмотренных рабочих сред (этиленгликоль, вода, дизельное масло) в случае допустимых значений контактного сопротивления до $0,0025 \text{ м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$ тепловой поток может уменьшаться до 5%, что требует компенсации за счет дополнительной затраты энергии на прокачку воздуха приблизительно на 20%. При существенном возрастании термического контактного сопротивления до $0,005 \text{ м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$ тепловой поток аппарата может снижаться до двух раз, а затраты энергии для поддержания его на постоянном уровне возрастут до 60%.

Ил. 5. Библиогр. – 9 назв.

УДК 620.9:657.471:944.1+697

Здитовецкая, С. В. **Утилизация теплоты в системе приточно-вытяжной вентиляции с использованием теплового насоса** / С. В. Здитовецкая, В. И. Володин // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 171–173.

В работе приводятся результаты исследования по использованию компрессионного теплового насоса для утилизации сбросного тепла в системе приточно-вытяжной вентиляции. Определено, что для рассмотренной системы вентиляции и диапазона температур приточного воздуха от -10 до $+6 \text{ °C}$ тепловой насос позволяет уменьшить потребление теплоты на 30–80%. Возможно улучшение показателей нагрева воздуха с привязкой к конкретному проекту.

Ил. 6. Библиогр. – 6 назв.

УДК 532.517:621.928

Волк, А. М. **Расчет траектории движения твердых частиц в закрученном потоке** / А. М. Волк, А. И. Вилькоцкий, А. Э. Левданский // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 174–179.

Составлена математическая модель и выполнен расчет движения твердых частиц под воздействием закрученного газового потока в цилиндрическом элементе. Исследована гидродинамика газового потока и рассмотрены действующие на твердую частицу силы, как в основном потоке, так и при контакте с цилиндрической поверхностью. Полученные результаты могут быть использованы для исследования процессов разделения двухфазных потоков в вихревых аппаратах.

Ил. 5. Библиогр. – 11 назв.

УДК 621.928

Влияние отбойно-вихревой ступени разделения на эффективность гравитационного классификатора / Д. И. Чиркун [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 179–181.

В статье представлены материалы по исследованию влияния отбойно-вихревой ступени разделения на эффективность гравитационного классификатора. Проанализирована причина снижения качества производимых продуктов в гравитационных аппаратах при низких границах разделения. Предложена новая конструкция двухступенчатого гравитационного классификатора с отбойно-вихревым элементом. Проведены экспериментальные исследования и получены данные по остроте и эффективности классификации, из которых следует, что отбойно-вихревая ступень позволяет значительно снизить границу разделения в гравитационном аппарате до 100 мкм и менее без существенного падения эффективности разделения, что дает возможность использовать его для производства тонкодисперсных порошков, агрегировать в помольные установки с мельницами тонкого измельчения.

Ил. 3. Библиогр. – 5 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ.....	3
Жарский И. М., Орехова С. Е., Курило И. И. Электрохимическое исследование ванадийсодержащих электролитов	3
Радченко С. Л., Радченко Ю. С., Орехова С. Е. Ванадийсодержащие цветные глазури	9
Салычиц О. И., Орехова С. Е. Температурный коэффициент линейного расширения керамических материалов, образующихся в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, модифицированной оксидами MnO , FeO , CuO , Cu_2O и ZnO , при нагревании.....	12
Левицкий И. А., Баранцева С. Е., Мазура Н. В., Лугин В. Г., Кононович В. М. Процессы формирования полуфриттованных износостойких цирконийсодержащих покрытий керамических плиток для полов	17
Соколовский А. Е., Радион Е. В., Назаренко Н. В. Гидрохсокомлексообразование в системах $Fe^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Fe^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$	23
Хрол Ю. Н., Заяц Н. И. Исследование биоактивных стекол для медицины.....	26
Левицкий И. А., Баранцева С. Е., Заяц Н. И., Трусова Е. Е. Разработка государственных стандартов на медицинское стекло, гармонизированных с международными.....	31
Дяденко М. В., Левицкий И. А. Оптические стекла для световедущих жил	34
Барановская Е. И., Мечай А. А. Получение автоклавного газобетона с улучшенными физико-механическими свойствами	40
Марчик Е. В., Плышевский С. В., Кузьменков М. И. Получение неавтоклавного пенобетона на основе магнезиального цемента.....	45
Коваленко Н. А. ИК-спектроскопическое изучение состояния меди и палладия в титаноксидных катализаторах окисления CO	49
Москальчук Л. Н., Баклай А. А., Лабко В. С., Поволанский Э. И. Перспективы использования запасов трепела Беларуси в качестве сорбентов радионуклидов для очистки жидких радиоактивных отходов.....	54
Клындюк А. И., Сазанович Н. В., Чицова Е. А. Термоэлектрические свойства керамики на основе плюмбата бария	58
Подболотов К. Б., Дятлова Е. М. Влияние вида кремнеземсодержащего компонента и некоторых добавок на параметры процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и свойства материалов в системе $Al - SiO_2 - C$	61
Подтероб А. П., Кийко Т. Н. Применение адсорбционной модели Фрейндлиха для оценки накопительных свойств некоторых природных сорбентов	67
Протасов С. К., Марцуль В. Н., Ашуйко В. А. Разработка технологической схемы улавливания загрязняющих веществ из газовых выбросов предприятий.....	71
Кушель Д. И., Красовская Л. И. Расчет констант скоростей процессов диффузии димера углерода в стенке однослойной углеродной нанотрубки типа (10,10).....	77
Полько Д. Д., Башкиров Л. А., Труханов С. В., Лобановский Л. С. Кристаллическая структура и магнитные свойства высококоэрцитивных ферритов $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$, $(Sr_{0,85}Ca_{0,15})_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ при температурах 6–300 К в магнитных полях до 14 Т	81
Ещенко Л. С., Салоников В. А., Жук Г. М., Малицкая Л. Ю. Исследование состава и свойств осадков, образующихся при очистке сточных вод на РУП «МТЗ»	85
Ещенко Л. С., Лис А. В., Сумич А. И. Оценка состояния производства синтетических моющих средств и их качества.....	89
Дормешкин О. Б., Черчес Г. Х., Гаврилюк А. Н. Исследование состава продукции ОАО «Гомельский химический завод», экспортируемой в страны Европейского Союза, в соответствии с требованиями регламента REACH	92
Дормешкин О. Б., Воробьев Н. И., Черчес Г. Х., Гаврилюк А. Н. Физико-химические особенности кислотного разложения Сирийских фосфоритов и фосфоритов Каратау.....	98
Шабловский В. О., Тучковская А. В., Рухля В. А., Пап О. Г., Ивашина О. В., Стромский А. С. Исследование процессов выделения магния и кальция из оборотных щелоков производства хлорида калия	103

Шабловский В. О., Тучковская А. В., Рухля В. А., Пап О. Г., Ивашина О. В. Комплексная переработка отходов алюмо-ванадиевого катализатора.....	106
Клепацкий П. М., Фарафонов В. Н., Шкарупа Т. Ф. Методика расчета потребления природного газа при его транспорте по системе магистральных трубопроводов.....	110
Лубинский Н. Н., Петров Г. С., Башкиров Л. А., Кандидатова И. Н. Кристаллическая структура и электрофизические свойства кобальтитов-галлатов лантана.....	114
Можейко Ф. Ф., Поткина Т. Н., Гончарик И. И. Влияние ингибиторов коррозии на физико-химические свойства суспендированных жидких комплексных удобрений.....	119
Можейко Ф. Ф., Шевчук В. В., Гончарик И. И., Войтенко А. И., Федоров И. В. Регулирование структурно-реологических и технологических свойств различных минеральных дисперсий с применением в качестве реагентов-понижителей вязкости эмульсий аполярных веществ.....	123

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА, ТЕПЛОТЕХНИКА И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ 128

Павлечко В. Н., Гуляев В. Н. Сравнение интенсивности перемешивания жидкости в некоторых моделях.....	128
Павлечко В. Н., Николаев Н. А. Сравнительный анализ эффективности массообмена при перекрестном движении фаз.....	133
Ершов А. И., Голдар А. П. Опытные-промышленные исследования абсорбции оксидов азота селективными поглотителями.....	137
Лютаревич И. А., Марков В. А. Исследование гидродинамики в роторном дисперсионно-пленочном аппарате.....	141
Сухоцкий А. Б. Эффективность применения теплообменных аппаратов с пластинами сетчато-поточного типа с завихрителями.....	144
Сухоцкий А. Б. Оценка потерь давления в распределительном коллекторе пластинчатого теплообменного аппарата.....	148
Андрижиевский А. А., Трифионов А. Г., Крюк Ю. Е. Вероятностный анализ потенциальных рисков при эксплуатации ядерных энергетических установок.....	151
Калишук Д. Г., Саевич Н. П., Слабко Е. Н. Применение метода Хорвата и Шуберта при расчетах колонн четкой ректификации азеотропных смесей.....	156
Андрижиевский А. А., Капустин Н. Ф., Новаш Л. В. Анализ эффективности внедрения биогазовых комплексов в условиях Республики Беларусь.....	159
Боровский Д. Н., Вайтехович П. Е., Семененко Д. В. Математическое моделирование движения мелющих тел на роторе вертикальной центробежной мельницы.....	163
Самойлюкович Н. Г., Володин В. И. Влияние термического контактного сопротивления биметаллических ребристых труб на эффективность аппаратов воздушного охлаждения.....	167
Здитовецкая С. В., Володин В. И. Утилизация теплоты в системе приточно-вытяжной вентиляции с использованием теплового насоса.....	171
Волк А. М., Вилькоцкий А. И., Левданский А. Э. Расчет траектории движения твердых частиц в закрученном потоке.....	174
Чиркун Д. И., Ярмолик С. В., Левданский А. Э., Левданский Э. И. Влияние отбойно-вихревой ступени разделения на эффективность гравитационного классификатора.....	179
РЕФЕРАТЫ	182

Научное издание

Труды Белорусского государственного
технологического университета

Серия III

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Выпуск XVII

Редактор *О. А. Бычковская*
Компьютерная верстка *Д. С. Семижен*

Подписано в печать 01.12.2009. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 22,4. Уч.-изд. л. 24,9.
Тираж 75 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
Свидетельство № 1995 от 27.02.2003.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

