

**ВЕСТНИК**  
НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

---

*Сборник научных трудов*

*Тематический выпуск*

*«Химия, химическая технология и экология»*

**13'2008**

Издание основано Национальным техническим университетом «ХПИ»  
в 2001 году

**Госиздание**

Свидетельство Госкомитета  
По информационной политике Украины  
КВ № 5256 от 2 июля 2001 года

**КООРДИНАЦИОННЫЙ СОВЕТ**

**Председатель**

Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, д-р техн. наук, проф.

**Секретарь координационного совета**

К.А. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук

А.П. Марченко, д-р техн. наук, проф.  
Е.И. Сокол, д-р техн. наук, проф.  
Е.Е. Александров, д-р техн. наук, проф.  
А.В. Бойко, д-р техн. наук, проф.  
Т.С. Воропай, д-р фил. наук, проф.  
М.Д. Годлевский, д-р техн. наук, проф.  
А.И. Грабченко, д-р техн. наук, проф.  
В.Г. Данько, д-р техн. наук, проф.  
В.Д. Дмитриенко, д-р техн. наук, проф.  
В.В. Епифанов, д-р техн. наук, проф.  
П.А. Качанов, д-р техн. наук, проф.  
А.Ф. Кириченко, д-р техн. наук, проф.  
В.Б. Клепиков, д-р техн. наук, проф.  
В.И. Кравченко, д-р техн. наук, проф.  
О.К. Морачковский, д-р техн. наук, проф.  
В.И. Николаенко, д-р ист. наук, проф.  
П.Г. Перерва, д-р техн. наук, проф.  
Н.И. Погорелов, д-р техн. наук, проф.  
М.И. Рыщенко, д-р техн. наук, проф.  
В.Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.  
В.П. Себко, д-р техн. наук, проф.  
В.И. Таран, д-р техн. наук, проф.  
Ю.В. Тимофеев, д-р техн. наук, проф.  
Н.А. Ткачук, д-р техн. наук, проф.  
М.П. Требин, д-р фил. наук, проф.  
А.Ф. Шеховцов, д-р техн. наук, проф.

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

**Ответственный редактор**

М.И. Рыщенко, д-р техн. наук, проф.

**Ответственный секретарь**

Г.Н. Шабанова, д-р техн. наук, проф.

В.Л. Авраменко, канд. техн. наук, проф.  
Б.И. Байрачный, д-р техн. наук, проф.  
Л.Л. Брагина, д-р техн. наук, проф.  
Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.  
Г.И. Гринь, д-р техн. наук, проф.  
И.Н. Демидов, д-р техн. наук, проф.  
А.М. Каратеев, д-р хим. наук, проф.  
Н.Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф.  
А.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.  
А.П. Мельник, д-р техн. наук, проф.  
А.С. Савенков, д-р техн. наук, проф.  
Г.Д. Семченко, д-р техн. наук, проф.  
С.А. Слободской, д-р техн. наук, проф.  
Р.Д. Сытник, д-р техн. наук, проф.  
Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, д-р техн. наук, проф.  
В.И. Тошинский, д-р техн. наук, проф.  
В.П. Шапорев, д-р техн. наук, проф.

---

**АДРЕС РЕДКОЛЛЕГИИ**

61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21, НТУ «ХПИ»

Кафедра керамики

Тел. (057) 707-60-51

УДК 621.833

**Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”**. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2008. – № 13. – 176 с.

У збірнику представлено теоретичні та практичні результати наукових досліджень та розробок, що виконані викладачами вищої школи, аспірантами, науковими співробітниками, спеціалістами різних організацій та підприємств.

Для наукових співробітників, викладачів, аспірантів, спеціалістів.

В сборнике представлены теоретические и практические результаты научных исследований и разработок, которые выполнены преподавателями высшей школы, аспирантами, научными сотрудниками, специалистами различных организаций и предприятий.

Для научных работников, преподавателей, аспирантов, специалистов.

**Друкується за рішенням Вченої ради НТУ “ХПІ”,  
протокол № 5 від 18.04.2008 р.**

**И.М. РЫЩЕНКО**, канд. техн. наук, **Г.Г. АСЕЕВ**, докт. техн. наук,  
**А.С. САВЕНКОВ**, докт. техн. наук, **Ю.И ВЕЦНЕР**, студ., НТУ “ХПИ”

## **РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ АЗОТНАЯ КИСЛОТА – ОРТОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА – НИТРАТ КАЛЬЦИЯ – ГИДРОКСИД АММОНИЯ**

Виходячи з розробленої теорії міжіонних взаємодій в стаціонарних і нестаціонарних процесах в концентрованих розчинах електролітів, розглянуті теоретичні і кореляційні рівняння розрахунку щільності, теплопровідності, динамічного коефіцієнта в'язкості, теплоємності, тиску пари над розчином, активності води і поверхневого натягнення багатоконпонентної системи азотна кислота - ортофосфорная кислота - нітрат кальцію - гидроксид амонію.

Coming from the developed theory of interionic co-operations in stationary and unstationary processes in the concentrated solutions of electrolytes, theoretical and correlation equalizations of calculation of closeness, heat conductivity, dynamic coefficient of viscosity, heat capacity, pressure of pair are considered above solution, to activity of water and surface-tension of the multicomponent system an aquafortis is ortofosforная acid - nitrate of calcium - gidroksid ammonium.

Азотнокислотная переработка наиболее перспективна для обедненных фосфоритов, залежи которых достаточно в Украине. Содержание  $P_2O_5$  в них составляет 5 – 10 % масс. Проведенными нами исследованиями получена азотнокислотная вытяжка, обработана аммиачной водой для получения удобрения. Основными компонентами азотнокислотной вытяжки являются  $HNO_3 - H_3PO_4 - Ca(NO_3)_2 - NH_4OH$ .

Выбор рациональных методов переработки азотнокислотной вытяжки требует знаний термодинамики, кинетики и различных физико-химических параметров.

На основе разработанной теории межчастичных взаимодействий в стационарных процессах концентрированных растворов электролитов и ряда выводов из нее предложены методы определения физико-химических параметров многокомпонентных систем. Исследовали следующие свойства выбранных растворов  $HNO_3 - H_3PO_4 - Ca(NO_3)_2 - NH_4OH$ : плотность, теплопроводность, динамический коэффициент вязкости, теплоемкость, давление паров над раствором, активность воды и поверхностное натяжение.

Концентрация компонентов в растворе менялась:  $HNO_3$  от 4 до

8 масс. %,  $H_3PO_4$  от 7 до 12 масс. %,  $Ca(NO_3)_2$  от 20 до 35 масс. %,  $NH_4OH$  от 15 до 25 масс. % в интервале температур от 30 до 70 °C.

Плотность растворов рассчитывали по формуле:

$$r = r_0 + \sum_{i=1}^h c_i (A_{1i} + A_{2i} \cdot t + A_{3i} \cdot c_i) \quad (1)$$

где  $r$  – плотность раствора, (кг/м<sup>3</sup>);  $r_0$  – плотность воды, (кг/м<sup>3</sup>);  $h$  – число компонентов раствора;  $c$  – концентрация электролита, (масс. %);  $t$  – температура, (°C);  $A_{ij}$  – коэффициенты полученные на основе обработки методом регрессионного анализа собственных экспериментальных данных и приведенных в научной литературе для полученного нами азотно-фосфорного удобрения.

Некоторые результаты расчета плотности раствора представлены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость плотности от концентрации  $H_3PO_4$   
 ( $C_{HNO_3} = 8 \text{ масс\%}$ ;  $C_{Ca(NO_3)_2} = 30 \text{ масс\%}$ ;  $C_{NH_4OH} = 20 \text{ масс\%}$ )

		$r, \text{ кг} / \text{ м}^3$	
$C_{H_3PO_4}, \%$		7	12
$t, \text{ }^\circ\text{C}$			
10		1203,5	1263,0
30		1198,9	1258,7
40		1195,3	1255,1
50		1190,9	1250,8
60		1185,9	1245,7
70		1180,2	1240,1
80		1174,1	1233,9
90		1167,3	1227,3

Теплопроводность многокомпонентных растворов электролитов рассчитывали по формуле:

$$I = I_0(1 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot c_i), \quad (2)$$

где  $I$  – теплопроводность раствора ( $\text{Вт м}^{-1} \text{К}^{-1}$ );  $I_0$  – теплопроводность воды ( $\text{Вт м}^{-1} \text{К}^{-1}$ );  $c_i$  – концентрация  $i$  – го компонента в многокомпонентном растворе;  $k$  – число компонентов раствора;  $b_i$  – коэффициенты полученные методом регрессионного анализа собственных данных и приведенных в научной литературе.

Результаты расчета теплопроводности раствора представлены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость теплопроводности от концентрации  $H_3PO_4$

( $C_{HNO_3} = 8\text{масс}\%$ ;  $C_{Ca(NO_3)_2} = 30\text{масс}\%$ ;  $C_{NH_4OH} = 20\text{масс}\%$ )

		$I, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	
$C_{H_3PO_4}, \%$		7	12
$t, ^\circ\text{C}$			
20		0,582	0,572
25		0,592	0,582
30		0,603	0,592
35		0,613	0,603
40		0,624	0,613
45		0,634	0,624
50		0,645	0,634

Динамический коэффициент вязкости  $h$  ( $\text{Па} \cdot \text{с}$ ) разработанного раствора рассчитывали по формуле:

$$V = \sum_{i=1}^k c_i (A_{0i} + A_{1i} + A_{2i} \cdot c_i + A_{3i} \cdot t^2), \quad (3)$$

где  $h_0$  – динамический коэффициент вязкости воды, ( $\text{Па} \cdot \text{с}$ );  $k$  – число компонентов электролита в растворе;  $c_i$  – масс. доля  $i$ -го компонента в многокомпонентном растворе, (%);  $t$  – температура, ( $^\circ\text{C}$ );  $A_{ji}$  – коэффициенты полученные на основе обработки методами регрессионного анализа собст-

венных экспериментальных данных и приведенных в научной литературе для большого количества электролитов.

Их значения для компонентов раствора представлены в таблице 3.

Таблица 3

Зависимость динамического коэффициента вязкости от концентрации  $H_3PO_4$ ,

( $C_{HNO_3} = 8 \text{ масс\%}$ ;  $C_{Ca(NO_3)_2} = 30 \text{ масс\%}$ ;  $C_{NH_4OH} = 20 \text{ масс\%}$ )

		$h \cdot 10^{-3}, \text{Па} \cdot \text{с}$	
$C_{H_3PO_4}, \%$		7	12
$t, ^\circ\text{C}$			
30		2,508	2,916
40		2,047	2,368
50		1,715	1,974
60		1,468	1,680
70		1,280	1,455
80		1,135	1,279
90		1,020	1,141

Теплоемкость многокомпонентного раствора  $C_p$  ( $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) можно рассчитать по формуле:

$$C_p = C_{p0} + \sum_{i=1}^k (B_{1i} + B_{2i} \cdot c_i + B_{3i} \cdot t + B_{4i} \cdot t^2) c_i, \quad (4)$$

где  $C_{p0}$  – теплоемкость воды, ( $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );  $c_i$  – концентрация  $i$ -го компонента в бинарном изопиестическом растворе, (масс. %);  $t$  – температура, ( $^\circ\text{C}$ );  $c_i$  – концентрация  $i$ -го компонента в многокомпонентном растворе, (масс. %);  $k$  – число компонентов раствора;  $B_{\epsilon_{ni}}$  – коэффициенты, полученные на основе обработки методами регрессионного анализа собственных экспериментальных данных и приведенных в научной литературе для большого количества электролитов.

Их значения для компонентов раствора представлены в таблице 4.

Давление паров воды (Па) над многокомпонентным раствором электролита рассчитывали по уравнению:

$$p = p_0 \exp(2.3026 \sum_{i=1}^k m_i P_i^*), \quad (5)$$

где  $p_0$  – давление паров воды над чистой водой, (Па);  $m_i$  – массовая концентрация электролита в растворе, ( $\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ );  $k$  – число компонентов раствора;  $P_i^*$  – поправочная величина на понижение давления паров воды над многокомпонентным раствором электролита.

Таблица 4

Зависимость теплоемкости от концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$   
 ( $C_{\text{HNO}_3} = 8 \text{ масс\%}$ ;  $C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 30 \text{ масс\%}$ ;  $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 20 \text{ масс\%}$ )

		$C_p$ ( $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	
		7	12
$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}, \%$		
30		3059,2	3081,1
40		3190,6	3269,8
50		3322,5	3462,9
60		3438,1	3645,2
70		3538,3	3819,4

Давление паров воды над чистой водой на линии насыщения рассчитывалось со среднеквадратической погрешностью 39.54 Па и средней относительной погрешностью 0,006 %. Фрагмент результатов расчета давления паров воды над многокомпонентным раствором представлен в таблице 5.

Таблица 5

Зависимость давления паров воды над раствором от концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,

( $C_{\text{HNO}_3} = 8 \text{ масс\%}$ ;  $C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 30 \text{ масс\%}$ ;  $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 20 \text{ масс\%}$ )

		P, Па	
		7	12
$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}, \%$		
30		2354,1	1914,1
40		4454,5	3786,7
50		7953,5	6968,6
60		13405,3	11974,5
70		21421,9	19275,4

Активность воды можно рассчитать по теоретическим и полуэмпирическим уравнениям, приведенных в расчетах [1, 2], где продемонстрированы различные примеры расчета.

В виду ограниченности излагаемого объема работы в данном случае можно порекомендовать формулу:

$$a_w = \exp(2.036 \sum_{i=1}^k m_i P_i^*), \quad (6)$$

Некоторые результаты расчета активности воды над многокомпонентным раствором представлены в таблице 6.

Таблица 6

Зависимость активности воды от концентрации  $H_3PO_4$ ,  
( $C_{HNO_3} = 8 \text{ масс\%}$ ;  $C_{Ca(NO_3)_2} = 30 \text{ масс\%}$ ;  $C_{NH_4OH} = 20 \text{ масс\%}$ )

		$a_w$	
		7	12
$t, ^\circ C$	$C_{H_3PO_4}, \%$		
30		0,5549	0,4512
40		0,6047	0,5134
50		0,6448	0,5650
60		0,6730	0,6012
70		0,6875	0,6186

Поверхностное натяжение многокомпонентного раствора можно рассчитать по формуле:

$$S = S_0 + 0.049(1 - a_w), \quad (7)$$

где  $S$  – поверхностное натяжение многокомпонентного раствора электролита, ( $H \cdot м^{-1}$ );  $S_0$  – поверхностное натяжение воды, ( $H \cdot м^{-1}$ );  $a_w$  – активность воды в многокомпонентном растворе.

Поверхностное натяжение во всей области существования воды с высокой точностью вычислили по формуле:

$$S_0 = B \left( \frac{T_0 - T}{T_0} \right)^m \left[ 1 + b \left( \frac{T_0 - T}{T_0} \right) \right], \quad (8)$$



где  $B = 235.6 \cdot 10^{-3}$ ;  $T_0 = 647.15$ ;  $m = 1.256$ ;  $b = -0.625$ .

Результаты расчета (фрагмент) поверхностного натяжения многокомпонентного раствора представлены в таблице 7.

Таблица 7

Зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации  $H_3PO_4$ ,

( $C_{HNO_3} = 8 \text{ масс\%}$ ;  $C_{Ca(NO_3)_2} = 30 \text{ масс\%}$ ;  $C_{NH_4OH} = 20 \text{ масс\%}$ )

		$s, H \cdot m^{-1}$	
$C_{H_3PO_4}, \%$		7	12
$t, ^\circ C$			
30		0,1071	0,1122
40		0,1022	0,1066
50		0,0977	0,1016
60		0,0937	0,0973
70		0,0905	0,0938

При использовании разработанной теории межмолекулярных взаимодействий в стационарных и нестационарных процессах в концентрированных растворах электролитов выведены уравнения расчета физико-химических свойств многокомпонентных систем растворов электролитов: плотности, теплопроводности, давления паров воды над раствором, активности воды, теплоемкости, поверхностного натяжения, динамического коэффициента вязкости.

Предложенные корреляционные уравнения позволяют рассчитать в широком интервале температур и давлений физико-химические параметры растворов и обладают минимальной погрешностью расчета.

Проведенный комплекс физико-химических исследований позволит оптимально рассмотреть тепломассообменные процессы в технологии сложных удобрений на основе обедненных фосфоритов и создать базу данных для автоматизированного математического моделирования.

**Список литературы:** 1. Асеев Г.Г., Рыщенко И.М., Савенков А.С. Электролиты. Физико-химические параметры концентрированных многокомпонентных систем: монография. Харьков: НТУ "ХПИ", 2005. – 448 с. 2. Асеев Г.Г., Рыщенко И.М., Савенков А.С. Уравнения и определение физико-химических свойств растворов сульфата-нитрата аммония. // Журн. прикл. химии. 2007. – Т. 2. – Вып. 2. – С. 213 – 220.

Поступила в редколлегию 10.04.08

**Г.М. ШАБАНОВА**, докт. техн. наук,  
**О. М. ПРОСКУРНЯ**, канд. техн. наук, НТУ «ХП», **В.В. ХАЙДАРОВА**

## **ФАКТОРИ, ЯКІ ВПЛИВАЮТЬ НА ЯКІСТЬ МЕДИЧНОГО СКЛА ТА ВИРОБІВ З НЬОГО**

У статті наведено узагальнені дані щодо результатів розробки системи управління якістю продукції на ВАТ «Полтавський завод медичного скла». Розроблена система дозволить підвищити конкурентоздатність виробів та забезпечить стабільність якості.

In the article aggregate data are resulted in relation to the results of development of control the system by quality on the VAT «Poltava factory of medical glass». The developed system will allow to promote of competition ability wares and will provide stability of quality.

На сьогоднішній день в ринковій економіці будь-якої держави поняття якості має велике значення. Відповідно до сучасних європейських поглядів головною метою діяльності кожного підприємства є максимальне задоволення потреб всіх зацікавлених сторін: споживачів, постачальників, власного персоналу, суспільства в цілому. Для того, щоб досягти цієї мети, організація повинна розвиватися, використовувати методи та інструменти загального управління якістю згідно міжнародних стандартів, одним з яких є ISO 9001-2000 [1, 2]. Поза системою міжнародних стандартів товар однозначно стає менш конкурентоздатним. Причому неконкурентоздатність ця чисто інформаційна, товар може майже нічим не відрізнятися від свого «західного» аналога.

«Полтавський завод медичного скла» – сучасне підприємство з високотехнологічним виробництвом медичного скла марки УСП-1 першого гідролітичного класу, спеціалізується на виробництві скляної трубки та виробів з неї: ампул медичних ін'єкційних, спарених і вакуумного наповнення; флаконів інсулінових та для антибіотиків; посуду мірного лабораторного. Продукція ВАТ «ПЗМС» використовується в медичній та мікробіологічній галузі промисловості, у виробничих та медичних лабораторіях. Споживачами продукції заводу є як Українські, так і зарубіжні фірми.

Українські фірми (споживання продукції у процентному відношенні):

- ЗАТ «ФФ «Дарниця» 27,86 %;
- АТ «Галичфарм» 11,28 %;

- ВАТ «Фармак» 5,96 %;
- ТОВ ФК «Здоров'я» 4,93 %;
- ЗАТ «Біофарма» 4,13 %;
- ОПХФП «Біостимулятор» 3,97 %;
- ТОВ «КМП» 3,33 %;
- ДП «ГНЦЛС» 2,84 %;
- ВАТ «ПЗМС» 2,72 %; інші 2,45 %.

Зарубіжні фірми:

- § ТОВ «Біовітрум» 10,98 %;
- § «Борисовський завод медпрепаратів» 8,74 %;
- § ВАТ «Біосинтез» 1,82 %;
- § ЗАТ «Бринцалов» 1,65 %;
- § ТОВ «Орелмедскло» 1,54%;
- § АТ «Біофарм» 1,4 %;
- § інші 4,4 %.

Перед тим як вживати заходів для забезпечення належної якості медичного скла і виробів з нього, ми повинні визначити вимоги до цієї якості [3, 4].

Вимога – це необхідність або очікування, які заявляються, передбачаються або є обов'язковими.

Встановлені вимоги затверджені відповідною документацією і є обов'язковими:

- до вихідної сировини – нормативні документи на сировину; сертифікати походження, сертифікати якості;
- до технології виготовлення – затверджена технологічна документація: технічні умови; технологічні інструкції;
- до технологічного обладнання – експлуатаційна документація;
- до готової продукції – вимоги, які вказані в технічних умовах, законодавчі вимоги;
- до засобів вимірювання – вимоги нормативної документації, законодавчі вимоги;
- до процесів, які здійснюються на підприємстві – затверджена документація системи управління якістю.

Але для задоволення всіх потреб ці вимоги є недостатніми, тому було запропоновано передбачувани вимоги:

- до упаковки (наприклад, клієнт може замовити партію товару не в звичайній картонній упаковці, а в пластиковій);
- до форми та розміру (наприклад, замовлення ампул нестандартного розміру або ампул, які виключають процес мийки);
- до зручності використання (вимога до сили відлому, зменшення якої досягається за допомогою нанесення кільця або крапки відлому);
- до кольору (виготовлення ампул зі світлозахисного скла).

Для виконання передбачуваних вимог є доцільним використання спеціально розробленої документації, в якій проводиться аналіз нестандартних вимог (креслення, наявність матеріалів, вартість – вигідність, наявність належного обладнання та вимірювальної техніки).

Також існує безліч чинників, які впливають на якість медичного скла та виробів з нього (рис. 1.). Кожний з визначених факторів має свою вагомість в забезпеченні якості продукції.

Забезпечення якості медичного скла та виробів з нього неможливе без розгляду та аналізу технологічної схеми виробництва (рис. 2).

На технологічній схемі показані контрольні точки : К1, К2, К3, К4, К5, К6. Спочатку проводиться відбір і попередня обробка сировинних матеріалів, далі дозування на вагах відповідно до рецепта, потім – змішування (готування шихти) у міксері, при цьому контролюється однорідність. Далі шихта завантажується в піч, де відбувається варка скла в електричній скловаренній печі фірми «PENELECTRO». На підприємстві цей процес найважливіший, тому проводиться систематичний контроль: рівня скла в печі; потужності; температури рафінування; температура в стояку, розподільному каналі, форкамері. Після варки скла його формують у трубки, контролюючи температуру й діаметр. І кінцевим етапом схеми є одержання готового виробу.

Для стабільності якості при виробництві медичного скла нами запропоновано додаткові контрольні точки: контроль масової частки вологості складових на етапі змішування; контроль ступеня помелу крупниць складових шихти на етапі змішування; контроль товщини стінки трубки скляної на стадії одержання готового виробу.

По запропонованому нами вимозі до розміру й форми ампул, нами запропоновано контрольні листки для статистичного методу контролю розподілу параметрів трубки скляної. У яких вказуються всі можливі діаметри ампул, для кожного з яких відзначається кількість ампул у даному вимірі.



Рис. 1. Фактори, що впливають на якість продукції

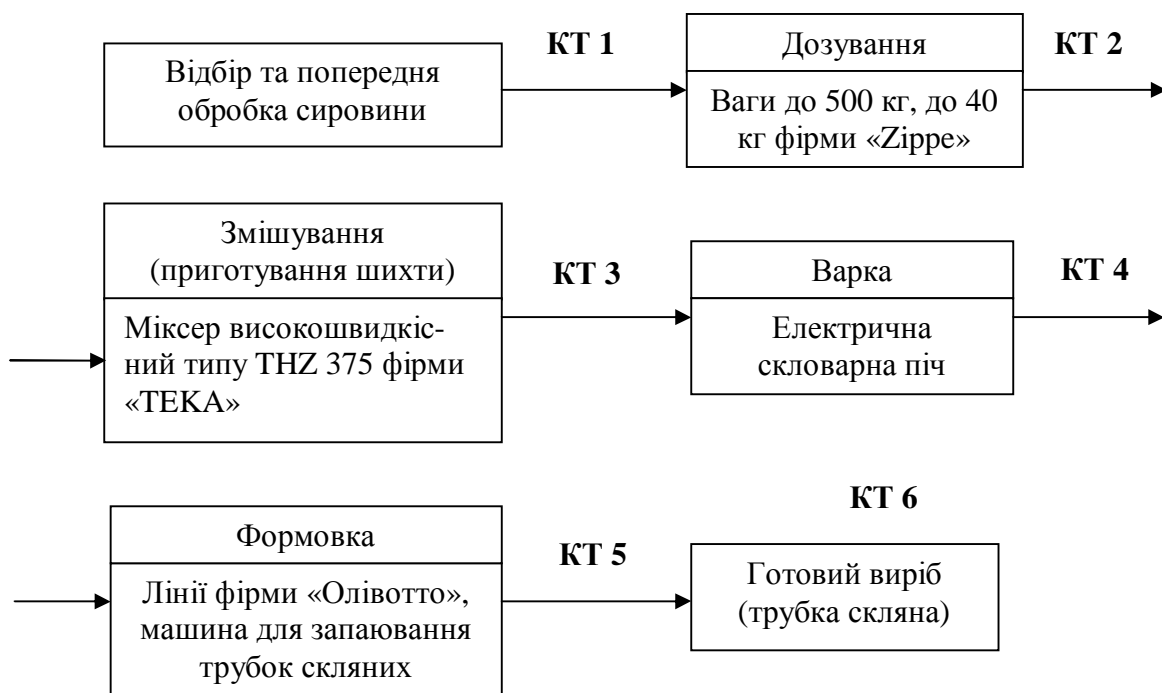


Рис. 2. Технологічна схема виробництва медичного скла та виробів з нього

Виходячи з цього, формуються результати перевірки, аналізуються й робиться висновок, щодо недостачі або надлишок ампул у ящику. Будується графік, на якому можливо бачити різницю між кількістю ампул в упакованні по нормі й фактичній кількості. Для мінімізації відхилень кількості від норми необхідно вводити більш жорсткіший допуск по діаметрі трубки для виробництва з неї ампул.

Таким чином, розширення спектра вимог до якості продукції; збільшення кількості контрольних точок на етапах виробництва медичного скла та розробка статистичного методу реєстрації параметрів скляної трубки для контролю пакування підвищить конкурентоздатність виробів та забезпечить стабільність якості.

**Список літератури:** 1. ДСТУ ISO 9000 – 2001. Системи управління якістю. Основні положення та словник. – Київ: Держстандарт України, 2001. – 27 с. 2. ДСТУ ISO 9001 – 2001 (ISO 9001:2001). Системи управління якістю. Вимоги. – Київ: Держстандарт України, 2001. – 23 с. 3. Ганькевич Т. Методические рекомендации по разработке интегрированной системы менеджмента в организации // Разработка, внедрение и совершенствование систем управления предприятием (организацией) на базе международных стандартов. – Киев: УАЯ, 2004. – С. 61 – 64. 3. Управление качеством: Учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности «Упр-е качеством» / И.И. Мазур, В.Д. Шапиро. – 3-е изд., стар. – М.: Изд-во Омега-Л, 2006. – 400 с.

Надійшла до редколегії 10.04.08

*А.В. АНЦИФЕРОВ*, канд. техн. наук; *А.А. БОГДАНОВ*,  
Национальный горный университет, г. Днепропетровск

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИИ ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧИ МЕХАНИЧЕСКОГО ОБЕЗВОЖИВАНИЯ**

В статті розглядається математична модель процесу механічного обезводнення на основі рівняння дифузії. Розглянуті однорідне й неоднорідне рівняння дифузії. Приведено обґрунтування початкового та граничних умов і вид виразу для неоднорідного рівняння. Задача вирішується методом Фур'є. Побудовані графічні залежності зміни вологості зразка з часом і по його довжині.

The mathematical model of mechanical dehydration process is examined in the article on the basis of diffusion equation. The homogeneous and the heterogeneous diffusion equation are considered. The grounding of initial and bordering conditions are given together with the view of heterogeneous equation. The problem is solved by Fourier method. The graphic dependences of sample humidity changing by time and its length are built.

**Состояние вопроса.** При добыче и переработке мела на первом этапе технологической цепи находится операция его обезвоживания [1, 2]. Мел, добытый из карьера в зимнее время, содержит до 30 – 35 % влаги. В этом случае экономически обоснованным оказывается использование механического способа обезвоживания [3] с использованием прессового оборудования. Различные конструкции прессов отличаются между собой способом воздействия на загруженную массу, геометрическими размерами прессовой камеры, скоростью нагружения, производительностью. Оказывают влияние и физико-механические свойства материала, начальная и требуемая конечная влажность продукта. Для оценки эффективности процесса механического способа обезвоживания требуется разработка его математической модели и исследование на ее основе влияния технологических параметров.

Прессовое оборудование нашло применение в угольной промышленности в брикетном производстве [4 – 5], но теоретическое решение задач данного класса не связано с изучением процесса перемещения жидкости в брикете. В процессах обогащения полезных ископаемых с использованием центрифуг и вакуум-фильтров существует класс задач, изучающих течение жидкости через пористые среды [6 – 9]. Интерес здесь представляет работа [7], в которой для решения задачи переноса вещества в тонких труднофильтруемых осадках предлагается использовать уравнение диффузии. Известно, что

для решения дифференциального уравнения требуется подобрать начальные и граничные условия, которые корректно отвечали бы физике изучаемого процесса. Для уравнения диффузии рассматривают три основных типа граничных условий, которые применяются в комбинации друг с другом [10]. Существуют и другие более сложные граничные условия. Каждая из таких задач требует своего исследования.

**Целью данной работы** является разработка математической модели процесса механического обезвоживания при сжатии образца на основе неоднородного уравнения диффузии с выбором и обоснованием соответствующих начального и граничных условий.

**Физическая модель.** Составим модель нашего процесса на основе данных [10]. Пусть имеем трубку, заполненную пористой средой и во всякий момент времени концентрация влаги по сечению трубки одинаковая. Диффузия через стенку трубки отсутствует, поступление (уход) влаги возможен через торцевые сечения. Согласно экспериментальным исследованиям [11] при механическом сжатии брикета мела перемещением пуансона на величину  $L$  сначала происходит сжатие образца, а истечение жидкости происходит на конечном участке  $0,2 L$ . Поэтому для упрощения модели и последующих расчетов считаем длину образца неизменной. Процесс движения влаги может быть описан функцией  $C(x, t)$ , представляющей влажность материала в сечении  $x$  в момент времени  $t$ . Уравнение диффузии имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + I(x, t), \quad (1)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $c$  – коэффициент пористости;  $I(x, t)$  – функция источников (поглотителей) влаги внутри трубки.

Считая коэффициент диффузии постоянным, уравнение (1) запишется:

$$C'_t = a^2 C''_{xx} + I(x, t), \quad (2)$$

где  $a^2 = D/c$ .

Для выделения единственного решения уравнения (2) необходимо к нему присоединить начальное и граничные условия. Принимаем, что в начальный момент времени концентрация влаги вдоль трубки длиной  $l$  одинаковая



в любом сечении, т.е. начальное условие имеет вид:

$$C(x, 0) = C_0. \quad (3)$$

В качестве первого граничного условия принимаем, что на левом конце трубки  $x = 0$  концентрация влаги изменяется по закону:

$$C(0, t) = C_0 \exp(-\mu t). \quad (4)$$

Уравнение (4) отвечает началу и концу процесса обезвоживания. При  $t = 0$  имеем начальную влажность  $C_0$ . Если процесс обезвоживания идет время  $T$ , то конечная влажность в сечении  $x = 0$  определится из соотношения:

$$C_{к0} = C_0 \exp(-\mu T), \quad (5)$$

где  $\mu$  – коэффициент пропорциональности.

Коэффициент  $\mu$  определяется из (5) по известным значениям величин  $C_0$ ,  $C_{к0}$  и  $T$ . Для разного времени длительности процесса  $T_i$  можно определить соответствующие значения  $\mu_i$ .

На правом конце трубки  $x = l$  зададим значение производной:

$$\frac{\partial C}{\partial x}(l, t) = -K C_0 \{1 - \exp[-\mu(T - t)]\}. \quad (6)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности.

Выражение (6) характеризует величину потока влаги, проходящего через сечение  $l$  в момент времени  $t$ . В конце изучаемого процесса в момент времени  $t = T$ , когда прекращается движение жидкости  $\frac{\partial C}{\partial x}(l, T) \equiv 0$ .

В (4) и (6) для простоты мы используем один коэффициент  $\mu$ , считая коэффициент диффузии постоянной величиной.

По аналогии закону Нернста из [10] масса воды, протекающая через сечение  $l$  за промежуток времени  $(t, t + \Delta t)$ , равна:

$$dQ(l, t) = DS \frac{dC}{dx}(l, t) dt.$$

Подставим сюда значение производной из (6) и проинтегрируем по времени. Получим, что за время  $T$  через сечение  $l$  пройдет количество жидкости:

$$Q(l, t) = DS \frac{KC_0}{m} [1 - mT - \exp(-mT)] . \quad (7)$$

С другой стороны количество ушедшей жидкости из образца объемом  $V$ :

$$Q(l, t) = C_0V - C_{к0}V = C_0 V [1 - \exp(-mT)] . \quad (8)$$

В выражении (8) мы ввели еще одно допущение, считая конечную влажность одинаковой по всей длине образца и равной  $C_{к0}$ . Выражение для определения  $K$  получим, приравняв (7) и (8):

$$K = \frac{mV}{DS} \left( \frac{1 - \exp(-mT)}{1 - mT - \exp(-mT)} \right) . \quad (9)$$

**Математическая модель.** Для ее построения решим уравнение (2) с использованием метода Фурье. При этом рассмотрим два случая.

**1.** Однородное уравнение диффузии, когда  $I(x, t) = 0$ .

Граничные условия (4) и (6) для функции  $C(x, t)$  неоднородные. Вводим новую функцию:

$$F(x, t) = C(x, t) - U(x, t). \quad (10)$$

Здесь  $U(x, t)$  известная функция, которую принимаем в виде:

$$U(x, t) = -K \cdot C_0 \left[ 1 - \exp(-m(T-t) \cdot \frac{x}{l}) \right] \cdot \frac{l^2 - x^2}{2 \cdot l} + C_0 \cdot \exp(-m \cdot t). \quad (11)$$

Выражение (11) подобрано с тем условием, чтобы функция  $F(x, t)$  в (10) с учетом (4) и (6) для функции  $C(x, t)$  удовлетворяло однородным граничным условиям:

$$F(0, t) = 0, \quad F'_x(l, t) = 0. \quad (12)$$

Далее для  $F(x, t)$  из (10) с учетом (3) и (11) имеем начальное условие:

$$F(x, 0) = KC_0 \left\{ 1 - \exp[-m(T-t)] \right\} \frac{x^2}{2l}. \quad (13)$$

После подстановки (10) в (2) и последующих преобразований имеем:

$$F'_t = a^2 F''_{xx} + a^2 U''_{xx} - U'_t. \quad (14)$$

Уравнение (14) неоднородное. Решаем его методом Фурье.

Найдем систему собственных функций соответствующего однородного уравнения, удовлетворяющих однородным граничным условиям (12). Полагаем  $F(x, t) = X(x) T(t)$  и разделяя переменные в однородном уравнении  $F'_t = a^2 F''_{xx}$ , получим уравнение для определения  $X(x)$ :

$$X''(x) + l^2 X(x) = 0,$$

откуда  $X(x) = C_1 \cos(\lambda x) + C_2 \sin(\lambda x)$ . Для нахождения  $C_1, C_2, \lambda$  учтем граничные условия (12) для функции  $F(x, t)$ . Из них следует, что  $X(0) = 0$ ,  $X'(l) = 0$ . Нетривиальные решения для  $X(x)$ , удовлетворяющие этим условиям, получаются при  $C_1 = 0, C_2 \neq 0, l = \frac{(2k-1)\pi}{2l}$ . Таким образом приходим к следующей системе собственных функций:

$$X_k(x) = \sin \frac{(2k-1)\pi x}{2l} \quad (k = 1, 2, 3, \dots). \quad (15)$$

Функцию  $F(x, t)$ , удовлетворяющую уравнению (14), условиям (12) и (13) будем искать в виде суммы ряда по этой системе собственных функций:

$$F(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} f_k(t) \sin \frac{(2k-1)\pi x}{2l}, \quad (16)$$

предварительно разложив неоднородный член в уравнении (14)  $a^2 U''_{xx} - U'_t$  в ряд Фурье на интервале  $0 - l$  по этой же системе функций. Обозначим его для определенности:

$$\sum_{k=1}^{\infty} s_k(t) \sin \frac{(2k-1)\pi x}{2l}. \quad (17)$$

Подставим (16) и (17) в (14) и после преобразований приходим к системе дифференциальных уравнений для определения  $f_k(t)$ :

$$\frac{\partial f_k(t)}{\partial t} = -\frac{(2k-1)^2 p^2 a^2}{4l^2} f_k(t) + s_k(t). \quad (18)$$

Выражения, определяющие начальные условия для функций  $f_k(t)$  получим из (13) с учетом (16):

$$f_k(0) = \frac{2}{l} \int_0^l \left[ KC_0 \{1 - \exp[-m(T-t)]\} \frac{x^2}{2l} \right] \sin \frac{(2k-1)p x}{2l} dx. \quad (19)$$

Решая уравнения (18) при начальных условиях (19) находим коэффициенты  $f_k(t)$  и подставляем их в (16). Затем, приняв во внимание связь между  $F(x, t)$  и  $C(x, t)$  из (10) получим:

$$C(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} [f_k(t) + s_k(t)] \sin \frac{(2k-1)p x}{2l}. \quad (20)$$

## 2. Неоднородное уравнение диффузии, когда $I(x, t) \neq 0$ .

Как и в предыдущем случае вводим новую неизвестную функцию  $F(x, t)$  на первом этапе в виде (10), представляющей отклонение от некоторой известной функции  $U(x, t)$  в виде (11).

Функция  $F(x, t)$  определяется как решение уравнения:

$$F_t' - a^2 F_{xx}'' = \bar{I}(x, t). \quad (21)$$

где  $\bar{I}(x, t) = I(x, t) - [U_t' - a^2 U_{xx}'']$ .

В уравнении (21) функция  $I(x, t)$  берется со знаком плюс для источников влаги и минус – для поглотителей.

Оставляем начальное и граничные условия для функции  $C(x, t)$  теми же, что и в предыдущем случае. Тогда опять получаем для уравнения (21) однородные граничные условия в виде (12) и начальное условие в виде (13).

Для нахождения искомой функции  $F(x, t)$  на первом этапе рассмотрим уравнение (21) без правой части (однородное уравнение) при полученных для

него однородных граничных условиях (12). Как и выше находим семейство собственных функций (15).

На втором этапе возвращаемся к неоднородному уравнению (21) и ищем его решение в виде суммы ряда по собственным функциям (16). Здесь коэффициенты  $f_k(t)$  надо подобрать с таким расчетом, чтобы функция, определяемая рядом (16), удовлетворяла неоднородному уравнению (21) и данному начальному условию.

Представим функцию  $\bar{I}(x, t)$  в виде ряда:

$$\bar{I}(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} \bar{p}_k(t) \sin \frac{(2k-1)p x}{2l}, \quad (22)$$

где  $\bar{p}_k(t) = \frac{2}{l} \int_0^l \bar{I}(x, t) \sin \frac{(2k-1)p x}{2l} dx$ .

Подставляем предполагаемую форму решения (16) с учетом (22) в уравнение (21) и будем иметь:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \sin \frac{(2k-1)p x}{2l} \left\{ \frac{d f_k(t)}{d t} + \frac{(2k-1)^2 p^2}{4l^2} a^2 f_k(t) - \bar{p}_k(t) \right\} = 0.$$

Это уравнение будет удовлетворено, если все коэффициенты разложения равны нулю, т.е.:

$$\frac{d f_k(t)}{d t} = - \frac{(2k-1)^2 p^2}{4l^2} a^2 f_k(t) + \bar{p}_k(t). \quad (23)$$

Решаем обыкновенные дифференциальные уравнения (23) с нулевыми начальными условиями (19) находим  $f_k(t)$ . Окончательно получаем решение исходной задачи в виде:

$$C(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} [f_k(t) + p_k(t)] \sin \frac{(2k-1)p x}{2l}, \quad (24)$$

где  $p_k(t)$  – коэффициенты ряда Фурье выражения  $p_k(t) = \bar{p}_k(t) + [U_t' - a^2 U_{xx}'' ]$ .

В выражении (21) требуется задаться видом функции  $I(x, t)$ . В нашем случае она играет роль поглотителя влаги, но не должна нарушать заданные начальное и граничные условия. С учетом размерности, начального условия (3) и граничного на левом конце трубки (4) выбираем функцию  $I(x, t)$  в виде:

$$I(x, t) = I_0 \frac{C_0}{T} \frac{x}{l} [1 - \exp(-\mu t)], \quad (25)$$

где  $I_0$  – коэффициент пропорциональности.

Таким образом из (25) при  $x = 0$  и  $t = 0$  уравнение (2) превращается в однородное при соответствующих граничных условиях. Т.е. функция  $I(x, t)$  влияет на процесс диффузии влаги только при  $x > 0$  и  $t > 0$ .

**Результаты расчетов** показаны на рис. 1 – 3. При этом были заданы исходные величины:  $C_0 = 30\%$ ,  $C_k = 15\%$ ,  $x = 0.1$  м,  $I_0 = 1000$ ,  $a = 0.04$  (определено из эксперимента).

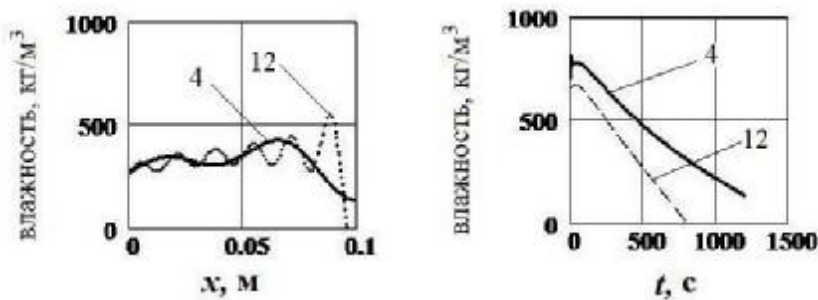


Рис. 1. Зависимость концентрации влаги по длине образца (а) и от длительности процесса обезвоживания (б) для 4 и 12 членов ряда

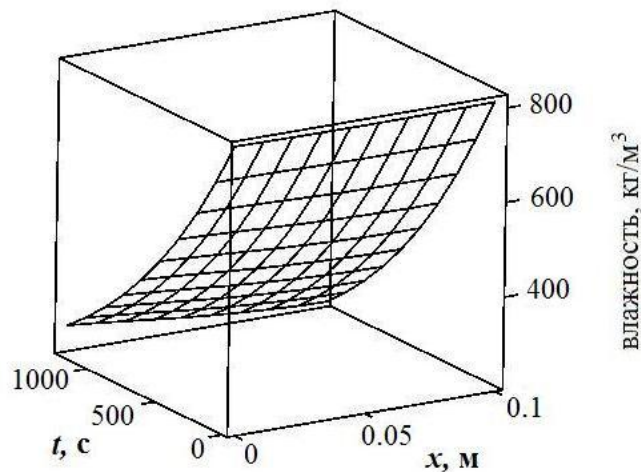


Рис. 2. Зависимость концентрации влаги по длине образца  $x$  и от длительности процесса обезвоживания  $t$  для неоднородного уравнения ( $I_0 = 1000$ )

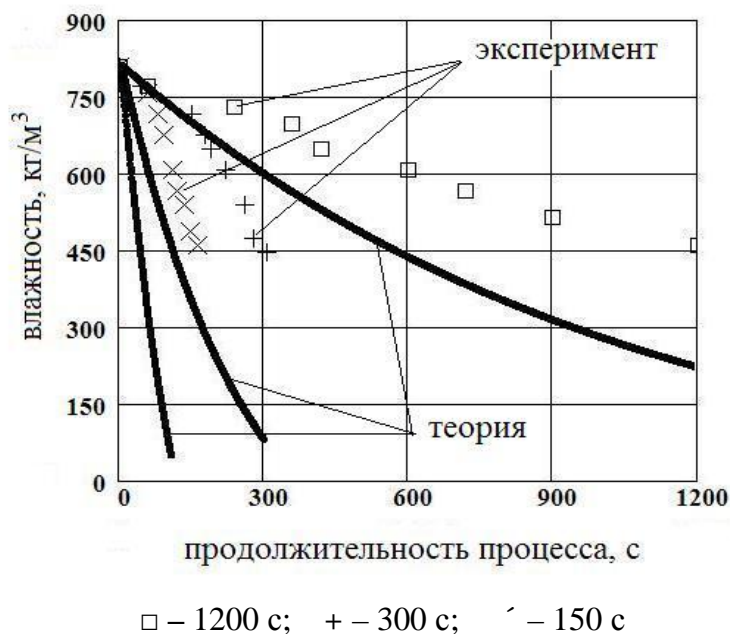


Рис. 3. Сравнение расчетных и экспериментальных данных при разных длительностях процесса нагружения

### Выводы.

1) Разработанная в данной статье математическая модель с использованием неоднородного уравнения диффузии качественно отражает процесс механического обезвоживания под действием сжимающей силы.

2) При решении уравнения диффузии возможно использование метода Фурье с достаточным числом членов ряда  $k = 4$ .

3) Неоднородный член в уравнении диффузии выполняет роль “внешнего” поглотителя влаги и эквивалентен сжимающему усилию на материал.

4) Теоретические кривые располагаются ниже экспериментальных точек, что объясняется принятыми допущениями: постоянный коэффициент диффузии и постоянное значение конечной влажности по длине образца.

5) Представляет интерес развитие данной задачи в части усложнения граничных условий.

**Список литературы:** 1. Паус К.Ф., Евтушенко Н.С. Химия и технология мела. – М.: Стройиздат, 1977. – 137 с. 2. Нискевич М.А., Ратьковский Л.П. Обогащение нерудных строительных материалов. – М.: Госстройиздат., 1983. 3. Иванов Н.С., Мясников Н.Ф. Производство и потребление мела. – Белгород: Полиграф-интер, 2000. – 263 с. 4. Крохин В.Н. Брикетирование углей. – М.: Недра, 1984. – 224 с. 5. Елишевич А.Т. Брикетирование полезных ископаемых. – Киев: Лыбидь, 1990. – 295 с. 6. Гончаренко Е.А. Обобщенная модель процесса фильтрования тонкодисперсных шламов // Збагачення корисних копалин: Наук.техн.зб. – 2001. – Вип. 13(54) – С. 125 – 130. 7. Гарковенко Е.Е. Анализ уравнения переноса вещества в пористой среде тонкодисперсных осадков // Проблеми

обчислювальної механіки і міцності конструкцій. – 2003. – Вип. 7. – С. 49 – 55. **8.** Назимко О.І., Гарковенко С.С., Морозова В.Г. Аналітичне дослідження впливу проникності осадів на переміщення речовини в породах. // Збагачення корисних копалин: Наук. техн. зб. – 2004. – Вип. 20(61). – С. 83 – 88. **9.** Пейчев И.Д. Исследование теоретических закономерностей течения жидкости через пористую среду. // Збагачення корисних копалин: Наук. техн. зб. – 2004. – Вип. 20(61). – С. 99 – 104. **10.** Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. – М.: Наука, 1972. **11.** Анциферов А.В., Богданов А.А. Результаты экспериментальных исследований по механическому обезвоживанию мела // Збагачення корисних копалин: Наук. техн. зб. – 2007. – Вип. 29(70) – 30(71). – С. 190 – 194.

*Поступила в редколлегию 12.02.08*

УДК 666.31

**Е.В. КОНДРАЩЕНКО**, докт. техн. наук, **А.А. БАРАНОВА**, ХНАГХ  
**А.Н. БАРАНОВ**, докт. техн. наук, УИПА

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВНУТРИ ЧАСТИЦ ОБОЖЖЕННОГО ГИПСА В КАМЕРЕ ТОМЛЕНИЯ**

В статті приведена розроблена оригінальна технологія випалу гіпсового в'язучого. Розроблен метод, який описує необхідне розподілення температур в частках гіпсу після опалу на першому етапі для умов їх теплообробки на другому етапі. Розраховано відношення між об'ємами різних зон у частці гіпсу для отримання  $\alpha$ -полугідрата сульфату кальцію.

Designed original technology of the burning gypsum binding is brought in the paper. The designed method, witch is describing the temperature distribution in the particles of the gypsum after burning on the first stage for conditions their calcining on the second stage. Correlation between volumes of the different zones in particles of the gypsum for reception  $\alpha$ -hemihydrate of sulphate calcium was calculate.

Традиционная технология обжига гипса во вращающихся печах, как известно, приводит к значительному ослаблению структуры гипса в связи с резким удалением воды в виде пара. Поэтому технология получения т.н.  $\beta$ -формы полугидрата сульфата кальция предусматривает остывание гипса после обжига в камере томления, чтобы избежать резкого перепада температуры частиц и еще большего разрушения их кристаллической решетки [1].

Для получения  $\alpha$ -формы гипсового вяжущего используют технологии, в которых предусмотрено наличие не только температуры, но и давления, чтобы обеспечить частичное удаление воды в жидком состоянии из сырья. В та-



кой технологии реактор представляет собой динамическую систему, где нет резкого нагрева и резкого остывания, в связи с этим камера томления не предусмотрена [2].

Нами разработана оригинальная технология получения высококачественного гипса  $\alpha$ -формы с реализацией двух процессов теплообработки гипсового сырья.

На первом этапе тепловой обработки в реакторе, который имеет форму усеченного конуса (конфузора), горячий воздушный поток вносит с широкого конца частицы измельченного гипса и выносит их из реактора через узкое отверстие. Вследствие сужения выходного отверстия реактора, в его камере создается давление, необходимое для того, чтобы вода из гипса выделялась в жидком состоянии.

На этом этапе частицы обожженного гипса имеют смешанный химический состав и неравномерное распределение температуры по их глубине, что объясняется особенностью технологии обжига, т.к. время пребывания частиц в реакторе в условиях высокой температуры и давления составляет секунды. К тому же температура теплоносителя всегда выше, чем температура обжига гипса для реализации процесса нагревания частиц сырья в результате теплопроводности.

Таким образом, образуется многофазная структура обожженного гипса, модель которого приведена на рис. 1.

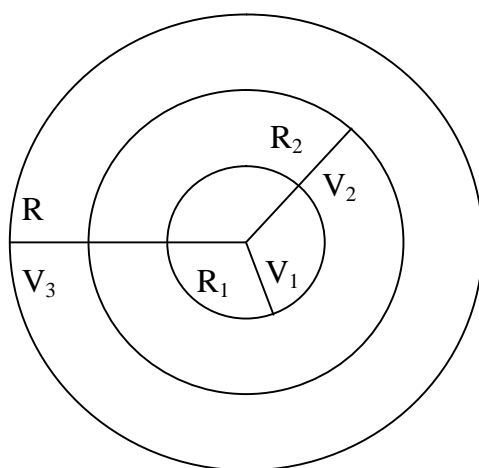


Рис. 1. Модель многофазной структуры частицы гипса после обжига в реакторе-конфузоре.

Как показано на рис. 1, на поверхности частицы радиусом  $R$  образуется слой безводного гипса (растворимого сульфата кальция) толщиной от  $R$  до

$R_2$ , затем слой полуводного гипса от  $R_2$  до  $R_1$ , а в центральная часть зерна представлена исходным двуводным гипсом радиусом  $R_1$ .

Поэтому возникла необходимость введения в технологическую схему камеры томления, которая выполняет функцию второго реактора для выравнивания температуры в частицах и корректировки их химического состава.

Задачей тепловой обработки гипсового сырья является создание условий образования полуводного гипса по всему объему частицы. Для этого молекулы воды, которые выделяются при дегидратации в результате диффузии из центральной зоны, должны попасть в наружный слой, чтобы в нем произошла реакция образования полуводного гипса. Это возможно в случае перераспределения температур в частице, для чего в технологической схеме и предусмотрена камера томления. Режим обжига в реакторе-конфузоре должен обеспечивать согласованность размеров зон друг с другом для того, чтобы количество воды, выделяемой в центральной зоне, было необходимо и достаточно для образования полуводного гипса в наружном слое.

С этой целью были проведены исследования по изменению кристаллической структуры, плотности и линейных размеров частиц гипса в результате обжига при различных температурах. Установлено, что линейные размеры частиц гипса практически не изменяются, а плотность уменьшается пропорционально количеству удаленной физической и гидратной воды. Поэтому можно принять, что изменение плотности различных зон зависит от количества гидратной воды, т.е. пропорционально молярной массе растворимого ангидрита, полуводного и двуводного гипса.

Молярные массы молекул частиц во всех зонах и объемы зон приведены в таблицы.

Таблица

Описание зон частицы гипса после обжига в реакторе-конфузоре.

Наименование фазы материала	Химическая формула	Молярная масса, г/моль	Объем фаз в частицах
I зона – двуводный гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172	$V_1 = 4/3\pi R_1^3$
II зона – полугидрат сульфата кальция	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	145	$V_2 = 4/3\pi(R_2^3 - R_1^3)$
III зона – растворимый ангидрит	$\text{CaSO}_4$	136	$V_3 = 4/3\pi(R^3 - R_2^3)$

Разница гидратной воды  $\text{H}_2\text{O}$  в зонах I и II составляет 27 г/моль, а в зонах II и III – 9 г/моль. Следовательно, для выравнивания содержания гидрат-

ной воды в I и III зонах необходимо следующее соотношение их объемов:  
 $3V_1=V_3$ .

т. е. 
$$4\pi R_1^3 = 4/3\pi R^3 - 4/3\pi R_2^3 \quad (1)$$

отсюда:

$$3R_1^3 + R_2^3 = R^3, \quad R_2 = \sqrt[3]{R^3 - 3R_1^3}.$$

Примем размер частицы за 1,  $R = 1$ , тогда:

$$R_2 = \sqrt[3]{1 - 3R_1^3} \quad (2)$$

В интервале температур от 115 °С до 210 °С получаем полуводный гипс, при изменении температур от 210 °С до 350 °С  $\alpha$ -обезвоженный полугидрат и  $\alpha$ -растворимый ангидрит. Поэтому в зоне I температура должна быть ниже 115 °С, в зоне II – 115 – 210 °С, а в зоне III – 210 – 350 °С [2].

В предельном случае, когда отсутствует зона II, т.е.  $R_2 = R_1$ , получаем:

$$R_2 = \sqrt[3]{1 - 3R_2^3}, \quad 4R_2^3 = 1, \quad R_2^3 = 1/4, \quad R_2 = \frac{\sqrt[3]{2}}{2} \quad (3)$$

На рис. 2 приведены графики распределения температур внутри частиц при различных значениях  $R_1$  и  $R_2$ . Частицы различного диаметра находятся разное время в реакторе-конфузоре. Время нахождения частицы зависит от высоты реактора, скорости теплоносителя и скорости витания. Скорость движения частицы равна разности скорости потока теплоносителя и скорости витания. Поэтому распределение температур в частице будет зависеть от ее размера и режима теплообработки (температуры теплоносителя и скорости его движения).

Анализ графиков показывает одинаковый качественный характер распределения температур. Рост температуры в интервале до 110 – 115 °С наблюдается при изменении радиуса частицы от 0 до  $R_1$ . В окрестности точки  $R_1$  наблюдается замедление роста температуры из-за фазовых превращений двухводного гипса в полуводный. Затем наблюдается монотонный рост тем-

пературы до точки  $R_2$ , соответствующий температуре 200 – 210 °С фазового превращения полуводного гипса в растворимый ангидрит. При точках от  $R_2$  и более наблюдается рост температур до 230 – 300 °С.

Кривые 1 и 2 на рис. 2 характерны для процесса нагревания крупных частиц, которые находятся продолжительное время в реакторе-конфузоре. В этом случае объем полуводного гипса составляет от 99,6 – 89,2 % ( $R_1$  изменяется от 0,1 радиуса частицы до 0,3, а  $R_2$  соответственно от 0,999 до 0,972).

Кривые 3 и 4 характерны для процесса нагревания мелких частиц, которые находятся непродолжительное время в реакторе-конфузоре и наблюдается явление теплового удара, а содержание полуводного гипса снижается до 13,6 – 50 %.

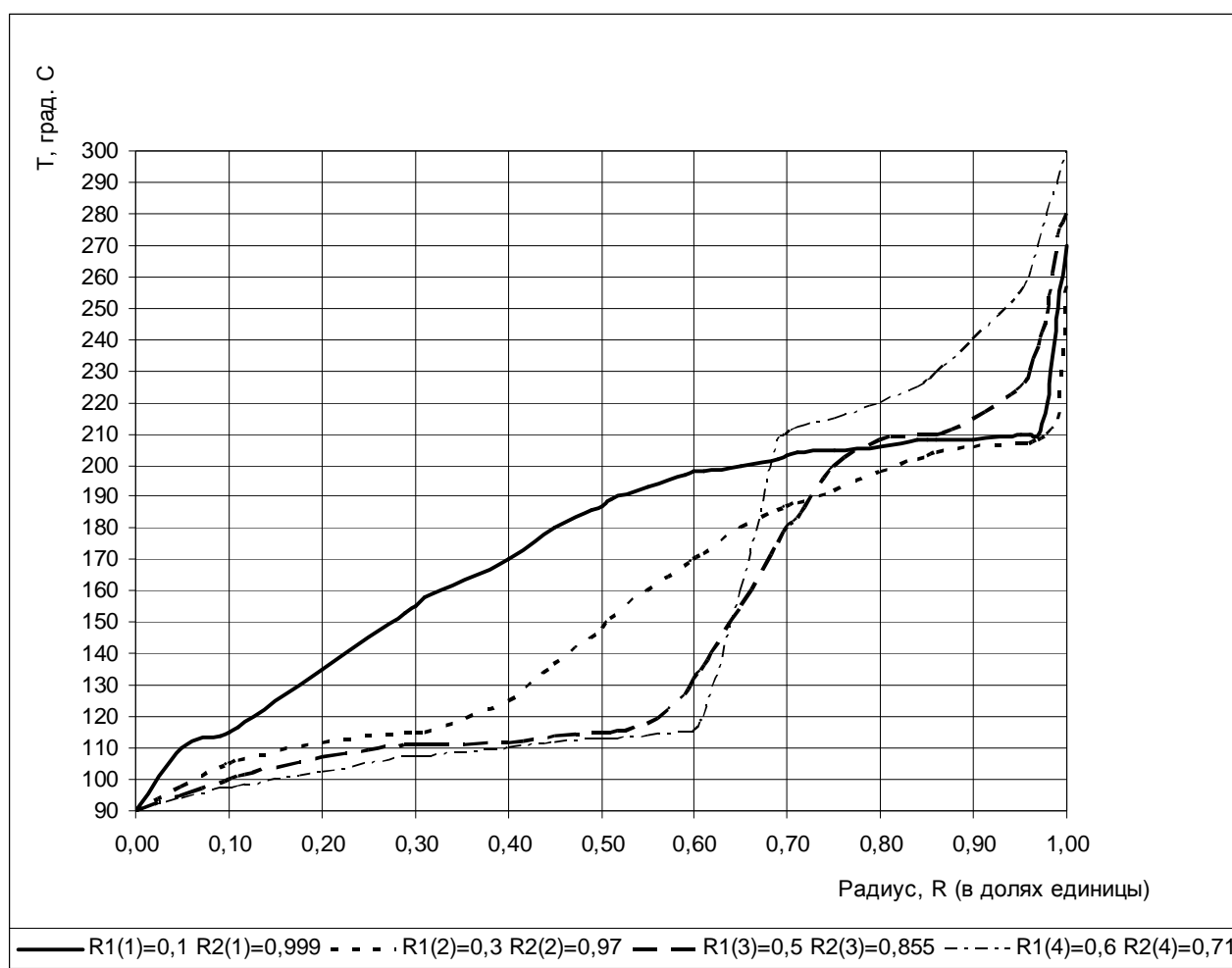


Рис. 2. Зависимости распределения температур при различных соотношениях фаз в частицах обожженного гипса в реакторе конфузоре.

При соблюдении соотношений между  $R_1$  и  $R_2$  будет обеспечено выравнивание химического состава обожженного гипса в камере томления и получен полуводный гипс. С этой целью были разработаны математические мо-

дели нагревания частицы в реакторе-конфузоре [3] и необходимого времени пребывания частиц в камере томления [4].

Математическая модель нагрева частицы гипса в реакторе была получена в результате решения уравнения теплопроводности путем использования метода Фурье.

Необходимо учитывать, что для каждой модификации гипса (ангидрита, полуводного и двуводного гипса) существуют различные значения удельной теплоемкости, плотности и коэффициента теплопроводности, причем вышеуказанные характеристики зависят еще и от температуры. Поэтому моделирование осуществлялось послойно, причем результаты расчета для  $i$ -того слоя использовались в постановке краевой задачи для следующего ( $i + 1$ ) слоя.

Модель необходимого времени пребывания частиц в камере томления с целью выравнивания температурного поля в частице гипса строилась как суперпозиция трех задач. Первая задача – продолжающийся нагрев и дегидратация шаровидной зоны в центре частицы для двуводного гипса (с переходом его в полуводный) радиусом  $R_1$ . Эта задача решается аналогично решению задаче нагрева в реакторе, только при других краевых и начальных условиях.

Вторая задача – остывание наружного слоя безводного гипса (ангидрита) и насыщения его молекулами воды с образованием полуводного гипса.

Третья задача – остывание слоя полуводного гипса.

Вторая и третья задачи решаются на базе краевой задачи в сферических координатах об остывании шара, на поверхности которого поддерживается заданная температура.

**Выводы.** Разработана двухстадийная технология тепловой обработки гипса. Такой подход значительно сокращает время обжига сырого гипса и позволяет управлять процессом обжига, в зависимости от влажности и крупности частиц исходного сырья.

Предложена методика определения необходимого распределения температур в частицах гипса после обжига на первом этапе для условий их оптимальной теплообработки на втором этапе в камере томления. Рассчитано необходимое соотношение между объемами различных фаз в частице гипса для получения высококачественного полуводного гипса.

**Список литературы:** 1. Кокшарев В.Н., Кучеренко А.А. Тепловые установки. – Киев: Вища школа, 1990. – 335 с. 2. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение):

[Справочник] / *А.В. Ферронская*. – М., 2004. – 485 с. **3.** *Кондращенко Е.В., Баранова А.А.* Перспективы энергосбережения при производстве гипсовых вяжущих. // *Научный вестник строительства*. – Харьков: ХДТУБА, 2006. – Вып. 36. – С. 60 – 65. **4.** *Кондращенко Е.В., Баранов А.Н., Баранова А.А.* Теоретические основы тепловой обработки гипсового вяжущего // *Коммунальное хозяйство городов*. – Киев: Техника, 2007. – Вып. 76. – С. 132 – 138.

*Поступила в редколлегию 8.04.08*

УДК 661.872.

**А.Т. КОЛОДЯЖНЫЙ**, канд. техн. наук, ГВУЗ «УДХТУ»

**Л.А. ФРОЛОВА**, канд. техн. наук, ГВУЗ «УДХТУ»

## **ГИДРОФАЗНОЕ СОСАЖДЕНИЕ ГИДРООКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА В УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ПОЛЯХ**

Досліджено вплив ультразвуку на розмір та розподіл частинок оксидних та гідроксидних з'єднань на основі заліза. Розглянуто два типи реакторів УЗ-обробки розчину. Встановлена залежність розподілу частинок по розміру в залежності від подаваної питомої енергії.

The influence of ultra sound on the size and distribution of part oxides and hydroxides compounds of iron was investigated. Two types of reactors of ultrasounds process was examined. The dependence of distributions for the size in the dependence of energy was fixed

Данные исследования относятся к проблемам управляемого синтеза простых и сложных оксидных и металлических соединений нанометрического диапазона.

Целью исследований является установление закономерностей влияния частотных и мощностных характеристик ультразвуковых колебаний реакционной среды на дисперсный и фазовый состав соосажденных гидрооксидов железа и кобальта. Однородность этих основных характеристик продукта гидрофазного осаждения, как известно в большей степени зависит от энергии в реакционном объеме. В свою очередь это связано с направлением подачи реакционных потоков и обработки их полем.

В качестве исходных растворов использовались растворы сульфата железа и кобальта (II). Осаждение проводилось раствором едкого натра. Полнота осаждения оценивалась по стандартным методикам определения ионов

железа и кобальта. Размер частиц определялся турбидиметрическим методом, а также с помощью электронной микроскопии на микроскопе ЭМВ-125. Фазовый состав изучали с помощью рентгенофазового анализа на ДРОН-2.0 с  $K_{Ni}$  излучением.

Исследования проводились для исходной концентрации сульфата железа (II) 0,5 моль/л, 0,25 моль/л, 0,01 моль/л. Содержание кобальта во всех опытах оставалось постоянным и составляло 3 % по массе. Закономерности осаждения без использования ультразвука рассматривались ранее в работах [1 – 2].

Исследования проводились в 2-х реакторах УЗХР-1 и УЗХР-2, схемы организации потоков которых изображены на рис. 1.

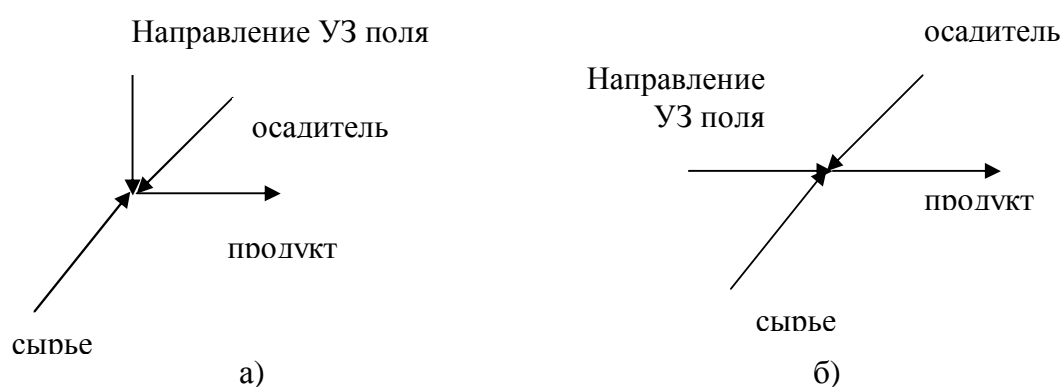


Рис. 1. Схема организации потоков в реакторе:  
а)УЗХР-1, б)УЗХР-2.

Применяемые схемы организации потоков позволяют варьировать время пребывания частицы образующейся твердой фазы в активной зоне на стадиях нуклеации и их роста, а также энергию поля и его направленность. Следует отметить, что данные схемы не исчерпывают все возможные варианты, а поскольку они играют значительную роль в организации процесса, исследования по оптимизации схемы взаимодействия потоков продолжают-ся.

В результате исследований получены кривые распределения частиц по размерам, полученных в двух типах реакторов (рис.2).

На рис. 3 приведены зависимости влияния подводимой удельной энергии к реакционной смеси двух типах реакторов на средний размер осаждаемых частиц и твердой фазы при одинаковом времени пребывания в зоне воздействия ультразвукового поля (5 секунд).

Исследования с использованием ультразвука показали сохранение общих закономерностей в образовании осадков.

Распределение, %

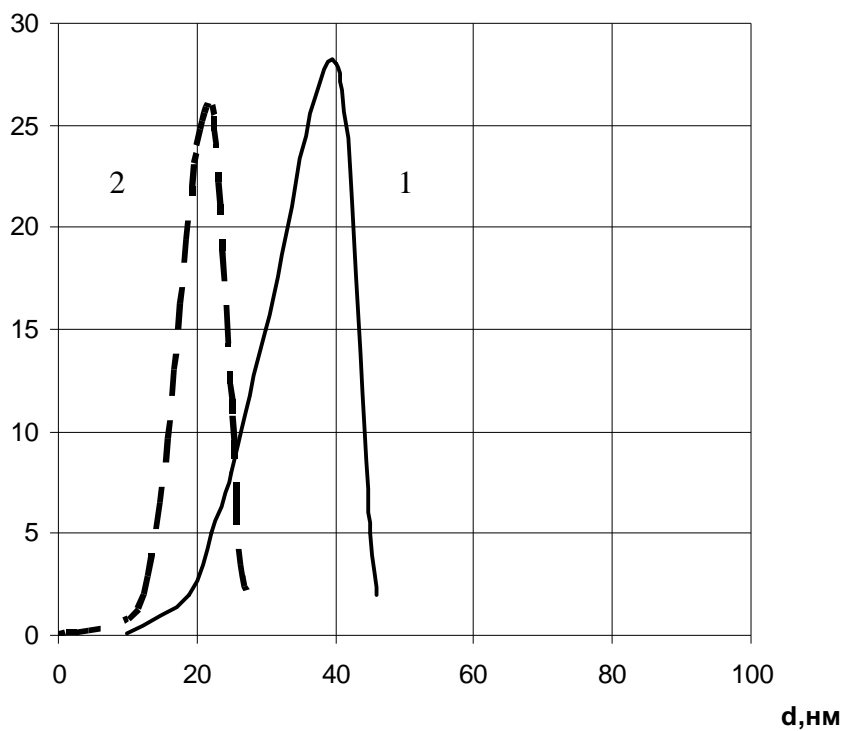


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в двух типах реакторов:  
1 – УЗХР-1, 2–УЗХР-2.

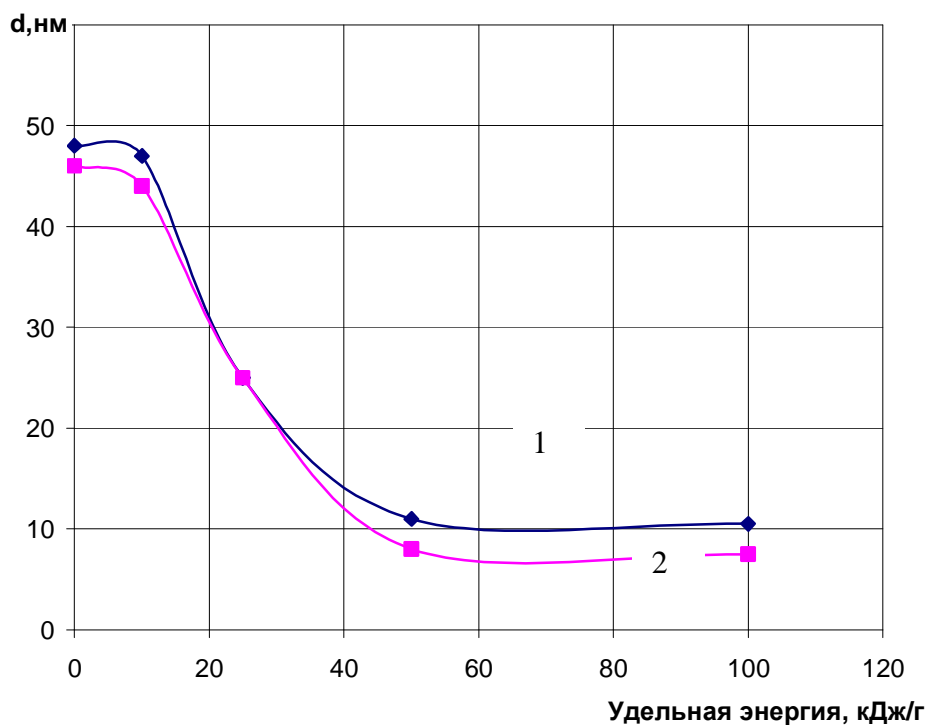


Рис. 3. Зависимость размеров частиц, полученных в двух типах реакторов  
от приложенной удельной энергии:  
1–УЗХР-1, 2–УЗХР-2.



При использовании ультразвука размер частиц уменьшается в среднем в 2 – 3 раза в зависимости от исходной концентрации сульфата железа. Использование более концентрированных исходных раствором приводит к образованию более мелкодисперсных частиц. Изменением схемы организации потоков в реакторе возможно регулировать дисперсность получаемого модифицированного кобальтом гидроксида железа.

**Список литературы:** 1. Мельников Б.И., Астрелін І.М., Фролова Л.А., Смотряев Р.В., Колодяжний О.Т. Дослідження реакції утворення гідроксиду заліза (II) у водяних розчинах його сульфату // Наукові вісті Національного технічного університету України “КПІ”. – 2003. – № 4. – С. 122 – 126.  
2. Колодяжний А.Т., Фролова Л.А., Прокопенко Е.М., Макаренко Н.П. Изучение влияния основных параметров синтеза модифицированного гетита на его дисперсность // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 4. – С. 57 .

*Поступила в редколлегию 13.04.08*

УДК 620.193:678.026.3

**Т.С. ТИХОМИРОВА, О.М. РАССОХА**, канд. техн. наук, НТУ “ХПІ”

## **ВПЛИВ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ ПОЛІЕТИЛЕНУ КОРОННИМ РОЗРЯДОМ НА ЙОГО ВЛАСТИВОСТІ**

В статье изучено влияние обработки поверхности полиэтилена высокой и низкой плотности коронным разрядом на технологические, реологические и эксплуатационные свойства данного материала, который используется в составе трехслойных полимерных защитных покрытий. Доказано, что коронный разряд не оказывает существенного влияния на реологические свойства полиэтилена

In the report, the influence of the treatment by the crown discharge of surface on the properties of polyethylene of high and low density on technological, flow and operating properties of this material which is used as component in the three-layer polymeric covering are studied. It is proved, that a crown discharge doesn't substantial influenced on flow properties of polyethylene.

До складу тришарових полімерних антикорозійних покриттів, які використовуються переважно для захисту зовнішньої поверхні магістральних газопроводів, входить верхній захисний шар поліетилену високої густини. Запорукою надійної тривалої експлуатації багат шарових полімерних систем є висока адгезійна взаємодія між різними за хімічної природою шарами – між шаром епоксидного праймеру та адгезиву на основі кополімеру етилену з ві-

нілацетатом (СЕВА, севілен) та між шаром адгезиву та шаром поліетилену [1]. Згідно з термодинамічною концепцією адгезії максимальна робота адгезії на границі контакту різних матеріалів досягається при приблизно рівних значеннях поверхневого натягу (поверхневої енергії) матеріалів [2 – 4].

З метою зміни значення поверхневої енергії полімерних матеріалів використовують як введення модифікаторів до складу композиційних матеріалів, так й механічну, фізичну чи хімічну обробку поверхні матеріалу. До складу композиції матеріалів першого та другого шарів (епоксидного праймеру та адгезиву на основі севілену) вводять різні модифікатори, які крім зміни певних фізико-хімічних властивостей призводять до зміни значення поверхневого натягу. Для поліетилену використовують переважно механічну, фізичну чи хімічну обробку поверхні матеріалу. Серед всіх методів для поліетилену значне розповсюдження отримує обробка поверхні плазмою коронного розряду (коронація поліетилену) [5].

Метою даної роботи є дослідження впливу плазми коронного розряду на реологічні, технологічні та експлуатаційні властивості поліетилену високої густини.

Об'єктами дослідження були: адгезив на основі СЕВА марки 12306-020 (ТУ 6-05-1636-97) з вмістом вінілацетату 20 мас. % та модифікатору на основі кополімеру бутілметакрилату та метакрилової кислоти БМК-5 (марки Б, ТУ 6-02-115-91) та поліетилен високої густини (ПЕВГ) марки F-Y346 (ГОСТ 16338-85). Композиційний матеріал адгезиву отримували з суміші севілену та модифікатора в екструдері з наступною грануляцією, а плівку з ПЕВГ методом плоскощільної екструзії.

Поверхню ПЕВГ обробляли плазмою коронного розряду при частоті 50 Гц, напрузі між електродами 20 кВ у зазорі 2 мм. Поверхневий натяг визначали за допомогою методу крайових кутів змочування (крайовий кут змочування  $\Theta$ , °), тестові рідини – вода та ПЕО-400. За допомогою рівняння Оуенса-Вендта визначали полярну ( $g^P$ ) та дисперсійну ( $g^d$ ) складові поверхневого натягу ( $g$ ) полімерного матеріалу. Роботу адгезії ( $W_a$ , мН/м) визначали за допомогою рівняння Юнга – Дюпре – Лапласа, а роботу когезії рідин ( $W_k$ , мН/м), енергію змочування рідиною поверхні твердого тіла ( $W_e$ , мН/м), коефіцієнт розтікання по Гаркинсу ( $W_p$ , мН/м) оцінювали згідно рівнянням, наведеним у [6]. Робота когезії рідин ( $W_k$ , мН/м) для води складає 145,60 мН/м, а для ПЕО-400 – 87,00 мН/м відповідно. Показник плинності

розплаву (ППР) визначали згідно ГОСТ 11645-73 на капілярному віскозиметрі при різних навантаженнях ( $P_1 = 21,18$  та  $P_2 = 49,02$  Н) та різних температурах ( $T_1 = 443$  та  $T_2 = 463$  К). Коефіцієнт дифузії та пористість – згідно методик, наведених у [7].

У таблиці 1 наведені значення енергетичних характеристик змочування для поліетилену.

Таблиця 1

Енергетичні параметри змочування поверхні ПЕВГ

Зразок	$\Theta$ , °	$\gamma$ , мН/м	$\gamma^d$ , мН/м	$\gamma^p$ , мН/м	$\cos \Theta$	$W_a$ , мН/м	$W_e$ , мН/м	$W_p$ , мН/м
ПЕВГ не коронований	<u>89,50*</u>	30,10	28,00	2,10	<u>0,008</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>-145,60</u>
	56,43				0,553	67,56	24,06	-19,44
ПЕВГ коро- нований	<u>60,06</u>	45,56	28,10	17,46	<u>0,499</u>	<u>109,13</u>	<u>36,33</u>	<u>-36,47</u>
	1,00				0,999	89,00	45,50	2,00

Примітка: чисельник для тестової рідини вода, знаменник – для ПЕО-400

Аналіз даних таблиці 1 свідчить, що коронація ПЕВГ в наведених умовах призводить до збільшення поверхневого натягу на 15 мН/м. При цьому дисперсійна складова поверхневого натягу залишається майже не змінною, тоді як зростає полярна складова за рахунок утворення полярних кисневмісних груп на поверхні поліетилену. До того ж, для тестової рідини – вода абсолютне значення коефіцієнта розтікання по Гаркинсу зменшується на 109,1 мН/м при обробці коронним розрядом порівняно з не обробленою поверхнею. Також спостерігається збільшення енергії змочування рідиною поверхні твердого тіла для обробленого плазмою коронного розряду ПЕВГ та рідини ПЕО-400 майже у два рази.

Термодинамічна робота адгезії між двома твердими полімерними матеріалами у агресивному середовищі  $W_{adg}$  може бути знайдена згідно рівняння

$$W_{adg} = g_{s_1} + g_{s_2} + g_{s_1 s_2} \approx 2[(g_{s_1}^d \cdot g_{s_2}^d)^{1/2} + (g_{s_1}^p \cdot g_{s_2}^p)^{1/2}]$$

де  $\gamma$  – поверхнева вільна енергія двох тіл  $S_1$ ,  $S_2$  та границя розділу фаз цих тіл.

Якщо значення  $W_{adg} > 0$ , то у такій системі відсутнє розшарування у експлуатаційному середовищі. Чим більше абсолютне значення термодинамічної роботи адгезії, тим міцніший адгезійний контакт.

У тришаровій захисній полімерній темі шар поліетилену контактує безпосередньо з шаром адгезиву. Поверхневі характеристики обраного адгезиву, якій містить 30 мас. % модифікатора БМК-5 такі:  $g = 33,45$  мН/м,  $g^P = 16,45$  мН/м,  $g^d = 17,00$  мН/м. Термодинамічна робота адгезії для не коронованого ПЕВГ / адгезив у розчині ПАР становить мінус 0,5 мН/м, у воді – 4,564 мН/м; тоді як для коронованого ПЕВГ / адгезив у воді – 17,595 мН/м, у розчині ПАР – 3,348 мН/м. Тобто, для експлуатаційного середовища „вода” коронація поверхні поліетилену забезпечує зростання  $W_{адг}$  майже у 4 рази, а отже таке з’єднання буде тривалий час знаходитися без розшарування.

Для визначення впливу коронації ПЕВГ на технологічні властивості матеріалу, було визначено основні реологічні характеристики за методикою, наведеною у [8]. У таблиці 2 наведено реологічні характеристики розплаву обробленого та вихідного ПЕВГ.

Таблиця 2

Реологічні характеристики розплаву обробленого та вихідного ПЕВГ

Показник	Т, К	ПЕВГ	
		не коронований	коронований
ППР, г/10 хв	443	<u>1,15</u> 4,00	<u>1,18</u> 4,10
	463	<u>1,45</u> 5,95	<u>1,47</u> 5,95
Напруга зсуву $\sigma_{зсв}$ , Н/м <sup>2</sup>	–	<u>8689,7</u> 20111,9	
Швидкість зсуву $\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	443	<u>0,526</u> 1,829	<u>0,528</u> 1,830
	463	<u>0,663</u> 2,720	<u>0,667</u> 2,720
Ефективна в’язкість $\eta_t$ , кПа·с	443	<u>16,5</u> 10,9	<u>16,3</u> 10,8
	463	<u>13,1</u> 7,4	<u>13,2</u> 7,4
Енергія активації в’язкого плину $U_t$ , кДж/моль	-	<u>19,7</u> 33,8	<u>19,6</u> 33,8

Примітка: чисельник – значення параметру для P<sub>1</sub>, знаменник – для P<sub>2</sub>

Аналіз даних таблиці 2 свідчить, що при обробці поверхні ПЕВГ коронним розрядом не відбувається зміни основних реологічних характеристик ма-

теріалу. Значення ППР розплаву залишається майже не змінним, так же як й швидкість зсуву, ефективна в'язкість та енергія активації в'язкого плинну.

Також суттєво не змінюються такі експлуатаційні характеристики матеріалу як коефіцієнт дифузії води та пористість покриття. Якщо для вихідного не обробленого коронним розрядом ПЕВГ коефіцієнт дифузії становить  $1,02 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ , то для коронованого ПЕВГ коефіцієнт дифузії становить  $1,89 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ , а пористість для обох зразків не змінюються та становить 1 бал.

**Висновки.** В результаті дослідження поверхневих властивостей коронованого та необробленого поліетилену високої густини встановлено, що коронація поверхні ПЕВГ дозволяє збільшити поверхневий натяг матеріалу за рахунок збільшення полярної складової поверхневого натягу. Така модифікація поверхні призводить до збільшення адгезійної міцності контакту у тришаровій антикорозійній системі між шаром адгезиву на основі севілену та верхнім захисним шаром з ПЕВГ майже у 4 рази. Коронація поверхні поліетилену не призводить до суттєвих змін реологічних характеристик матеріалу, а отже переробка коронованого ПЕВГ не потребує заміни технології та обладнання для отримання плівки. Основні найважливіші експлуатаційні характеристики - коефіцієнт дифузії та пористість – також не погіршуються. Таким чином кінцевим результатом обробки поверхні поліетилену плазмою коронного розряду є забезпечення адгезійної міцності на границі контакту адгезив / ПЕВГ у тришаровій антикорозійній полімерній системі.

**Список літератури:** 1. Фролов К.Ю., Фроимсон Р.Я., Петрусенко Е.В. Современные тенденции развития технологий антикоррозионной изоляции трубопроводов // Газ & Нефть. Энергетический бюллетень. – 2004. – №10. – С. 2 – 5. 2. Калнинь М.М. Адгезионное взаимодействие полиолефинов со сталью. – Рига: Зинатне, 1990. – 345 с. 3. Арсаланов В.В., Огарев В.А. Связь прочностных свойств адгезионных соединений с поверхностной энергией субстрата // Проблемы полимерных композиционных материалов. – Киев: Наук. Думка, 1979. – С. 76 – 80. 4. Huntsberger I.R. The nature of adhesion // Adhesives Age, 1970. – № 10. – Р. 43 – 46. 5. Гуль В.Е., Акутин М.С. Основы переработки пластмасс. – М.: Химия, 1985. – 271 с.: ил., табл. 6. Второв Б.Б. Особенности физико – химических процессов формирования резорциновых композитов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2000. – № 12. – С. 113 – 115. 7. Карякина М.И. Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю производств лакокрасочных материалов и покрытий. – 2 – е изд., – М.: Химия, 1989 – 52с. 8. Крыжановский В.К. Технические свойства полимерных материалов: [Уч.-справоч. пос.] / Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. – СПб.: Профессия, 2003. – 240с.: ил., табл.

Поступила в редколлегию 12.04.08

**Н.Г. ЕМЕЛЬЯНЕНКО**, канд. техн. наук, ХГТУСА;

**Л.В. САЕНКО**, канд. техн. наук, ХГТУСА.

## **ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ В ДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ВИБРОПРЕССА С ДВУХЧАСТОТНЫМ ПРИВОДОМ**

Наведено залежності для визначення складових витрат потужності на подолання сил тертя в підшипниках основного й додаткового дебалансних валів, дисипативних сил у пружних елементах і сил опору коливанням бетонної суміші.

Dependences for definition of compound expenses of capacity on overcoming of forces of friction in bearings of the basic and additional unbalanced shaft, dissipative forces in elastic elements and forces of resistance to fluctuations of a concrete mix are resulted

Работа направлена на решение задачи определения зависимостей для расчёта требуемой мощности двухчастотного привода блока матрицы вибропресса для формирования бетонных элементов мощения (например, тротуарной плитки).

Условия баланса энергии для колебаний вибросистемы записано в виде:

$$E_{M1} + E_{0M1} + E_{B1} = A_1 ;$$

$$E_{M2} + E_{0M2} + E_{B2} = A_2 ,$$

где  $E_{M1}$ ,  $E_{M2}$  – энергия, рассеиваемая рабочим органом матрицы ( $E_{M1}$  учитывает расход энергии на трение в подшипниках вала основного дебаланса;  $E_{M2}$  учитывает расход энергии на трение в подшипниках вала дополнительного дебаланса, а также на трение в контакте пары «каток – внутренняя поверхность крышки» вибратора);  $E_{0M1}$ ,  $E_{0M2}$  – энергия, рассеиваемая в упругих элементах опор матрицы;  $E_{B1}$ ,  $E_{B2}$  – энергия, рассеиваемая в объеме столба бетонной смеси;  $A_1$ ,  $A_2$  – работа, совершаемая возмущающими силами за период колебаний.

Для определения требуемой мощности двухчастотного привода рабочего органа блока матрицы составлена расчётная схема с обозначениями (рис. 1):

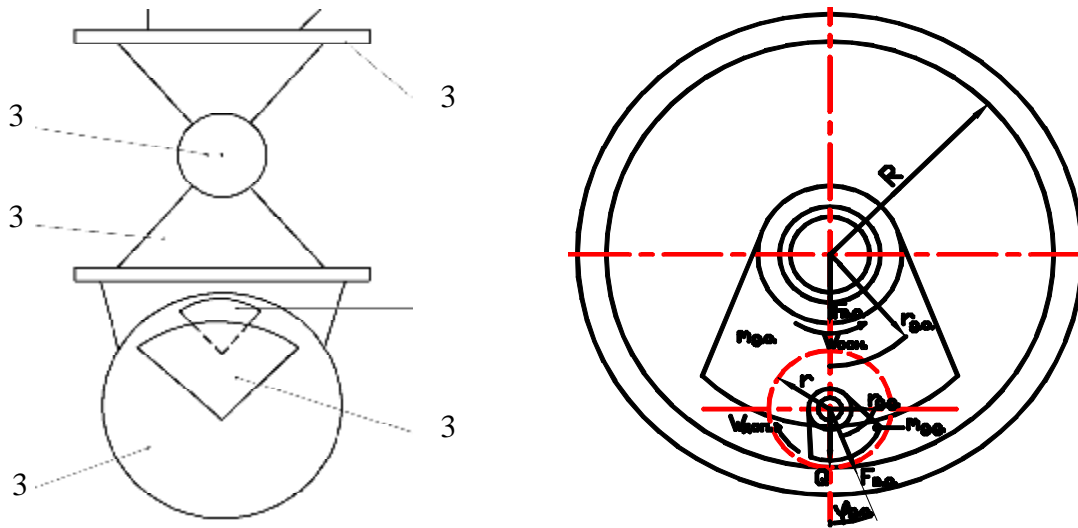


Рис. 1. Схема к расчету двухчастотного привода вибропресса:

- 1 – основание; 2 – маятниковая подвеска; 3 – шарнир;  
 4 – двухчастотный вибратор; 5 – основной дебаланс;  
 6 – дополнительный дебаланс

где  $\omega_{\text{осн}}$ ,  $\omega_{\text{доп}}$  – угловые частоты вращения основного и дополнительного дебалансов;  $R$ ,  $r$  – расстояние от оси вращения приводного вала до точки контакта катка с внутренней поверхностью крышки и радиус катка дополнительного дебаланса;  $m_{\text{в}}$  – общая масса вибропртвода;  $m_{\text{д.о.}}$ ,  $m_{\text{д.д}}$  – массы основных и дополнительных дебалансов;  $r_{\text{д.о.}}$ ,  $r_{\text{д.д}}$  – эксцентриситеты масс основного и дополнительного дебалансов;  $\varphi_{\text{д.о.}}$  – начальный угол сдвига фаз дебалансов;  $r_{\text{в.о.}}$ ,  $r_{\text{в.д}}$  – радиусы шеек валов основного и дополнительного дебалансов;  $t$  – время;  $f_{\text{о}}$ ,  $f_{\text{д}}$  – приведенные коэффициенты трения в подшипниках валов основного и дополнительного дебалансов;  $f_{\text{к}}$  – коэффициент трения катка о внутреннюю поверхность крышки;  $k_{\text{с}}$  – коэффициент запаса сцепления;  $Q$  – сила прижатия катка к крышке.

Вертикальная проекция возмущающей силы основного дебаланса:

$$F_{\text{в.о.з}} = m_{\text{д.о.}} \cdot r_{\text{д.о.}} \cdot \omega^2 \cdot \cos j_1 = m_{\text{д.о.}} \cdot r_{\text{д.о.}} \cdot \omega^2 \cdot \cos \omega t .$$

Вертикальная проекция возмущающей силы дополнительного дебаланса:

$$F_{\text{в.д.з}} = \frac{1}{2} m_{\text{д.д.}} \cdot r_{\text{д.д.}} \cdot \omega^2 \left( 1 - \frac{R}{r} \right)^2 \cdot \left\{ \cos \left( \frac{R}{r} \cdot \omega t \right) + \cos \left[ \left( 2 - \frac{R}{r} \right) \cdot \omega t \right] \right\} .$$

Амплитуды возмущающих сил основного и дополнительного дебалансов:

$$F_{\text{в.о.}} = m_{\text{д.о.}} \cdot r_{\text{д.о.}} \cdot \omega^2; \quad F_{\text{в.д.}} = m_{\text{д.д.}} \cdot r_{\text{д.д.}} \cdot \omega^2 \left(1 - \frac{R}{r}\right)^2.$$

Составляющие мощности, затрачиваемой на преодоление сил трения в подшипниках основного и дополнительного валов вибровозбудителя:

$$N_{\text{тр.о.}} = (F_{\text{в.о.}} + F_{\text{в.д.}}) \cdot f_o \cdot r_{\text{в.о.}} \cdot \omega_{\text{осн}} = f_o \cdot \left[ m_{\text{д.о.}} \cdot r_{\text{д.о.}} + m_{\text{д.д.}} \cdot r_{\text{д.д.}} \cdot \left(1 - \frac{R}{r}\right)^2 \right] \cdot r_{\text{в.о.}} \cdot \omega^3;$$

$$N_{\text{тр.д.}} = F_{\text{в.д.}} \cdot f_d \cdot r_{\text{в.д.}} \cdot \omega_{\text{дон}} = f_d \cdot m_{\text{д.д.}} \cdot r_{\text{д.д.}} \cdot r_{\text{в.д.}} \cdot \omega^3 \cdot \left(1 - \frac{R}{r}\right)^3.$$

Вращающий момент на валу дополнительного дебаланса должен быть больше, чем момент трения  $M_{\text{тр.д.}}$ :

$$M_{\text{в.д.}} \geq M_{\text{тр.д.}} = f_d \cdot m_{\text{д.д.}} \cdot r_{\text{д.д.}} \cdot r_{\text{в.д.}} \cdot \omega^2 \cdot \left(1 - \frac{R}{r}\right)^2.$$

Для обеспечения достаточного трения и сцепления в контакте пары «каток - внутренняя поверхность крышки» вибратора необходимо обеспечить усилие прижатия:

$$Q \geq \frac{f_d \cdot m_{\text{д.д.}} \cdot r_{\text{д.д.}} \cdot r_{\text{в.д.}} \cdot \omega^2 \cdot \left(1 - \frac{R}{r}\right)^2 \cdot K_c}{r \cdot f_k}.$$

Составляющая мощности для преодоления сил трения в контакте пары «каток - внутренняя поверхность крышки»:

$$N_{\text{тр.кат.}} = f_k \cdot Q \cdot r \cdot \omega_{\text{дон}} = f_d \cdot m_{\text{д.д.}} \cdot r_{\text{д.д.}} \cdot r_{\text{в.д.}} \cdot \omega^3 \cdot \left(1 - \frac{R}{r}\right)^3 \cdot K_c.$$

Энергия, рассеиваемая в упругих элементах опор блока матрицы и соответствующая составляющая мощности:



$$E_{0M} = \frac{1}{2} \cdot C_Y \cdot (a_{M1}^2 + a_{M2}^2) \cdot Y_0; \quad N_{0M} = \frac{C_Y \cdot Y_0 \cdot W}{4p} \cdot [a_{M1}^2 + a_{M2}^2 \cdot (1 - \frac{R}{r})],$$

где  $C_Y$  – коэффициент жёсткости упругих опор блока матрицы;  $a_{M1}$ ,  $a_{M2}$  – амплитуды низкочастотных и высокочастотных колебаний рабочего органа блока матрицы;  $\psi_0$  – коэффициент рассеяния энергии в опорах.

Энергия, рассеиваемая в бетонной смеси:

$$E_B = \frac{1}{2} \cdot C_B \cdot (a_{M1}^2 + a_{M2}^2) \cdot Y_B = \frac{(P_a + P_{cm})^{1+\frac{1}{k}} \cdot S_k \cdot (a_{M1}^2 + a_{M2}^2) \cdot Y_B}{2 \cdot P_a^{\frac{1}{k}} \cdot h_{\bar{o}} \cdot \Pi},$$

где  $S_k$  – площадь контакта пуансона и бетонной смеси в матрице;  $h_B$  – высота столба бетонной смеси;  $P_a, P_{cm}$  – атмосферное давление и давление статического пригруза:

$$P_{cm} = \frac{F_{cm}}{S_k} = \frac{(m_{пуанс}) \cdot g + F_{гидр}}{S_k}; \quad P_a = \frac{F_{cm}}{S_k} = \frac{(m_{пуанс}) \cdot g + F_{пневм}}{S_k}.$$

Составляющая мощности, расходуемой на преодоление сопротивления в бетонной смеси:

$$N_B = \frac{(P_a + P_{cm})^{1+\frac{1}{k}} \cdot S_k \cdot Y_B \cdot W}{4p \cdot P_a^{\frac{1}{k}} \cdot h_{\bar{o}} \cdot \Pi} \cdot [a_{M1}^2 + a_{M2}^2 \cdot (1 - \frac{R}{r})].$$

Требуемая мощность двигателя для двухчастотного привода вибропресса:

$$N_{дв.} \geq N_{тр.о.} + N_{тр.д.} + N_{тр.кат.} + N_{0M} + N_B$$

Приведенные зависимости позволяют производить расчёт энергетических параметров вибрационного пресса с двух частотным приводом.

*Поступила в редколлегию 7.04.08.*

**В.В. ЛЕБЕДЕВ, В.Л. АВРАМЕНКО**, канд. техн. наук, НТУ “ХПИ”  
**В.Д. ТИЦКАЯ**, канд. хим. наук, ИСМА НАН Украины, Харьков

## **ИССЛЕДОВАНИЕ И ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ДОБАВОК В МЕЛАМИНО-АЛЬДЕГИДНУЮ МАТРИЦУ**

Проведені дослідження з вибору розчинників для введення сцинтиляційних добавок у меламино-формальдегідний олігомер. На підставі фізико-хімічних і термодинамічних досліджень ряду гідроксилвміщуючих розчинників визначені ті, що мають максимальну розчинювальну здатність відносно сцинтиляційних доданок і олігомеру.

Researching for selection of solvents for introduction of scintillation additives in melamine formaldehyde oligomer are carried out. On the basis of the physicochemical and thermodynamic examinations of variety hydroxyl containing solvents the substances which have maximum dissolving power for scintillation additives and oligomer are determined.

**Введение.** Полимерные материалы, которые служат основой для введения флуоресцентных красителей и пигментов, находят широкое применение при получении сцинтилляционных счетчиков, лазеров, светодиодов, люминесцентных солнечных концентраторов и флуоресцентных биопроб [1].

Одной из наиболее высокотехнологичных областей применения полимеров с органическими флуоресцирующими веществами в своем составе, является сцинтилляционный метод регистрации различных видов излучений высоких энергий. В качестве детекторов в данном методе применяют пластмассовые сцинтилляторы – различные полимерные материалы (полистирол, полиметилметакрилат и др.), которые получают полимеризацией соответствующих мономеров с предварительно растворенными в них органическими люминофорами (оксазолы-1, 3, оксодиазолы-1, 2, 3 и др.) [2 – 3].

В предыдущих работах [4 – 6] были исследованы разработанные нами прозрачные меламино-альдегидные полимеры, которые по своим оптическим характеристикам, термо- и радиационной стойкости удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к пластмассовым сцинтилляторам. В то же время световой выход и сцинтилляционная эффективность сцинтилляторов на основе разработанных меламино-альдегидных полимеров были на низком уровне (3 – 5 %), что связано с недостаточной растворимо-

стью применяемого люминофора 1,4-бис (5-фенилоксазолил-2)-бензола (РОРОР) в исходном меламино-альдегидном олигомере: последний имеет гидрофильную природу, а РОРОР не растворим в воде.

Учитывая, что РОРОР частично растворим в спиртах, толуоле и стироле и хорошо растворим лишь в пиридине, а меламино-формальдегидный олигомер образует со спиртами гомогенные системы, настоящая работа посвящена изучению растворимости РОРОР в диполярных протолитических растворителях: этаноле, пропаноле-2, н-бутаноле и бензиловом спирте.

Цель исследования – выбор растворителя с максимальной растворяющей способностью по отношению к РОРОР для последующего введения его в состав меламино-формальдегидного полимера.

Известно много принципов и методов выбора растворителя для определенного вещества, в каждом из которых используют различные показатели и характеристики. Например, широко распространен выбор растворителей для низко- и высокомолекулярных соединений по полярности растворителя, в котором основными параметрами растворителя выступают диэлектрическая проницаемость и значение его дипольного момента [7]. Но поскольку эти величины часто не взаимосвязаны [8 – 11], то и полярность растворителя по ним можно оценить лишь приблизительно, поэтому нельзя с удовлетворительной точностью охарактеризовать растворяющую способность растворителя, т. е. его сольватирующие свойства.

Другой характеристикой, которую широко используют при исследовании процесса растворения неэлектролитов, является параметр растворимости Гильдебрандта  $\delta$  [7], который характеризует плотность энергии когезии (ПЭК), внутреннее давление и является мерой всех молекулярных сил когезии в  $1 \text{ см}^3$  вещества ( $d = \sqrt{ПЭК}$ ). Плотность энергии когезии веществ характеризует энергонасыщенность единицы их объема, а лучшим растворителем того или иного вещества считают жидкость, плотность энергии когезии которой близка или равна ПЭК вещества. Однако параметры растворимости ( $\delta$ ) не всегда можно использовать для оценки растворимости, т.к. существует еще целый ряд физико-химических характеристик, которые также влияют на растворяющую способность вещества (сольватация, комплексообразование и др.).

Поэтому, при исследовании растворяющей способности различных веществ, используют модели эмпирических параметров полярности, которые являются мерой сольватирующей способности растворителя. В данных моде-

лях в соответствии с принципом линейности свободных энергий, энергия сольватации растворенного вещества может быть представлена как сумма произведений значений различных параметров на некоторые коэффициенты пропорциональности, показывающие вклад соответствующего параметра. Наиболее часто используемыми для этих целей являются уравнения Камлета-Тафта и Коппеля-Пальма [12 – 13], которые в ряде частных случаев достаточно хорошо описывают зависимость растворимости различных веществ, а анализ величин вкладов параметров полярности растворителя, позволяет делать выводы о процессах, протекающих в растворе.

**Экспериментальная часть.** Используемые в работе реактивы (этанол, пропанол-2, н-бутанол, бензиловый спирт и РОРОР) имели квалификацию ХЧ. Для приготовления растворов различной концентрации использовалась дистиллированная вода.

Экспериментально растворимость определяли методом изотермического насыщения. Время насыщения составляло не менее 8 часов. После насыщения раствор в пробирках отстаивался около одного часа.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-46 в интервале длин волн 355 – 365 нм. Стандартные растворы с известным значением концентрации РОРОР готовили из концентрированных растворов РОРОР в исследуемых растворителях. Растворимость рассчитывали по отношению оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов люминофора. Показатель преломления определяли на рефрактометре ИРФ-22.

**Обсуждение результатов.** В данной работе для исследования сольватирующей способности использовалась модель, основанная на уравнении Коппеля-Пальма, полученная при исследовании бинарного растворителя этанол – вода [14]:

$$\Delta G_s = \Delta G_{s_0} + A_1 d^2 + A_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + A_4 \frac{e - 1}{2e + 1} \quad (1)$$

В качестве независимых свойств, определяющих растворимость, в данном уравнении приняты параметр растворимости Гильдебрандта и функции от показателя преломления  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$  и диэлектрической проницаемости

$\frac{e - 1}{2e + 1}$  растворителя. В уравнении (1) слагаемое  $A_1 d^2$  учитывает энергию обра-

зования полости в растворителе; слагаемые  $A_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$  и  $A_4 \frac{e - 1}{2e + 1}$  учитывают универсальные взаимодействия растворителя с растворенным веществом и соответственно отвечают за молярную рефракцию и поляризацию диэлектрика; свободный член  $\Delta G_{S0}$  определяется всеми другими видами взаимодействий, не учитываемыми вышеперечисленными слагаемыми, а также энергией кристаллической решетки растворяемого вещества. Параметры нуклеофильности растворителя в корреляционные уравнения не включались, так как РОРОР не является акцептором электронной пары при образовании межмолекулярных связей с молекулами растворителя при их взаимодействии.

Концентрации насыщенных растворов РОРОР (в шкале мольных долей) в исследуемых растворителях при 298.15 К, определенные спектрофотометрическим методом, приведены в таблице 1. Там же приведены энергии Гиббса растворения ( $\Delta G_S$ ), а также оценочные значения энергии Гиббса образования полости в растворителе  $\Delta G_{cav}$  ( $\Delta G_{cav}^{min}$  – минимальное значение этой величины,  $\Delta G_{cav}^{max}$  – ее максимальное значение); величины  $\Delta G_S$  и  $\Delta G_{cav}$  выражены в кДж/моль.

Энергию Гиббса растворения рассчитывали по уравнению:

$$\Delta G_S = -RT \ln, \quad (2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Энергию образования полости в растворителе рассчитывали из соотношения:

$$\Delta G_{cav} = 4\pi N_A R_{cav}^2 \sigma, \quad (3)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение растворителя,  $R_{cav}$  – радиус полости в растворителе.

Авторы работы [15] при расчетах по уравнению (3) в качестве радиуса частицы растворенного вещества рекомендуют использовать величину:

$$R_{cav} = f R_w, \quad (4)$$

где  $R_w$  – ван дер Ваальсов радиус молекулы растворенного вещества;  $f$  – коэффициент пропорциональности, равный 1.20 – 1.25 для нейтральных частиц и 1.10 – 1.15 – для заряженных (ионов, цвиттерионов, ионных пар).

Обоснованием уравнения (4) является тот факт, что площадь поверхности растворенной частицы, доступная для контакта с молекулами растворителя, отличается от реальной площади поверхности молекулы, а объем, заключенный внутри фигуры, образованной этой поверхностью, всегда превышает объем молекулы растворенного вещества. Величина  $\Delta G_{cav}^{min}$  рассчитана по уравнению (3) с использованием  $f = 1$ , а  $\Delta G_{cav}^{max}$  при  $f = 1.2$ . При расчете  $R_{cav}$  молекулы РОРОР использовали ван дер Ваальсов радиус 4.28 А, взятый из работы [14].

Таблица 1

Концентрация насыщенных растворов РОРОР, энергия Гиббса растворения и энергия образования полости в исследуемых растворителях

Растворитель	x, мол. доли	$\Delta G_s$ , КДж/моль	$\Delta G_{cav}^{min}$ , КДж/моль	$\Delta G_{cav}^{max}$ , КДж/моль
Этанол	$8,43 \cdot 10^{-6}$	28,96	30,38	36,45
2-пропанол	$4,11 \cdot 10^{-5}$	25,02	29,92	35,9
Н-бутанол	$9,64 \cdot 10^{-5}$	22,91	33,92	40,70
Бензиловый спирт	$1,14 \cdot 10^{-3}$	16,78	58,97	70,75

Из данных таблицы 1 видно, что растворимость РОРОР увеличивается в ряду этанол > пропанол-2 > н-бутанол > бензиловый спирт, что выражается в повышении мольной доли РОРОР в насыщенном растворе и падении энергии Гиббса растворения. Важно отметить, что мольная доля РОРОР в растворе бензинового спирта на 2 – 3 порядка выше, чем в других спиртах и практически сопоставима с предельной растворимостью РОРОР в стироле и толуоле ( $1,15 \cdot 10^{-3}$  и  $3,5 \cdot 10^{-3}$  мол. доли соответственно).

Сравнение величин  $\Delta G_s$ ,  $\Delta G_{cav}^{min}$  и  $\Delta G_{cav}^{max}$  показывает, что все величины имеют один и тот же порядок, причем значение  $\Delta G_s$  ближе к  $\Delta G_{cav}^{min}$ , чем к  $\Delta G_{cav}^{max}$ . Для бензинового спирта различие между  $\Delta G_s$  и  $\Delta G_{cav}$  гораздо больше, чем для остальных исследуемых растворителей, что обусловлено его большей сольватирующей способностью.

Для выявления вклада отдельных параметров исследуемых растворителей на растворимость РОРОР были подобраны корреляционные коэффициенты и, по уравнению (1), рассчитана зависимость энергии Гиббса растворения от параметров растворителя. При этом, параметр растворимости Гиль-

дебранда и значение диэлектрической проницаемости рассчитывали по данным [7, 9]. Учитывая, что корреляционное уравнение из работы [14] для пропанола-2, н-бутанола и бензилового спирта имело сходимость менее 0,5, а меламино-альдегидный олигомер представляет собой гомогенный раствор олигомерных продуктов в водной среде, при корреляционном анализе принимали во внимание также характеристические параметры бинарных растворителей (исследуемые спирты – вода).

Свойства исследуемых растворителей, использованные при расчете зависимости энергии Гиббса растворения от параметров растворителей, приведены в табл. 2, а результаты расчетов по уравнению (1) приведены в табл. 3.

Таблица 2			
Физико-химические параметры исследуемых растворителей при T = 298,15 K			
Мольная доля органического растворителя	$\delta^2$ , Дж/см <sup>3</sup>	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	$\frac{e - 1}{2e + 1}$
	этанол – вода		
0,0	2299,6	0,206	0,49
0,2	1270,6	0,219	0,49
0,4	1007,2	0,222	0,48
0,6	856,71	0,222	0,48
0,8	756,14	0,222	0,47
1,0	694,85	0,220	0,47
пропанол-2 – вода			
0,0	2299,6	0,206	0,49
0,2	1243,7	0,213	0,49
0,4	908,36	0,222	0,49
0,6	748,55	0,227	0,48
0,8	656,18	0,231	0,48
1,0	596,34	0,232	0,46
н-бутанол – вода			
0,0	2299,6	0,206	0,49
0,2	1079,5	0,217	0,49
0,4	780,15	0,228	0,49
0,6	649,49	0,233	0,48
0,8	577,10	0,241	0,47
1,0	531,30	0,244	0,46
бензиловый спирт – вода			
0,0	2299,6	0,206	0,49
0,2	876,12	0,208	0,49
0,4	555,82	0,210	0,49
0,6	423,65	0,255	0,48
0,8	353,13	0,272	0,47
1,0	310,11	0,314	0,45

Из результатов корреляционного анализа видно, что растворимость РОРОР в диполярных протолитических спиртовых растворителях, при под-

боре соответствующих коэффициентов, хорошо описывается уравнением (1), которое учитывает только энергию образования полости и неспецифические взаимодействия, причем вклад энергии образования полости в изменение растворимости РОРОР для различных растворителей является преобладающим, что видно из графиков зависимости  $\Delta G_s$  от характеристик исследуемых растворителей, представленных на рис. 1 – 3.

Таблица 3

Результаты обработки данных по растворимости РОРОР по уравнению (1)

Растворитель	$\Delta G_{s0}$ , КДж/моль	$A_1 \cdot 10^2$	$A_3$	$A_4$	$R$
этанол – вода	$-69 \pm 10$	$0,4 \pm 0,05$	$-634 \pm 50$	$500 \pm 20$	0,9425
2-пропанол – вода	$-30 \pm 15$	$0,3 \pm 0,05$	$-450 \pm 45$	$340 \pm 20$	0,9616
н-бутанол – вода	$-19 \pm 15$	$0,3 \pm 0,05$	$-400 \pm 45$	$300 \pm 25$	0,9624
бензиловый спирт – вода	$-105 \pm 10$	$1,0 \pm 0,1$	$-50 \pm 35$	$300 \pm 25$	0,9617

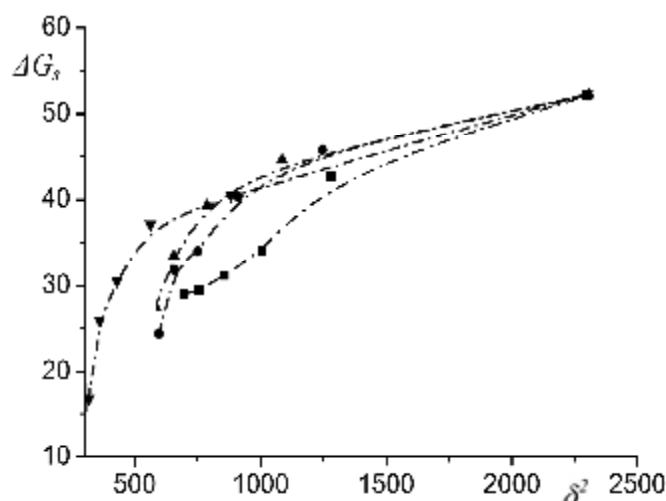


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса растворения РОРОР от квадрата параметра растворимости Гильдебрандта (плотности энергии когезии):

■ – этанол, ● – пропанол-2, ▲ – н-бутанол, ▼ – бензиловый спирт.

Также о преобладающем вкладе  $\delta$  в растворимость РОРОР говорит тот факт, что ряд увеличения растворимости РОРОР по энергии Гиббса растворения аналогичен ряду уменьшению параметра растворимости исследуемых растворителей:  $\delta_{\text{этанол}} = 26,36 > \delta_{\text{пропанол-2}} = 24,42 > \delta_{\text{н-бутанол}} = 23,05 > \delta_{\text{бензиловый спирт}} = 17,60$  (рассчитанный параметр растворимости РОРОР  $\delta_{\text{РОРОР}} = 10,75$ ).

Стоит отметить, что наиболее ярко выраженная линейная зависимость

$\Delta G_s$  от  $\delta^2$ ,  $\frac{e-1}{2e+1}$  и  $\frac{n^2-1}{n^2+2}$  наблюдается до достижения  $\Delta G_s$  значений 35 –



40 кДж/моль, при дальнейшем ее увеличении линейность нарушается. Последнее связано с тем, что в области нарушения линейности имеет место избирательная сольватация молекул люминофора органическим компонентом растворителя. Такая закономерность наиболее характерна для н-бутанола и бензилового спирта, которые имеют ограниченную растворимость в воде.

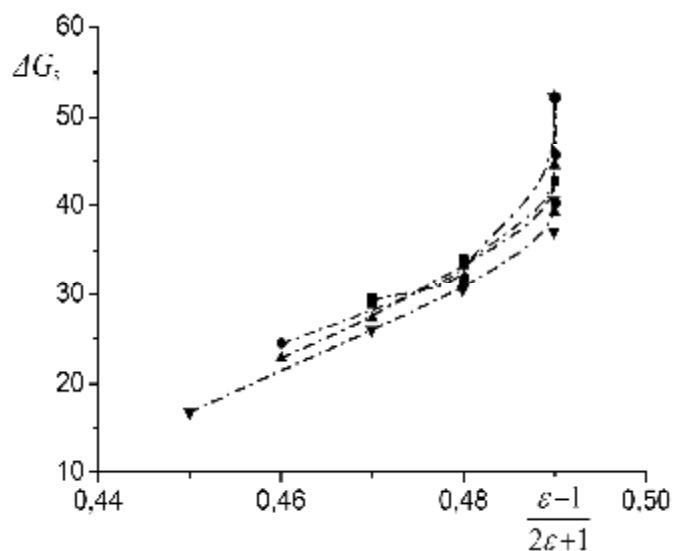


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса растворения РОРОР от функции, отвечающей за молярную поляризацию:

■ – этанол, ● – пропанол-2, ▲ – н-бутанол, ▼ – бензиловый спирт.

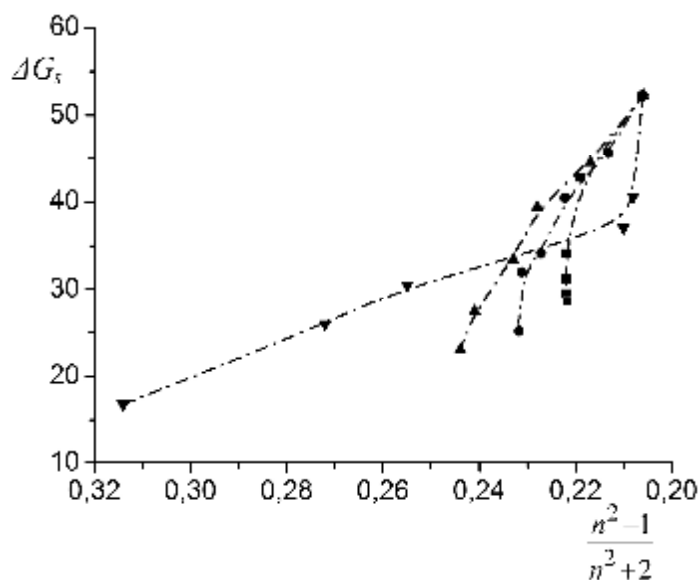


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса растворения РОРОР от функции, отвечающей за молярную рефракцию:

■ – этанол, ● – пропанол-2, ▲ – н-бутанол, ▼ – бензиловый спирт.

**Выводы.** В результате проведенных исследований показано, что максимальную растворимость по отношению к РОРОР имеет бензиловый спирт, концентрация которого в насыщенном растворе достигает  $1,14 \cdot 10^{-3}$  мол. доли, в то время как для остальных спиртов она составляет  $4,3 \cdot 10^{-5}$  –  $9,7 \cdot 10^{-6}$  мол. доли. Такой уровень сольватирующей способности бензинового спирта сопоставим с предельной растворимостью РОРОР в стироле и толуоле ( $1,15 \cdot 10^{-3}$  и  $3,5 \cdot 10^{-3}$  мол. доли соответственно), что позволяет вводить РОРОР в меламино-альдегидный полимер вплоть до содержания его по массе 0,1 %.

Корреляционный анализ бинарных растворителей исследуемые спирты – вода, дает возможность подобрать основные уравнения, характеризующие вклад отдельных физико-химических характеристик исследуемых спиртов на их сольватационную способность по отношению к РОРОР. Показано, что наибольший вклад в сольватационную способность исследованных растворителей делает слагаемое, отвечающее за энергию образования полости.

**Список литературы:** 1. *Гринев Б.В., Сенчишин В.Г.* Пластмассовые сцинтилляторы. – Харьков: Акта, 2003. – 324 с. 2. *Гринев Б.В., Сахно Т.В., Сенчишин В.Г.* Оптично прозорі та флуоресціюючі полімери. – Харків: Інститут монокристалів, 2003. – Vol. 94. – P.15 – 26. 3. *Васильева И.А., Киселева Н.А., Нурмухаметов Р.Н., Чижикова З.А.* Оптика и спектроскопия. 2006. – Т. 101. – № 2. – С. 239 – 246. 4. *Авраменко В.Л., Лебедев В.В., Сенчишин В.Г., Тицька В.Д.* Прозорі меламіноальдегідні полімери для виготовлення пластмасових сцинтиляторів. Дослідження процесу // Хімічна промисловість України. – Київ: ВАТ «Укрхімпроект», 2006. – № 4. – С. 5 – 7. 5. *Лебедев В.В., Авраменко В.Л., Суров Ю.М.* Дослідження структурних змін в меламіноальдегідній смолі в процесі отримання і структурування // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – № 43. – С. 35 – 44. 6. *Лебедев В.В., Авраменко В.Л.* Меламіноформальдегідні смоли. Дослідження впливу гідроксилвмісних модифікаторів // Хімічна промисловість України. – Київ: ВАТ «Укрхімпроект», 2007. – № 2. – С. 48 – 51. 7. *Ван Кревелен Д.В.* Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия, 1976. 8. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. – М.: Химия, – 1978. 9. *Дринберг С.А., Ицко Э.Ф.* Растворители для лакокрасочных материалов. – Л.: Химия, – 1986. 10. Энциклопедия полимеров. – М.: Химия, 1977. – Т. 3. – 535 с. 11. *Нестеров А.Е.* Свойства растворов и смесей полимеров. – К.: Наукова думка, 1984. 12. *Katritzky A.R., Fara D.C., Yang H., Tamm K.* // Chem. – Rev. 2004. – Vol. 104. – No.1. – P.175 – 198. 13. *Фиалков Ю.Я.* Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. – 240 с. 14. *Лукавенко О.Н., Ельцов С.В., Паникарская В.Д.* Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2007. – № 770. – Вип.15(38). – С. 285 – 295. 15. *Tomasi I, Persico M.* // Chem. – Rev. 1994. – Vol. 94. – No. 7. – P. 2027 – 2094.

*Поступила в редколлегию 11.04.08*

**Ю.А. БАБІЧЕНКО**, канд. техн. наук, НФаУ, м. Харків

**М.О. ПОДУСТОВ**, докт. техн. наук, НТУ «ХП»

## **ЕКОЛОГІЧНА ОСВІТА ЯК ПЕРЕДУМОВА ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ СОЦІАЛЬНОЇ ПЕРСПЕКТИВИ**

У статті розглядається проблема необхідності реформування утворення й переходу до його екологізації у зв'язку зі сформованою екологічною кризою. Розглянуто етапи екологічного утворення і його роль у системі формування особистості. Особлива увага приділяється необхідності інтеграції утворення й культури з метою формування екологічної свідомості, необхідного для побудови екологічного суспільства.

The problem of necessity of education reform and transition to its ecologization in connection with the folded ecological crisis is examined in the article. The stages of ecological education and its role in the system of personality forming are considered. The special attention is spared to the necessity of integration of education and culture in order to form the ecological consciousness, which is necessary for the construction of ecological society.

**Загальна постановка проблеми.** Сучасна екологічна ситуація є результатом масштабної війни з природою, яку людство розгорнуло за останні три-чотири століття. В кінці ХХ ст. і на початку ХХІ ст. протиріччя між людиною і природою сягнули найвищої точки загострення: Земля виявилась малою і беззахисною перед людиною та її діяльністю. Вибухнула швидкоплинна глобальна екологічна криза, яка включає глобальне хімічне забруднення, втрата видів живого і природних комплексів, що веде до тотального спустошення [1, 2]. Сьогодні взаємовідносини людини і природи досить ясні: або людство зможе “вписатись” в параметри існуючої біосфери, збереже її, або загине разом з нею.

Для гармонізації стосунків між людиною і природою, а також для успішного розв'язання екологічної проблеми в сучасних умовах є необхідним перехід на якісно інший рівень знань. Цьому повинен сприяти розвиток екологічної освіти. Вона, в свою чергу, є невід'ємним компонентом такого відповідального інституту як система освіти, яка забезпечує соціалізацію молоді та її підготовку до життя в умовах конкретного суспільства. Система освіти виступає водночас хранителем і потужним генератором духовності, світоглядних і науково-технічних знань людства [3]. Саме освіта покликана відновити ієрархію цінностей, відродити культуру, забезпечити поступову зміну менталітету суспільства.

Безпосереднім є зв'язок проблеми з найважливішими науковими і практичними завданнями, які полягають у необхідності розробки і невідкладної реалізації рішень на виклик часу. Екологічна освіта на початку третього тисячоліття стала необхідною складовою гармонійного, екологічно безпечного розвитку суспільства. Ці питання знайшли відображення в Концепції екологічної освіти України. Екологічне виховання і інформування населення, підготовка висококваліфікованих фахівців названі в програмних документах найвизначнішого міжнародного форуму ХХ століття у Ріо-де-Жанейро, присвяченого навколишньому середовищу і сталому розвитку, одним з найважливіших і необхідних засобів здійснення переходу до гармонійного розвитку всіх країн світу [4]. В рамках Національної стратегії гармонізації життєдіяльності суспільства і збалансованого розвитку у контексті рішень Всесвітнього саміту в Йоганнесбурзі, що визначається пакетом офіційних документів, сформований наступний стратегічний пріоритет сталого розвитку: зростання інтелектуального потенціалу нації, інтенсивний розвиток освіти, особливо екологічних знань.

**Аналіз стану досліджень і публікацій** дозволяє дійти висновку, що проблема формування екологічного знання за рахунок системи екологічної освіти широко розглядається у вітчизняній та зарубіжній літературі. Засновник сучасної екологічної науки В.І. Вернадський також приділяв увагу подібним питанням. Його ідеї набули подальшого розвитку в роботах Д. Медоуза, Г. Хачатурова, Дж. Форрестера, Б. Коммонера, Е. Фадєєва, М. Лемешева, А. Кочергина та ін. [5].

**Мета даної роботи** полягає у дослідженні проблем і особливостей сучасної екологічної освіти в умовах загострення екологічної ситуації. Сьогодні вже слід не просто говорити про актуальність та необхідність приділення додаткової уваги питанням екологічної освіти та виховання, а слід переходити до формування нового світогляду, без створення якого неможливо прогнозувати оптимістичний розвиток людства.

Важливою умовою створення системи екологічної освіти є участь в цьому процесі всіх закладів та верств населення. В формуванні екологічної освіти повинні приймати участь: сім'я, освітні заклади всіх рівнів, суспільні, політичні та профспілкові організації, заклади культури, науки, туризму і спорту, засоби масової інформації.

Екологічна освіта повинна здійснюватись на протязі всього життя людини: від раннього віку до формування екологічного світосприйняття та свідо-

мої участі в екологічній діяльності. На рисунку наведена схема основних етапів здійснення екологічної освіти.



Рисунок – Цілі екологічної освіти на різних етапах її здійснення

Екологічна освіта виступає як засіб збереження і розвитку людини, продовження людської цивілізації. Її можна розглядати, по-перше, як просте

введення в навчальні програми розділів, присвячених природі та її охороні, а також шляхом організації екологічних конференцій, конкурсів та ін. По-друге, в освіті можна робити акцент на визначенні того, що природу потрібно не просто охороняти, а рятувати, тобто в навчальному процесі розкривається реальність небезпеки екологічної катастрофи, розглядаються глобальні та регіональні екологічні кризи, аналізуються їх причини, прогнозуються шляхи їх подолання. Для цього вже потрібно вводити спеціальний предмет екологічного змісту, що забезпечить можливість інтегрувати різні аспекти екологічних знань і реалізувати комплексне розкриття проблем екології.

Третій підхід до екологічної освіти вимагає зміни стереотипів мислення, виходу на нове мислення у всьому навчальному процесі, у всіх дисциплінах. Екологічна зміна стереотипів припускає відмовлення від признання пріоритету сили конфронтації, від гігантоманії, від позиції підкорювача і перетворювача природи. Для цього необхідна корінна перебудова всього змісту навчання, глибока екологізація структури і змісту всіх навчальних дисциплін [6].

Екологічна підготовка є цілісною та завершеною при набуванні та постійному розвитку людиною таких трьох компонентів:

- 1) оволодіння науковою системою знань у галузі екології;
- 2) гуманістичне світовідчуття, усвідомлення людини к частини природи;
- 3) вольовий чинник, що є необхідною умовою реалізації знань людини при практичних діях.

Екологічна освіта у вищих навчальних закладах є продовженням попередніх етапів екологічної освіти і наступним, більш високим рівнем у системі безперервної багатоступеневої екологічної освіти. Сучасна освіта у вищих навчальних закладах пронизана духом технократизму. Духовне відродження суспільства можливе лише на основі відродження освіти, подолання в ній технократизму за рахунок найглибшої гуманізації. В системі екологічної освіти можливо сформувати екологічне мислення й екологічну культуру, тобто здатність вести екологічно доцільну діяльність, відповідальну стосовно навколишнього середовища.

Екологічна культура – це здатність людини усвідомлювати своє місце у світі та місце світу в своєму житті; це здатність жити природно з точки зору довкілля, з точки зору майбутніх поколінь [7]. Культура – це функція виховання і світосприйняття взагалі. Екологічна культура не пояснюється і не вивчається, вона формується у сім'ї, у школі, у книгах, тобто знову необхідно

вказати про етапи екологічної освіти та виховання у системі безперервної екологічної освіти.

Говорячи про аспекти екологічної культури, освіти та виховання як взаємопов'язаних та невід'ємних елементів, постійно фігурує така категорія психології як свідомість, а саме екологічна свідомість. Екологічна свідомість є основним предметом екологічної психології, що підтверджують праці С. Дерябо, В. Скоробець, В. Ясвін [8]. Завданнями екологічної психології на-самперед виступають: аналіз розвитку екологічної свідомості; розробка типології екологічної свідомості; аналіз розвитку екологічної свідомості в процесі онтогенезу; аналіз механізмів формування та функціонування екологічної свідомості; аналіз індивідуальної та групової специфіки екологічної свідомості в різних соціальних і професійних групах. Екологічна психологія як наука нині ще не є остаточно сформованою, бо виникла зовсім недавно – наприкінці ХХ ст., – проте у зв'язку з пошуками виходу з екологічної кризи набуває актуальності. Сьогодні тільки фахівців до програми підготовки з психології включений курс з екологічної психології. Але становище граничне з екологічною катастрофою вимагає введення цього курсу в програми підготовки всіх майбутніх спеціалістів.

Нові підходи до екологічної освіти повинні знищити розрив між людиною і природою, призвані повернути первісну єдність цих двох компонентів системи на новому рівні, що може бути названим екологічним суспільством [9]. Екологічне суспільство базується на цілісності системи «людина – природне середовище», що включає цілісність культури, суспільства та людини. Створення екологічного суспільства передбачає зміну структури особистості з агресивно-споживацької на творчу. Її становлення призведе до гармонії відносин людини з людиною і в його взаємодії з природою. Головне завдання екологічного суспільства – підвищення ступеня упорядкованості біосфери в цілому як сфери єдності людини і природи. Це повинно вести до зростання різноманітності та стійкості системи «людина – природне середовище». Екологічне суспільство об'єднує людину з природою і робить переважним більш високий моральний імператив – рівноцінність всього живого.

Щоб вирішити екологічну проблему, необхідно переходити з споживацького до альтернативного типу цивілізації, що базується на самообмеженні, яке з метою дієвості повинно ґрунтуватись не на примусі, а на свідомому волевияві. Таке можливо лише при моральному самовдосконаленні людини і становленні творчої структури особистості, що складається з єдності істини,

добра й краси. Поняття творчої структури особистості не є чимось принципово новим, воно знайшла своє відображення в античній філософії, індійській культурі, гуманізмі Конфуція, Відродження та ін. Екологічний гуманізм присутній у формі почуття відповідальності людини за стан довкілля і розвитку творчих сторін людського істота, які роблять його більш людським та повноцінним.

Все вищезазначене можна підсумувати такими **висновками**. Освіта є одним з найважливіших та дієвих інструментів гармонізації взаємовідносин людського суспільства з навколишнім середовищем. Така гармонізація розуміє розвиток освіти як цілісної інтегративно-різноманітної системи та її екологічний синтез з іншими галузями культури і науки.

Нове положення людини по відношенню до природного середовища, зростання його технічної потужності потребує істотної модифікації освіти, якщо вона хоче адекватно відображати ситуація і вивести суспільство з теперішнього стану екологічної кризи. На даному етапі для освіти стає характерною її переорієнтація, що є тенденцією екологізації. Дана тенденція – насущна потреба нашого часу, її розвиток призвано вирішити екологічну проблему як на глобальному, так і на регіональному і локальному рівнях.

Екологічна освіта, як цілісне культурологічне явище, що включає процеси навчання, виховання розвитку особистості, повинна спрямовуватись на формування екологічної свідомості та екологічної культури, як складової системи національного виховання населення, екологізацію навчальних дисциплін та програм підготовки.

**Список літератури:** 1. Семиноженко В.П., Канило П.М., Остапчук В.М. и др. Энергия. Экология. Будущее. – Х.: Прапор, 2003. – 464 с. 2. Конюхов В.Ю. Экология. Глобальные проблемы окружающей среды и природопользования. – М.: СГУ, 2001. – 92 с. 3. Пономарьов О.С. Принципи логіки управління у підготовці національної гуманітарно-технічної еліти // Теорія і практика управління соціальними системами. – Х: НТУ “ХП”, 2004. – № 1. – С. 37 – 45. 4. Бондар О.І., Корінько І.В., Ткач В.М., Федоренко О.І. Основи екології. – К.-Х.: ДЕІ-ГТІ, 2005. – 235 с. 5. Носова О.В., Матвеев С.П. Проблемы экологизации образования в современной высшей школе // Проблемы та перспективи формування національної гуманітарно-технічної еліти. – Х.: НТУ “ХП”, 2004. – Вип. 3 (7). – С. 249 – 256. 6. Кравченко Л.М. Екологічна освіта як формуючий фактор якості життя. // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов. – Х.: УГНИИ «УкрВОДГЕО», 2004. – Т. 1. – С. 115 – 118. 7. Межжерина Я. О духовности и экологической культуре. // Рідна природа. – К.: ТОВ «Гнозіс». – № 3 – 4. – 2004. – С. 61 – 62. 8. Львовичкіна А.М. Основи екологічної психології. – К.: МАУП, 2004. – 136 с. 9. Горелов А.А. Экология. – М.: Центр, 2002. – 240 с.

Надійшла до редколегії 12.04.08



*Л.Ф. ПОДГОРНАЯ*, канд. техн. наук;

*В.Л. АВРАМЕНКО*, канд. техн. наук;

*А.Н. ЧЕРКАШИНА*, канд. техн. наук; *Е.Р. ИСЛАМГУЛОВА*,

*А.В. БЛИЗНЮК*, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»;

*В.Г.ДАНИЛЬЦЕВ*, ООО «Стеклопластиковые трубы», Харьков

## **СВЯЗУЮЩИЕ И СТЕКЛОПАСТИКИ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ**

Досліджені технологічні властивості зв'язуючих і процеси їх тверднення при кімнатній і підвищеній температурах. Вивчені фізико-механічні властивості затверднених зв'язуючих і склопластиків на їх основі, а також стійкість композитів до дії різних хімічних середовищ.

Technological properties binders and their processes of curing at the room and raised temperatures are investigated. Physicomechanical properties of cured binders and glass fiber plastic on their basis, and also stability of composites to action of various chemical environments are studied.

Конструкционные стеклопластики, изготовленные на основе ненасыщенных полиэфиров, характеризуются высокими физико-механическими, диэлектрическими свойствами, хемо- и водостойкостью и широко применяются при производстве корпусов и деталей машин, лодок, катеров, кузовов автомобилей, цистерн и др [1].

В настоящее время рынок используемых полиэфиров и иницирующих систем для них значительно расширился. Целью данных исследований было установление возможности получения конструкционных стеклопластиков с повышенными прочностными свойствами и стойкостью к агрессивным средам на основе ненасыщенных полиэфиров на изофталевой основе марок Аропол К-530, Аропол 5703, иницирующих систем на основе пероксидов марок Тригонокс 29-С50, Тригонокс К-80, Тригонокс К-90, Тригонокс 239, ОХУМЕК М-60, ускорителей марок OLDOPAL DMA-10, НК-2 и др. В качестве стеклонаполнителя использовали стеклоровинг ES13-600 и стеклоленту ЛЕСБ.

Вначале изучали технологические свойства связующих и процессы их отверждения при комнатной и повышенных температурах (100 °С, 120 °С, 140 °С, 150 °С). Исследовали физико-механические, а также стойкость к дей-

ствию различных химических сред и воде отвержденных связующих и стеклопластиков на их основе в течение 1 – 90 суток.

Установлено, что при комнатной температуре иницирующие системы на основе пероксида Тригонокс 29-С50 не работают, и приготовленные полностью композиции могут храниться в течение 46 суток, а при оптимальной температуре 140 °С системы отверждаются в течение 20 – 25 минут. Композиции, содержащие пероксид ОХУМЕК М-60, отверждаются быстро как при повышенной температуре, так и при комнатной. Поэтому хранить их в приготовленном виде нельзя. Отверждение связующих на основе полиэфиров Аропол К-530 и Аропол 5703 протекает идентично, однако физико-механические свойства выше у образцов, полученных на основе полиэфира Аропол 5703 (таблица).

Таблица

Изменение физико-механических свойств отвержденных связующих после выдержки в различных средах

Химическая среда	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>			Разрушающее напряжение при изгибе, МПа		
	Аропол 5703, Тригонокс 29-С50, НК-2	Аропол К-530, Тригонокс К-80, НК-2	Аропол 5703, ОХУМЕК М-60, НК-2	Аропол 5703, Тригонокс 29-С50, НК-2	Аропол К-530, Тригонокс К-80, НК-2	Аропол 5703, ОХУМЕК М-60 НК-2
Через сутки после получения	15	10	13	>300	140	>300
10%-ный NaOH	18/12	15/11	20/15	>300/200	150/130	>300/200
10%-ный HCl	16/12	13/8	18/13	>300/200	140/130	>300/200
10%-ный NaCl	17/10	15/10	22/17	>300/200	160/130	>300/200
Вода	19/13	16/12	25/18	>300/240	150/140	>300/240
Трансформаторное масло	15/10	15/10	20/15	>300/210	140/130	>300/210
Уайт-спирит	17/13	16/12	19/15	>300/>300	170/180	>300/>300

Примечание: в числителе значения показателей после выдержки в средах через 7 суток, в знаменателе – через 30 суток

Полимеры на основе полиэфира Аропол К-530 характеризуются большей твердостью, но и более хрупкие, а отвержденные связующие на основе полиэфира Аропол 5703 отличаются повышенной эластичностью.

После выдержки в исследуемых средах в течение 7 суток физико-механические свойства отвержденных связующих существенно возрастают, что свидетельствует о дополнительных процессах формирования сетчатой структуры полимеров в течение этого периода, однако через 30 суток показатели свойств несколько уменьшаются, хотя остаются на достаточно высоком уровне. Более стойки исследуемые полимеры к уайт-спириту и воде.

Наблюдение за изменением свойств при выдержке образцов исследуемых отвержденных связующих в различных средах в течение дальнейших 30 суток показало, что показатели стабилизировались и практически не изменяются, то есть остаются на достаточно высоком уровне, соответствующем возможности их использования в контакте с исследуемыми агрессивными средами .

Стеклопластики, полученные на основе исследуемых связующих при степени наполнения 50 масс. %, имеют показатели физико-механических свойств, вдвое превышающие показатели отвержденных связующих. Причем свойства стеклопластиков, полученных с применением стеклоровинга, несколько выше, чем у стеклопластиков на основе стеклоленты.

Таким образом установлены оптимальные составы и режимы отверждения для получения качественных стеклопластиков, имеющих более высокие прочностные показатели и высокую химическую стойкость по сравнению с распространенными стеклопластиковыми композициями на основе ненасыщенных полиэфиров марок ПН-1, ПН-15.

Разработанные материалы могут быть использованы для изготовления стеклопластиковых труб и конструктивных изделий, эксплуатирующихся при воздействии различных агрессивных сред и значительных механических нагрузках. В настоящее время материалы проходят испытания в ООО «Стеклопластиковые трубы» г.Харькова.

**Список литературы: 1.** Связующие для стеклопластиков / Под ред. *Н.В. Королькова*. – М.: – 1975. – 160 с.

*Поступила в редколлегию 11.04.08*

**О.М. КАСІМОВ**, канд. техн. наук, УкрНДІЕП, м. Харків

**Д.Н. ДРОЖИНА**, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ»

**А.О. ШИНГУР**, магістрант, НТУ «ХПІ»

## **РОЗРОБКА ОПТИМАЛЬНОГО ВАРІАНТУ СХЕМИ САНІТАРНОЇ ОЧИСТКИ м. ХАРКОВА ВІД ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ**

Розроблена оптимальна схема санітарної очистки м. Харкова, включає поетапний перехід від існуючої системи поводження з твердими побутовими відходами (ТПВ) до повного роздільного збору ресурсно-цінних компонентів. Реалізація даної схеми дозволить поступово зменшити кількість відходів, що захоронюють на полігонах, завдяки вилученню з загальної маси ТПВ ресурсно-цінних компонентів та знешкодження небезпечних відходів.

The optimum chart of the sanitary cleaning of Kharkov is developed, which includes stage-by-stage going from the existent system of handling the hard domestic offcuts (HDO) to the full separate house of resource-valuable components. Realization of this chart will allow gradually to decrease offcuts which lay on grounds, due to withdrawing from of general mass of HDO of resource-valuable components and defusing danger offcuts.

Однією з найважливіших задач керування екологічною безпекою міст є проблема поводження з твердими побутовими відходами (ТПВ).

До ТПВ відносять відходи від житлових будинків, установ адміністративного та громадського призначення, підприємств торгівлі, харчування, побутового обслуговування, ринків, медичних та учбових закладів тощо. Кількість ТПВ в м. Харкові невпинно зростає, що дуже негативно впливає на стан довкілля та здоров'я людей. Наразі ТПВ переважно вивозять на спеціально облаштовані полігони (які вже майже вичерпали свої можливості прийому відходів) та стихійні звалища. Незначну частину знешкоджують на сміттєспалювальних заводах.

Проте можна застосувати комплексну схему утилізації ТПВ, яких було розроблено дванадцять варіантів, які відрізняються способами збирання, знешкодження і ліквідації ТПВ, кількістю та складом задіяних в санітарній очистці механізмів, місцями захоронення відходів, розміром і направленістю матеріальних потоків відходів, застосуванням сучасних прогресивних технологій переробки ТПВ, розміщенням основних об'єктів санітарної очистки на території міста і, головним чином, – розміром інвестицій, необхідних для їх реалізації. На основі апріорних даних [1, 2], проведених наукових досліджень

.....  
 ••••• **ТВЕРДІ ПОБУТОВІ ВІДХОДИ 355 тис. т/рік** •••••  
 •••••

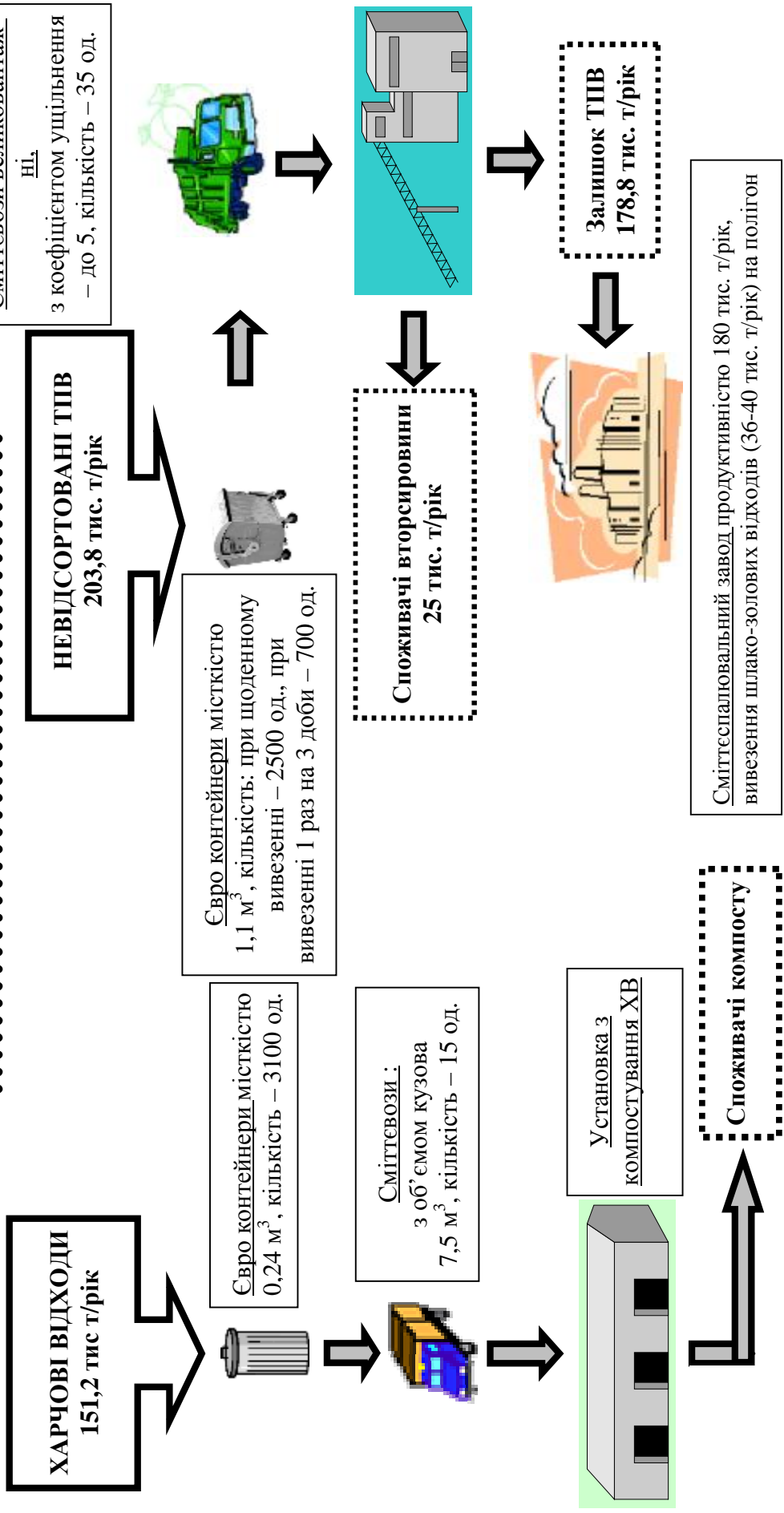


Рисунок – Реконструкція ХССЗ з доведенням його продуктивності до 180 тис. т. на рік. Роздільне збирання харчових відходів у житловій забудові з вивезенням їх на ділянку компостування на території ХССЗ. Збирання невідсортованих ТПВ та вивезення їх на ХССЗ. Сортування ТПВ з вилученням чорних та кольорових металів, а також пластмас. Спалювання невідсортованих ТПВ. Утилізація шлаку і золи сміттєспалювання у складі будівельних матеріалів, або їх вивезення на полігон ТПВ.

та економічного обґрунтування запропоновано такий варіант схеми санітарної очистки міста Харкова : окреме збирання харчових відходів з їх компостуванням на установці на території Харківського сміттєспалювального заводу (ХССЗ), валове збирання та вивезення решти ТПВ великовантажними сміттєвозами на сміттєсортувальну установку при ХССЗ із спаленням залишку від сортування на ХССЗ і переробкою або захороненням шлако-золочих відходів на полігоні. Цю схему наведено на рисунку (рисунок)

**Висновки:** Ця схема дозволяє за рахунок окремого збирання харчових відходів одержати більш суху, незагниваючу решту сміття валового збору, яке піддається більш ефективному сортуванню з виділенням ресурсно-цінних компонентів, і залишки від сортування якого являють собою більш калорійне паливо для котельних агрегатів, ніж загальні ТПВ.

Територіальне об'єднання сміттєспалювального заводу з компостувальною установкою та сортувальною лінією дозволяє створити єдине підприємство з комплексної переробки всіх ТПВ міста, уникнути зайвих перевезень відходів та їх компонентів, а при умові переробки залишків сміттєспалювання в будівельні матеріали – відпадає також необхідність в експлуатації полігонів ТПВ. Сьогоднішній стан у галузі поводження з відходами, на жаль, не дозволяє ефективно реалізувати потенційні можливості. На наш погляд, необхідний державний підхід щодо координування робіт у сфері поводження з відходами в Україні, більш дієвий контроль за дотриманням положень закону «Про відходи». І одним з основних пунктів вдосконалення технологічних схем поводження з ТВП є роздільне збирання сміття населенням.

Окрім того, збирання та вивезення ТПВ є серйозною проблемою великих міст, зокрема міста Харків. При масовому постійному перевезенні зібраного сміття вулицями житлової забудови, має місце забруднення навколишнього середовища викидами спецавтотранспорту, а також виділення неприємних запахів із заповнених гниючими відходами сміттєвозів, що створює несприятливі умови для проживання населення. При розробці нової схеми санітарної очистки пропонується всі маршрути сміттєвозної техніки вивести на малозавантажену окружну дорогу.

**Список літератури:** 1. Санитарная очистка и уборка населенных мест: [Справочник] / Под ред. А.Н. Мирного. – 2-е изд. – М.: Стройиздат, 1990. – 413 с. 2. Санитарная очистка городов от твердых бытовых отходов / Под. Ред. З.И. Александровой. – М.: Стройиздат, 1977. – 262 с.

Надійшла до редколегії 12.04.08

**М.О. РАССОХА, Г.М. ЧЕРКАШИНА**, канд. техн. наук, НТУ “ХП”

## **ОПТИМІЗАЦІЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ВИТРАТ ВИРОБНИЦТВА ЕПОКСИДНИХ ТА ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ОЛІГОМЕРІВ МЕТОДОМ ПІНЧ-АНАЛІЗУ**

Одним з методів ефективного дослідження технологічних процесів з метою пошуку можливості вдосконалення споживання енергії є пінч-аналіз, що застосовує елементарні термодинамічні закономірності в поєднанні з евристичними прийомами. В даній роботі наводиться приклад застосування цього методу при аналізі процесу синтезу епоксидного олігомеру марки ЕХД та новолачного фенолоформальдегідного олігомеру.

Pinch design method makes it possible to show optimal ways of recuperation of process heat. In this work pinch design method had apply to periodic process of product epoxy oligomer EChD

Сутність пінч-аналізу в пошуку оптимальних шляхів передачі теплової енергії від потоків речовин, яким за технологічним процесом необхідно охолонути (*гарячі потоки*), до потоків, які необхідно підігріти до певної температури (*холодні потоки*).

Подібна рекуперація теплоти зменшує кількість як холодних утиліт (звичай це вода), що охолоджують гарячі потоки, так і гарячих (пар, топочні гази), що підігрівають холодні. Однак тут ми стикаємося з протиріччям між вартістю енергоносіїв, які можуть бути зекономлені при якнайповнішій інтеграції холодних і гарячих потоків та вартістю встановлення додаткової теплообмінної апаратури.

За допомогою пінч-аналізу можлива оцінка кількості енергоресурсів, що здатні рекуперуватися в середині технологічного процесу, чи, на вищому рівні, між технологічними процесами в межах виробничого комплексу.

В даній роботі наводиться приклад застосування цього методу при аналізі процесу синтезу епоксидного олігомеру марки ЕХД, що є важливим компонентом багатьох епоксидних композицій, та фенолоформальдегідних олігомерів, сфера застосування яких теж досить чимала.

Технологічний процес ділиться на температурно-часові інтервали. Кожному з них відповідає та чи інша кількість теплоти, що її треба підвести (додатне значення) чи відвести (від’ємне значення). Дані заносяться в таблицю (табл. 1) і сумуються як по рядах (в межах одного температурного інтервалу),

так і по стовпчиках (сумарна кількість теплоти за певний часовий проміжок). Підсумовуючи значення теплоти по часових проміжках, ми знайдемо кількість енергії, що необхідно підвести до системи та відвести назовні згідно з технологічним процесом.

Таблиця 1

Температурно-часові інтервали процесу синтезу новолачного фенолоформальдегідного олігомеру

Температура, °С	Час, години						Сумарна теплота в температурному інтервалі
	0,5	1,5	2,5	4	6	7	
Кількість тепла, що треба підвести	0	810353			403053		1213406
95 – 125	0	0	0	0	303053	-177428	125625
85 – 95	0	0	-658226	0	100000	-59143	-617369
75 – 85	0	0	-658226	0	0	-59143	-717369
20 – 75	0	810353	0	0	0	-325284	485069
Кількість тепла, що треба відвести			-1316453			-621008	-1937461

Сума теплоти по рядах (температурних інтервалах) відповідає потребі у підводі (відводі) теплоти в межах цього інтервалу за умови ідеальної рекуперації холодних та гарячих потоків. Більш детально зміст цього розкритий в табл. 2.

Таблиця 2

Тепловий баланс процесу синтезу новолачного фенолоформальдегідного олігомеру за умови ідеальної рекуперації гарячих і холодних потоків

Температура, °С	Тепловий баланс по температурних інтервалах	Тепловий баланс наростаючим підсумком	Остаточний тепловий баланс
Кількість тепла, що треба підвести			125625
95 – 125	125625	125625	0
85 – 95	-617369	-491744	-617369
75 – 85	-717369	-1209113	-1334738
20 – 75	485069	-724044	-849669
Кількість тепла, що треба відвести			-849669



Друга колонка – це тепловий баланс по температурних інтервалах, тобто тотожна останній колонці табл. 1. Починаючи з найгарячішого інтервалу додаємо значення теплоти до більш холодних наростаючим підсумком – таким чином формуємо третю колонку.

Четверта колонка дає нам уявлення про тепловий баланс виробництва за умови ідеальної рекуперації. Необхідною умовою тут є недодатне значення будь якого температурного інтервалу. Це досягається підводом ззовні теплоти в кількості, що дорівнює максимальному додатному значенню досягнутого в одному з температурних інтервалів третьої колонки.

Кількість тепла в найхолоднішому температурному інтервалі є обсягом, що треба відвести від системи холодними утилітами.

Як впливає з табл. 2 зовсім без зовнішньої теплоти в процесі не обійтися, оскільки найгарячіший температурний інтервал 95 – 125 °С є енергодефіцитним, а «підняти» теплоту з менш гарячих інтервалів неможливо фізично. Бачимо, що термодинамічно обґрунтований мінімум зовнішньої теплоти складає не менш як 125625 кДж.

Але при проектуванні інтегрованих процесів необхідно враховувати і технологічну доцільність. Так, значна частка теплоти виділяється при охолодженні і затвердінні кінцевого олігомеру. Навряд доцільно пускати його через теплообмінник без бажання приректи обслуговуючий персонал до постійних збоїв у техпроцесі через забиття того ж таки теплообміннику. Найбільш доцільним з технологічного погляду видається підігрів вихідних компонентів – фенолу і формаліну до температури конденсації за рахунок теплоти конденсації раніше початого процесу.

Це досягається зсувом початку паралельних процесів у двох реакторах на одну годину. Впродовж плину конденсації в першому, тепло, що виділяється, відводиться формаліном, який, потрапляючи у проміжний збірник змішується з фенолом, розтоплюючи його і знову іде до рубашки реактору.

Таким чином, все тепло, необхідне для підігріву суміші є відведеним з паралельного реактора теплотою конденсації.

Очевидно, що при такому чергуванні заощаджується вся енергія на нагрівання суміші до температури конденсації, або  $810353/(810353+403053) = 0,67 = 67\%$  від теплоти, що підводиться за традиційною схемою.

Аналогічним чином розглядаємо процес синтезу епоксидного олігомеру марки ЕХД. З метою економії місця, не наводимо тут повний тепловий баланс, розписаний по температурно-часовим інтервалам. Обмежимося підсум-

ковою таблицею 4.

Таблиця 3

Температурно-часові інтервали процесу синтезу новолачного фенолоформальдегідного олігомеру при паралельній роботі двох реакторів

Температура, °С	Час, години						
	0,5	1,5	2,5	4	6	7	8
Кількість тепла, що треба підвести	0	810353			403053	403053	
Перший реактор							
95 – 125	0	0	0	0	303053	-177428	
85 – 95	0	0	-658226	0	100000	-59143	
75 – 85	0	0	-658226	0	0	-59143	
20 – 75	0	810353	0	0	0	-325284	
Другий реактор							
95 – 125			0	0	0	303053	- 177428
85 – 95			0	-658226	0	100000	-59143
75 – 85			0	-658226	0	0	-59143
20 – 75			810353	0	0	0	-325284
Кількість тепла, що треба відвести	0	0	506100	1316453	0	621008	621008

Аналізуючи табличні дані приходимо до висновку, що навіть за ідеальної рекуперації холодних і гарячих потоків на верхніх температурних інтервалах без зовнішньої теплоти не обійтися.

Необхідно підвести 7132734 кДж для всіх інтервалів вище 60 °С. Водночас, починаючи з 60 °С в системі виникає профіцит теплоти, її треба відводити.

Необхідно знайти такий часовий зсув між процесами в паралельних реакторах, згідно з приведеними вище умовами, за яким би рекуперація була максимальна.

Перебравши декілька варіантів, маємо зупинитися на наступному. Зсув у часі між початками процесів повинен становити 14 годин. При цьому теплота конденсації ЕХГ на протязі 5 (часовий проміжок 42 – 47) годин іде на відгін азеотропу в паралельному реакторі (часовий проміжок 28 – 33), повністю за-

безпечуючи цей процес енергією:  $-2533940+1962418 = - 571522$  кДж, залишається надлишку тепла на такому комбінованому часовому інтервалі

Таблиця 4

Тепловий баланс процесу синтезу новолачного фенолоформальдегідного олігомеру за умови ідеальної рекуперації гарячих і холодних потоків

Температура, °С	Тепловий баланс по температурних інтервалах	Тепловий баланс наростаючим підсумком	Остаточний тепловий баланс
Кількість тепла, що треба підвести	0	0	7132734
95 – 105	2511522	2511522	-4621212
80 - 95	301937	2813459	-4319275
80 – 80	975466	3788925	-3343809
60-80	3343809	7132734	0
60-60	-6209368	923366	-6209368
48-60	203340	1126706	-6006028
45-48	501569	1628275	-5504459
20 – 45	1586366	3214641	-3918093
Кількість тепла, що треба відвести			3918093

Теплоту першої стадії дегідрохлорування можна направити на підігрів вихідних речовин, головне ЕХГ, до температури реакції. Щоправда, як впливає з табличних даних, вихідні речовини ми можемо нагріти лише до 60 °С. Тобто передати 931 591 кДж енергії, за умови подовження стадії підігріву з 0,5 до 2,5  $931591/2023277 = 1,2$  години.

Це може бути досягнуто без зміни тривалості циклу за рахунок інтенсифікації використання часу на підготовку обладнання до нового циклу.

Взагалі, завдяки такій інтеграції ми можемо скоротити використання гарячих утиліт на  $1962418 + 931591 = 2894009$  кДж. На стільки ж скоротиться необхідність у холодних утилітах.

**Висновки:** Завдяки проведеному аналізу ми змогли вказати шляхи зменшення використання гарячих утиліт на  $2894009 100\%/14898207 = 19,4\%$ , а холодних на  $2894009 100\%/9123066 = 31,7\%$ . Отримані дані можуть використовуватись для вже існуючих виробництв. Аналогічним методом можна знайти оптимальний тепловий баланс для аналогічних виробництв.

**Список літератури:** 1. Смит Р., Клемеш І., Товажнянський Л.Л. и др. Основы интеграции тепловых процессов. – Харків: Видавничий центр НТУ „ХПР”, 2000. – 457 с. 2. Коршак В.В. Технология пластических масс. – М.: Химия, 1985. – 287 с.: ил., табл. 3. Александров Н.А. Справочное руководство по эпоксидным смолам: [Уч.-справоч. пос.] / Александров Н.А. – М.: Энергия, 1973. – 415 с. 4. Гурман И.М., Кузнецова И.Б., Акутин М.С. Эпоксидные полимеры. – М.: Химия, 1969. – 489 с. 5. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Кочнова З.А. Химия и технология пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1984 – 358 с.

*Поступила в редколлегию 10.04.08*

УДК 661.56

**А.И. БУКАТЕНКО**, канд. техн. наук,  
**В.И. ТОШИНСКИЙ**, док. техн. наук, **Т.И. ПЕЧЕНКО**, канд. техн. наук,  
**М.О. ФАРИГА**, НТУ «ХПИ»

## **ОСОБЕННОСТИ ОТБЕЛОЧНЫХ КОЛОНН КАК ОБЪЕКТОВ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕПЛОТЫ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ**

У статті приводяться результати досліджень в діапазоні температур 313 – 333 К імовірні теплові режими процесу відбілювання азотної кислоти від розчинених в ній оксидів азоту нітрозним газом, відбираємим після підігрівача аміачно-повітряної суміші та витратні коефіцієнти теплоносіїв на ці режими.

In article results of researches in the range of temperatures 313 - 333 To possible thermal modes of process of bleaching of nitric acid from dissolved in it oxides nitrogen azotic gases selected after a heater of an ammiachno-air mix, and account factors of heat-carriers on these modes are resulted.

Для выделения оксидов азота из растворов азотной кислоты производят разгонку растворов путем ректификации. Ректификацию осуществляют в отбелочных колоннах. В результате разгонки получается свободная от оксидов азота азотная кислота и газообразный диоксид азота.

Скорость процесса выделения оксидов азота из растворов азотной кислоты очень велика и определяется, в основном, скоростью теплообмена.

**Постановка проблемы.** Эксплуатируемые в настоящее время отбелочные колонны энергоемки и имеют низкую производительность. Совершенст-

ование процесса ректификации ведется в настоящее время несколькими путями. Основные из них – оптимальное управление существующими отбелочными колоннами и разработка новых энергосберегающих технологических схем.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Из перспективных способов процесса отбеливания представляет интерес ректификации с воздухом или инертным газом. Однако, такой метод отбеливания требует дополнительного расхода электроэнергии на компримирование воздуха, наличия установки для осушки воздуха или инерта. Кроме того, концентрация отходящих из отбелочной колонны паров разбавляется большим количеством воздуха или инерта и дальнейшее использование этих паров малоэффективно.

По данным работы [1] использование нагретого воздуха в процессе отбеливания с температурой выше 403 К приводит к значительной коррозии кубовой части колонны.

Более перспективным способом процесса отбеливания азотной кислоты является отдувка оксидов азота из их растворов в азотной кислоте нитрозным газом, отбираемым после подогревателя аммиачно-воздушной смеси при температуре 493 К. В результате такого отбеливания снижается расход энергии, температура в колонне, термическое разложение азотной кислоты [2]. Такой способ отбеливания дает возможность использовать пар низких параметров в качестве дополнительного источника тепла.

При этих условиях в колонне по условиям тепло- и массообмена в процессе отбеливания неконцентрированной азотной кислоты, содержащей до 4 масс. % оксидов азота, достаточно 8 тарелок, так как построение равновесных и рабочих линий процесса по суммарному содержанию оксидов азота в паре и жидкости показывает, что для их отдувки достаточно 4-х теоретических ступеней контакта фаз, а эффективность ступени по теплообмену составляет в пределах 0,8 – 0,9. Азотная кислота не насыщается монооксидом азота, а объемная доля оксидов азота в отходящих из отбелочной колонны газах увеличивается.

**Математическая модель.** Возможные температурные режимы отбелочной колонны при использовании теплоты нитрозных газов определяются из уравнения теплового баланса колонны, которое в общем виде имеет вид:

$$Q_0 + Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8 + Q_9 + Q_{10},$$

где  $Q_0$  – подвод теплоты в колонну с греющим паром;  $Q_1$  – приход теплоты с отбеливаемым раствором;  $Q_2$  – приход теплоты с нитрозным газом;  $Q_3$  – теплота окисления в нитрозном газе монооксида азота в диоксид азота;  $Q_4$  – теплота выделения оксидов азота из раствора;  $Q_5$  – теплота диссоциации тетраоксида азота;  $Q_6$  – теплота, уносимая отходящим из колонны нитрозным газом;  $Q_7$  – теплота испарения оксидов азота, азотной кислоты и воды;  $Q_8$  – теплота, уносимая отходящим из колонны парами оксидов азота, азотной кислоты и воды;  $Q_9$  – теплота уносимая отходящей кубовой жидкостью;  $Q_{10}$  – потери теплоты в окружающую среду.

Значения величин  $Q_1, Q_2, Q_6, Q_8$  и  $Q_9$  определяются через производительность колонны, расход нитрозного газа и среднюю теплоемкость компонентов.  $Q_5$  – как величина равная степени диссоциации тетраоксида азота.

Теплота окисления  $NO$  в  $NO_2$  может быть определена по уравнению:

$$Q_3 = \frac{V_{NO}}{22,4} \cdot a \cdot 61803,$$

где  $V_{NO}$  – количество  $NO$  в нитрозном газе, подаваемом на отбеливание;  $a$  – степень окисления  $NO$  в  $NO_2$ ; 61803 – количество теплоты, выделяемое при окислении одной киломоли  $NO$  в  $NO_2$ .

Степень окисления  $NO$  в  $NO_2$  можно определить по известной монокрамме Каржавина через произведение  $A$  [3]:

$$A = K \cdot a^2 \cdot p^2 \cdot t,$$

где  $K$  – константа скорости окисления  $NO$  кислородом, соответствующая объемным концентрациям в % и времени в сек;  $a$  – половина объемной концентрации оксидов азота в нитрозном газе, поступающем на отдувку;  $p$  – давление в отбелочной колонне;  $t$  – время пребывания нитрозного газа в колонне, которое определяется по уравнению:

$$t = \frac{0,785 \cdot d^2 \cdot h}{Q},$$

где  $d$  – диаметр отбелочной колонны;  $h$  – высота колонны;  $Q$  – секундный расход нитрозного газа, подаваемого на отбеливание.

Теплота выделения оксидов азота из отбеливаемого раствора определяется по уравнению:

$$Q_4 = (m_{HNO_3} + m_{N_2O_4} + m_{NO_2}) \cdot C_1,$$

где  $m_{HNO_3}$  – количество отбеливаемой азотной кислоты в пересчете на 98 %-ную;  $C_1$  – теплота выделения оксидов азота из азотной кислоты массовой доли 98 %, равная теплоте их растворения в этой кислоте.

Теплота испарения оксидов азота, азотной кислоты и воды в процессе отбеливания определяется выражением:

$$Q_7 = m_{NO_x} \cdot C_{NO_x} + m_{HNO_3} \cdot C_{HNO_3} + m_{H_2O} \cdot C_{H_2O},$$

где  $m_{NO_x}$  – количество оксидов азота, которое необходимо отогнать в процессе отбеливания;  $m_{HNO_3}$  и  $m_{H_2O}$  – количество азотной кислоты и воды, которое будет испаряться в процессе отбеливания.

Нитрозный газ, согласно уравнения Либинзона и Пашквера [4], может отогнать при атмосферном давлении следующее количество оксидов азота, азотной кислоты и воды:

$$m = 0,04468 \cdot \frac{P_A \cdot M_A \cdot V_{НГ} \cdot j}{101,3 - P_A},$$

где  $m$  – количество отгоняемого компонента, кг;  $P_A$  – парциальное давление отгоняемого компонента при соответствующей температуре, кПа;  $M_A$  – молекулярный вес отгоняемого компонента, г;  $V_{НГ}$  – объем нитрозного газа, подаваемого на отдувку при нормальных условиях;  $j$  – коэффициент насы-

щения, равный 0,65 – 0,98 [4].

Во многих литературных источниках имеются данные по парциальным давлениям паров оксидов азота, азотной кислоты и воды для растворов, содержащих различное количество оксидов азота в азотной кислоте концентрацией свыше 60%. Однако, в некоторых технологических схемах производства неконцентрированной азотной кислоты, в процессе охлаждения нитрозных газов, получаемых в контактных аппаратах окисления аммиака, образуется азотная кислота массовой доли 20 %, содержащая до 4 масс. % оксидов азота. Эта кислота, после ее отбеливания, также широко используется в различных производствах. Данные о парциальных давлениях паров над такой кислотой в литературе отсутствуют.

Нами были получены зависимости общего давления паров оксидов азота, азотной кислоты и воды над азотной кислотой массовой доли 20 % в зависимости от содержания в ней оксидов азота в пределах от 0,5 до 5,0 масс. % и интервале температур 303 – 333 К, которые имеют вид:

при 303 К

$$P = 0,1547 \cdot C_{NO_x}^3 - 2,3574 \cdot C_{NO_x}^2 + 18,495 \cdot C_{NO_x} + 22,645,$$

при 313 К

$$P = 0,4359 \cdot C_{NO_x}^3 - 563552 \cdot C_{NO_x}^2 + 286485 \cdot C_{NO_x} + 28,567,$$

при 323 К

$$P = 0,2638 \cdot C_{NO_x}^3 - 3,9122 \cdot C_{NO_x}^2 + 25,274 \cdot C_{NO_x} + 50,233,$$

при 333 К

$$P = -0,2123 \cdot C_{NO_x}^4 - 2,624 \cdot C_{NO_x}^3 - 12,256 \cdot C_{NO_x}^2 + 35,541 \cdot C_{NO_x} + 72,028$$

где  $P$  – общее давление паров  $NO_x$ ,  $HNO_3$  и  $H_2O$ , кПа;  $C_{NO_x}$  – концентрация оксидов азота в азотной кислоте, масс. %.

В работе [5] было установлено, что растворы оксидов азота в азотной кислоте практически подчиняется идеальным растворам. Отклонение от неидеальности при атмосферном давлении не превышает для оксидов азота – один процент, а для азотной кислоты минус 2 %. Таким образом, парциальные давления отгоняемых компонентов, с достаточной для технических целей точностью, можно определить по закону Рауля.



**Вывод.** Исследования по вышеизложенной методике показали, что оптимальной температурой процесса отбеливания неконцентрированной азотной кислоты, является температура 323 К. Повышение температуры отбеливания азотной кислоты концентрацией 20 масс. % и содержащей около 4 масс. % оксидов азота на 10 градусов, при одной и той же производительности колонны и одинаковом расходе нитрозного газа, приводит к увеличению расхода греющего пара давлением 0,16 МПа на 3 кг/т отбеливаемой кислоты.

Оптимальным расходом нитрозного газа для отбеливания вышеуказанной азотной кислоты при температуре 323 К является расход  $25 \text{ м}^3/\text{т } \text{HNO}_3$ . Дальнейшее его увеличение, например до  $30 \text{ м}^3/\text{т } \text{HNO}_3$ , незначительно (с 70,6 до 69,4 кг/т) снижает расход греющего пара, но существенно (на около 4 масс. %) снижает объемную долю оксидов азота в парогазовом составе на выходе из отбелочной колонны.

В процессе отбеливания азотной кислоты концентрацией 20 масс. % с содержанием в ней растворенных оксидов азота около 4 масс. % при температуре 323 К нитрозный газ не обогащается парами воды и азотной кислоты, так как парциальные давления паров этих компонентов в отходящем из отбелочной колонны парогазовом составе, в основном, определяются их содержанием в нитрозном газе.

При отбеливании азотной кислоты концентрацией 60 % с содержанием в ней растворенных оксидов до 2 масс. % оптимальным расходом нитрозного газа является расход  $20 \text{ м}^3/\text{т } \text{HNO}_3$ . При таком расходе и времени пребывания в колонне 364 сек степень окисления  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$  составляет свыше 70 %. Однако, от общего количества нитрозного газа, поступающего в абсорбционную колонну, она не превышает одного процента.

За счет реакции окисления  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$  в процессе отбеливания, концентрация растворенных оксидов азота в азотной кислоте увеличивается от 1,2 до 1,0 масс. %. Это обстоятельство необходимо учитывать при расчетах процесса отбеливания, азотной кислоты нитрозным газом, отбираемым после подогревателя аммиачно-воздушной смеси.

**Список литературы:** 1. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / Под ред. Олевского В.М. – М.: Химия, 1985. 2. Тошинський В.І., Букатенко О.І., Печенко Т.І., Акшай А.В. Неконцентрована азотна кислота. Використання теплоти нітрозних газів для вибілювання // Хім. пром. України. 2004, № 4. – С. 44 – 46. 3. Атрощенко В.И., Каргин Н.И. Технология азотной кислоты. – М.: Химия, 1970. 4. Суйрде Э.К., Теаро Э.Н., Миккал В.Я. Дистилляция. – Л.:

Химия, 1971. 5. Ефримов В.Г., Атрощенко В.И., Букаченко А.И. О равновесии между жидкостью и паром растворов окислов азота в концентрированной азотной кислоте под давлением // Хим. пром. 1982, № 7. – С. 410 – 412.

*Поступила в редколлегию 12.04.08*

УДК 631.879.32; 631.895

**М.Г. ЗІНЧЕНКО**, канд. техн. наук, **О.А. ТИНДА**, НТУ «ХПІ», Харків

## **ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ НОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ УТИЛІЗАЦІЇ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ У ПРОЕКТАХ СПІЛЬНОГО ВПРОВАДЖЕННЯ В РАМКАХ КІОТСЬКОГО ПРОТОКОЛУ**

Наведено оцінку перспективи використання нових технологій утилізації ТПВ та ОСВ за спеціально розробленими методиками, які в кінцевому підсумку дають комплексні органо-мінеральні добрива (суміші), які застосовуються в сільському й лісовому господарстві. Показана екологічна й економічна ефективність запропонованої технології в умовах участі України в Кіотському протоколі.

In the article perspectivity and economic appeal of participation of Ukraine in projects of sustainable development (SD) of technologies of reduction of exhausts of hotbed gases within the limits of the Kyoto protocol is shown. The new technology of processing of solid household waste in organic and mineral fertilizer is described which will burn is described to be used in SD-projects.

Супутнім продуктом життєдіяльності людини є побутові та промислові відходи, кількість яких з кожним роком зростає. Вже зараз скупчення відходів становить реальну загрозу навколишньому середовищу. Однією з ознак екологічної кризи є накопичення в атмосфері парникових газів (ПГ), яке приводить до зміни клімату на планеті. Щоб попередити глобальне потепління, необхідно зменшити викиди ПГ від всіх джерел їх утворення.

За ступенем впливу на клімат метан є другим з парникових газів. Одне з джерел метану – звалище твердих відходів, де він утворюється в результаті розкладання органічної речовини в анаеробних умовах. Звалищний газ містить приблизно 50 % диоксиду вуглецю та 50 % метану. Парниковий ефект від  $\text{CH}_4$  у 21 раз вищий, ніж від  $\text{CO}_2$ . Метан відносно швидко розкладається в атмосфері (~ 11 років), а  $\text{CO}_2$  в той же час існує до 120 років. [1]. Вочевидь, що заходи, спрямовані на зниження викидів метану, забезпечать швидкі та вагомні результати у боротьбі з парниковим ефектом.

Зараз єдиним міжнародним документом, який регламентує розподіл зобов'язань країн світу по стабілізації клімату, є Кіотський протокол, прийнятий на конференції ООН у грудні 1997 року. На сьогоднішній день цей документ ратифікований у 189 країнах світу, і більшість з них – промислово розвинуті. Ним було узгоджено, що країни-учасниці зобов'язані до 2010 року зменшити викиди парникових газів в середньому на 5,2 % (у порівнянні з 1990 р.). Окреме зобов'язання щодо їх зниження взяли Японія – на 6 %, США – на 7 % та країни ЄС – на 8 %.

Зменшення викидів кожна країна може здійснювати за допомогою скорочення об'ємів виробництва, раціональнішого використання тепла та енергії. Як відомо, Кіотським протоколом передбачаються гнучкі механізми щодо зменшення викидів ПГ шляхом закупівлі відповідних сертифікатів в інших державах. Промислово розвинуті країни, що мають значні обмеження по викидам, можуть компенсувати надлишок своїх викидів через проекти спільного впровадження (СВ). Суть СВ полягає в тому, що одна країна постачає на основі контракту іншій країні одиниці зниження викидів (ОЗВ) парникових газів, отриманих в рамках виконання протоколу. При цьому країна-постачальник бере на себе зобов'язання знизити викиди ПГ, а країна-покупець ОЗВ забезпечує фінансування у розмірі договірної вартості ОЗВ.

Для врегулювання викидів парникових газів країни ЄС роблять ставку на внутрішню торгівлю сертифікатами викидів. Починаючи з 2005 кожне європейське промислове підприємство отримує певну кількість таких сертифікатів. Якщо деякі підприємства спроможні зменшувати шкідливі викиди, наприклад, шляхом технологічних новацій, то вони зможуть продавати залишкові сертифікати іншим фірмам, які перевищують норми наданого їм ліміту. Таким чином, ініціюється національний, а згодом, і європейський ринок сертифікатів, який з точки зору економічної теорії становить один із найкращих методів ринкового регулювання шляхом штучно сформованого ринку.

У лютому 2004 року Верховна Рада України ратифікувала Кіотський протокол. Це означає, що Україна може брати участь у торгівлі одиницями зниження викидів через проекти СВ. Виконання проектів СВ дозволить українським підприємствам залучати додаткові кошти для фінансування енергозберігаючих технологій. Сьогодні ринкова ціна ОЗВ (тобто зниження викидів в кількості, еквівалентній 1 тоні діоксиду вуглецю) складає 4 – 6 євро. За даними [2] потенціал біогазу на полігонах ТПВ України відповідає 4,3 млн. т еквівалента CO<sub>2</sub>. Якщо цей потенціал трансформувати в ОЗВ, то за 5 років

країна могла б отримати близько 100 млн. євро. Тому Україна повинна зайняти активну позицію на ринку парникових газів та дістати максимальну користь від участі у проєктах, що будуть пропонуватися. Найбільш активними покупцями ОЗВ є Данія, Нідерланди, Австрія. В теперішній час серед проєктів СВ з участю України віддається перевага таким, що пов'язані, зокрема, зі збором метану на полігонах ТПВ та його утилізацією. Полігонне зберігання ТПВ відзначене як пріоритетне і в національній стратегії поводження з твердими побутовими відходами, що зараз розробляється в Україні разом з датськими спеціалістами [3]. У документі передбачено модернізацію та реконструкцію старих звалищ, а також будівництво нових регіональних полігонів. З такою стратегією не можна погодитися. Відомо, що експлуатація полігонів утворює багато проблем санітарно-гігієнічного, екологічного, економічного характеру: це утворення фільтрату, біогазу, пожаронебезпечність об'єкту, розповсюдження патогенної мікрофлори та паразитів, небезпечні умови праці робітників та ін.

На наш погляд, основну увагу зараз треба приділяти технологіям, спрямованим на повну ліквідацію звалищ. Це, зокрема, організація сміттєпереробних комплексів (СПК), устаткованих таким чином, щоб вони могли приймати будь-які муніципальні відходи, сортувати їх з виділенням органічної частини (50 – 70 % від загальної кількості), а потім переробляти за видами вторинної сировини з отриманням товарної продукції. Це зробить СПК економічно рентабельними та інвестиційно привабливими. Що стосується переробки органічної частини ТПВ, то в світовій практиці найбільш ефективним вважається метод високотемпературного піролізу, однак його використання обмежено через високу вартість обладнання та значну витрату енергії. В ситуації, що склалася, необхідно розробити нові технічні рішення для реалізації їх у СВ-проєктах. Ці рішення повинні базуватися на нових ідеях та технологіях, адаптованих до місцевих умов. Прикладом такого підходу може бути розроблена в НТУ «ХП» технологія переробки різних видів органічних відходів [4].

В основі даної технології – хімічний метод обробки органічної частини ТПВ в суміші з опалим листям, неліквідним папером, текстилем. В якості хімічного реагенту застосовується сірчана кислота. Процес так званого «мокрого спалювання» органіки супроводжується виділенням значної кількості теплоти та діоксиду вуглецю, який утилізується в схемі. Для нейтралізації надлишку кислоти можна застосовувати вапняне молоко, суспензію  $\text{CaCO}_3$ ,

лес та лесоподібні суглинки, в яких крім  $\text{CaCO}_3$  містяться колоїдно-дисперсні мінерали (каолініт та монтморилоніт), що здатні фіксувати важкі метали у вузлах кристалічної решітки, або такі відходи виробництва, як дефекат, шлам, шлаки, зола. Застосування відходів дозволить звільнити сотні гектарів родючих ґрунтів, які вони займають у теперішній час (накопичення лише дефекату складає сотні мільйонів тон).

Продуктом переробки відходів є комплексна органо-мінеральна суміш, яка містить 2,7 – 3,5 % N; 3,0 %  $\text{K}_2\text{O}$ ; ~ 2,0 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; ~ 27 % CaO; ~ 12 % органічного вуглецю, глинисті мінерали, мікроелементи, тобто за своїм складом (співвідношення N : P : K ~ 3,5 : 3 : 2) є органо-мінеральним добривом (ОМД), що має властивості універсального меліоранту.

В процесі обробки ТПВ за розробленою технологією вміст важких металів знижується в десятки разів, а ті, які залишилися в ОМД, хемосорбовані й надійно пов'язані з лігніном, тобто, ці метали можуть використовуватися рослинами як мікроелементи, але при цьому вони не дифундують у ґрунт [5, 6].

Таким чином, запропонована технологія представляє значний інтерес з точки зору зменшення викидів парникових газів шляхом створення оптимально балансу вуглецю в ланцюгу ТПВ → ОМД → ґрунт → атмосфера.

На закінчення слід відмітити, що Україна має великий науковий та практичний потенціал для реалізації проектів СВ і його необхідно максимально використовувати для вирішення проблем екології.

**Список літератури:** 1. *Іваненко Н.П., Калетник М.М. та ін.* Україна та глобальний парниковий ефект. Частина 1. – Київ, 1997. 2. *Филоненко А.В., Матвеев Ю.Б.* Перспективы проектов совместного внедрения с использованием биомассы в Украине. – Материалы конференции «Энергия из биомассы». – Киев, 2004. 3. *Станкевич В.В., Капура І.В., Тетеньова І.О.* Санітарно-гігієнічні пріоритети національної стратегії поводження з твердими побутовими відходами в Україні. – Сборник научных трудов XIII (ежегодной) Международной научно-технической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Алушта, 2005. 4. *Малюга Ю.Є., Зінченко М.Г., Шапорев В.П. та ін.* Деклараційний патент на винахід №50419А «Спосіб одержання комплексного органо-мінерального добрива на основі побутових відходів (тверді побутові відходи та осад стічних вод)» Опубл.15.10.2002. Бюл.310. 5. *Малюга Ю.Є.* Теоретическое обоснование эффективности азотных удобрений пролонгированного действия в лесном и сельском хозяйстве Украины. Монография. Изд-во «Новое слово». – Харьков, 2006. 6. *Зінченко М.Г., Малюга Ю.Є., Тинда О.А. та ін.* Енергозберігаюча технологія переробки твердих органічних відходів в органо-мінеральне добриво. – Матеріали конференції «Крым. Стройиндустрия. Энергосбережение». – Симферополь, 2008.

*Поступила в редколлегию: 14.04.08.*

*М.Г. ЗІНЧЕНКО*, канд. техн. наук,  
*А.В. ПІДЛІСНА*, магістр, НТУ «ХПІ»

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ЯКОСТІ ТІСТА ВІД ОСНОВНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ЗАМІСУ НА ТІСТОМІСИЛЬНІЙ МАШИНИ ПЕРІОДИЧНОЇ ДІЇ

Проведено дослідження залежності якості тесту від основних показників процесу замісу: температури, тривалості замісу, частоти оборотів місильного органа. Отримані результати дозволяють визначити динаміку витрат енергії й оптимальних параметрів роботи тихохідної тістомісильної машини.

Are carried out researches of dependence of quality of the paste from the basic indexes of process of a batter. The basic indexes of quality of the paste - time of achievement of the maximal height of consistogram and the size of a maximum. The dependences are received, allowing to define dynamics of energy consumptions and optimal parameters of work low speed of kneader machines.

Розробка сучасної високопродуктивної схеми виробництва хлібобулочних виробів для підприємств малої потужності включає конструкцію, принцип дії та характеристики тістомісильної машини періодичної дії, а також враховує проблеми модернізації, енергозбереження та охорони середовища.

Зараз в багатьох країнах виробництво значної кількості хліба здійснюється у невеликих пекарнях, наприклад у Франції налічується більше 40 тисяч міні-пекарень, які виробляють 93 % хліба цієї країни.[1]

Мета даної роботи - дослідження роботи одновальної тістомісильної машини з річною продуктивністю біля 1,7 млн. хлібних виробів в процесі замісу тіста з пшеничного борошна першого ґатунку.

Відомо, що заміс тіста – це три послідовні характерні стадії: механічного перемішування, утворення структури та пластифікації.[2, 3]

**Перша** – змішування сухих та рідких компонентів тіста. Ця стадія має провадитись якнайшвидше, бо при повільному перемішуванні одночасно буде відбуватися набухання борошна з утворенням грудочок, які утруднюють подальший рівномірний розподіл компонентів. Інтенсивна механічна обробка тіста на цій стадії прискорює в подальшому його дозрівання.

**Друга** – власне сам заміс – супроводжується дифузією вологи вглиб часток борошна та набуханням білків. При цьому росте зусилля здвигу маси і,

внаслідок цього, споживання енергії приводом тістомісильної машини. Ця стадія не потребує енергійної переробки.

**Третя** – пластифікація – супроводжується структурними змінами зерен крохмалю й утворенням клейковинної решітки та структурованих плівок.

При цьому створюється газотримуючий скелет тіста. Ця стадія потребує посиленого механічного впливу для вирівнювання структури, її подрібнення, що надалі сприяє утворенню рівномірної та дрібної пористості [3, 4].

На фізичні якості тіста та подальший хід його визрівання значно впливає ступінь механічної обробки, яка повинна утримуватись у чітко встановлених межах, специфічних для кожної фази процесу, що характеризується питомими витратами енергії на замішування 1 г тіста [3].

Змішування сировини у однорідну масу, надання цій масі необхідних структурно-механічних властивостей, насичення повітрям та створення сприятливих умов для наступних стадій є складним процесом поєднання механічної обробки з біохімічними та колоїдними явищами, що супроводжується підвищенням температури середовища [4].

На рисунку наведено консистограми замісу пшеничного тіста при температурі 25 °С та 25 об/хв. – швидкості обертання місильного органа.

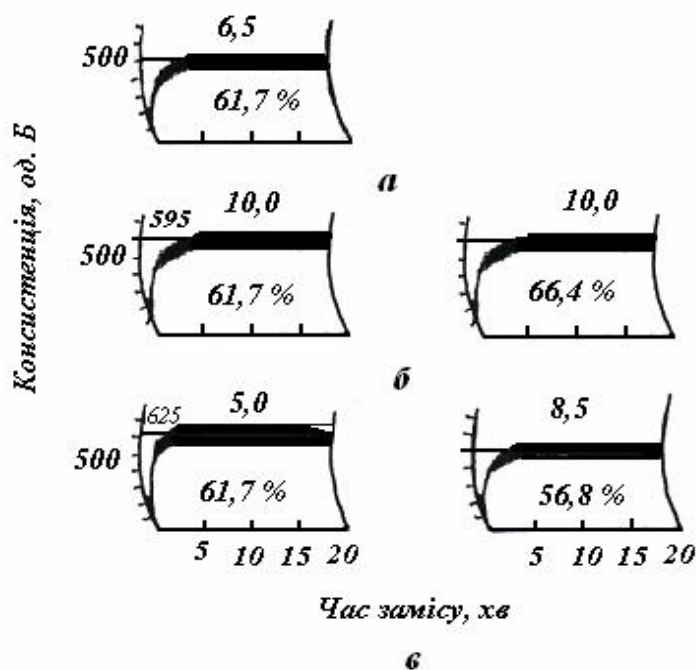


Рисунок – Діаграми залежності консистенції тіста (од. Б) від часу замісу та присутності пентозанів

На осі ординат – зусилля замісу в умовних одиницях консистометра. Максимум консистограми відповідає часу утворення тіста, у даному випадку – 1,5 хв, що дорівнює тривалості першої стадії процесу. Товщина кривої на консистограми визначає еластичність та розтяжимість тіста, а чим вона більша, тим більший об'єм хліба можна одержати при випічці. Водопоглинаюча здатність тіста (%) позначена цифрами під кривими.

Для вивчення закономірностей споживання енергії(виходячи зі значення опору, який зазнає лопасть тістомісильної машини) в процесі замісу був використаний консистограф. Цей прилад вимірює водоутримуючу здатність борошна, час утворення тіста, його стабільність, значення розрідження [4, 5].

За допомогою консистограм вивчалися основні показники тіста - час досягнення максимальної висоти консистограми та розмір максимуму при різних швидкостях обертання місильного органу (20 та 25 об/хв), різних температурах (25 та 35 °С ) та різному часу замісу (6, 15, 25 хв.) [6].

Визначене також співвідношення вільної та зв'язаної води (35 %) за допомогою методу диференційного термоаналізу (ДТА) [7].

Обробка результатів проведених досліджень, а також виконання розрахунків згідно з відомою методикою, дозволили зробити рекомендації щодо вибору оптимальних параметрів роботи тістомісильної машини.

Встановлено, що при замісі прискореного типу(5,5 – 6,5 хв.) питома робота замісу(при замішуванні 100г тіста) дорівнює 8,3 Дж/г. При інтенсифікації процесу за рахунок продовження часу замісу(до 23 – 25 хв.) питома робота замісу перевищить 25 Дж/г. Розрахункова потужність, потрібна на заміс тіста, при максимальному радіусі місильного органу 0,17м складає біля 1,7 кВт. Проведене обрання допоміжного обладнання до тістомісильної машини, в тому числі, при розрахунковій потужності на вході 2,33 кВт, обраний електродвигун з потужністю 3 кВт та числом обертів 3000 об/хв. [7, 8].

Доведена ефективність та доцільність використання тістомісильної машини періодичної дії з для міні-пекарень, з продуктивністю 500 кг на зміну /по хлібу/. Економічні розрахунки підтвердили окупність міні-пекарні за 5 місяців [9].

**Список літератури:** 1. Поландова Р.Д. [http://www.soctrade.com/products\\_analiz/analiz\\_hlebopekarnom](http://www.soctrade.com/products_analiz/analiz_hlebopekarnom), 2008. 2. Лисовенко А.Т. Технологическое оборудование хлебозаводов и пути его совершенствования. – М.: Лёгкая и пищевая промышленность, 1982. – 208 с. 3. Бернік П.С. Механічні процеси і обладнання переробного та харчового виробництва. – Львів: Політехнік, 2004. – 335 с. 4. Гришин А.С. Исследование реологических свойств теста. – М.: Высшая школа, 1971. – 36 с. 5. Пащенко Л.П. Интенсификация биотехнологических процессов в хлебопечении. – Воронеж:



Изд. Воронеж, 1991. – 205 с. **6.** Андреев А.Н. Производство сдобных хлебобулочных изделий. – С-Пб.: ГИОРД, 2003. – 469 с. **7.** Хромеенков В.М. Технологическое оборудование хлебозаводов и макаронных фабрик. – С-Пб.: ГИОРД, 2002. – 488 с. **8.** Борейша И.А. Технологическое оборудование хлебопекарных предприятий. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1991. – 187 с. **9.** Тульский Н.В. Малогабаритное оборудование хлебопекарных предприятий. – М.: Пищпром., 1976. – 272 с.

Поступила в редколлегию: 14.04.08р.

УДК 621:662.6:678.5

**А.Н. РАССОХА**, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

## **ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

В роботі наведені результати розрахунково-теоретичного аналізу та практичного дослідження топологічної структури, міцностних, технологічних та експлуатаційних властивостей фурано-епоксидних полімерів, що наповненні кварцевим піском, періклазом та каоліном.

Results of theory analysis and practical investigation of topology structure, stiffness and technology properties of furan-epoxy polymers filled by quartz sand and kaolin are represented in this work

Структуру фурано-эпоксидных полимеров (ФАЭД), содержащих дисперсные наполнители (кварцевый песок, каолин, периклаз), с достаточной степенью точности можно описать в рамках модели композита, у которой полимерное связующее наполненной системы состоит из свободной ( $\Theta$ ), недоступной ( $B$ ) полимерной части и граничного слоя ( $M$ ) заданной толщины ( $\delta$ ), которые целесообразно выразить через максимальную объемную долю наполнителя при плотной упаковке частиц дисперсной фазы  $\varphi_{max}$  и степень заполнения  $\varphi$ .

Определяя опытным путем или задавая значения толщины межфазного слоя (МФС)  $\delta$ , можно оценить его долю  $M$  в композите:  $M = (f^3 - 1) \cdot j$ , где  $\varphi_n$  – объемная доля полимера, рассчитываемая по формуле  $j_n = 1 - j$ ;  $f^3$  – коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя к диаметру частиц  $d$ ,  $f^3 = (1 + 2d/d)^3$ . Так как МФС слои не принимают участие в процессе течения наполненной системы, то текучесть фурано-эпоксидного мате-

риала обеспечивается наличием связующего, находящегося в свободном ( $\Theta$ ) и недоступном ( $B$ ) объеме:  $j_n - M = \Theta + B$ . Текучесть композиции на основе ФАЭД определяется наличием некоторой доли свободной части связующего  $\Theta$ , оцениваемой по соотношению:  $\Theta = (j_{\max} - f^3 \cdot j) / j_{\max}$ . Минимальная доля ФАЭД, находящегося в недоступном объеме  $B$  между частицами наполнителя с эффективным диаметром  $D = d + 2d$  при  $j \approx j_{\max}$ , не образует непрерывной фазы связующего в композиционной системе и ее можно оценить по формуле:  $B = [(1 - j_{\max}) / j_{\max}] \cdot f^3 \cdot j$ .

Анализ структуры фурано-эпоксидных полимерных композиционных материалов (ПКМ) проводился для наполнителей различной степени дисперсности: тонко-, средне- и грубодисперсных материалов. Параметры наполненных систем приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика структурных элементов ПКМ

Тип дисперсности	$\varphi_{\max}$ , об. доли	$d$ , мкм	$\delta$ , мкм	$f^3$
Тонкодисперсный	0,6371	5	0,2	1,0242
Среднедисперсный	0,6402	30	0,8	1,1686
Грубодисперсный	0,6497	60	1,0	1,1023

Толщину граничного слоя  $\delta$  оценивали по результатам реологических испытаний, учитывая тот факт, что этот параметр зависит от напряжения сдвига при течении композиции на основе ФАЭД. Однако при определенном  $\delta$  вязкость ФАЭД в МФС резко возрастает и в нем не проявляются сдвиговые деформации, а частица наполнителя (кварцевый песок, каолин, периклаз) перемещается совместно со связующим, увеличивая эффективный диаметр  $D = d + 2d$ .

На рис. 1 – 3 представлены структурные параметры наполненных фурано-эпоксидных ПКМ.

Топологическую структуру густосшитых фурано-эпоксидных полимеров можно рассматривать как непрерывную трехмерную структуру, состоящую из локальных сгущений (густосшитых «ядер») и разреженных дефектных зон, концентрирующих топологические дефекты. Густосшитые участки этой структуры проявляются в виде глобулярных агрегатов с большой плотностью молекулярной упаковки.

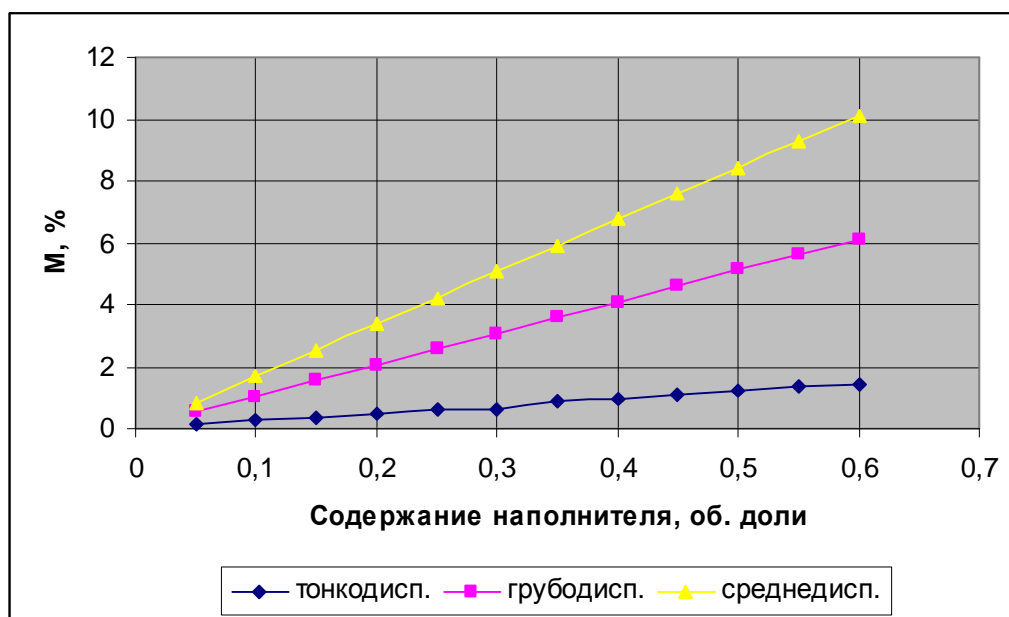


Рис. 1. Зависимость содержания МФС в фурано-эпоксидном композите от концентрации наполнителя при различной дисперсности

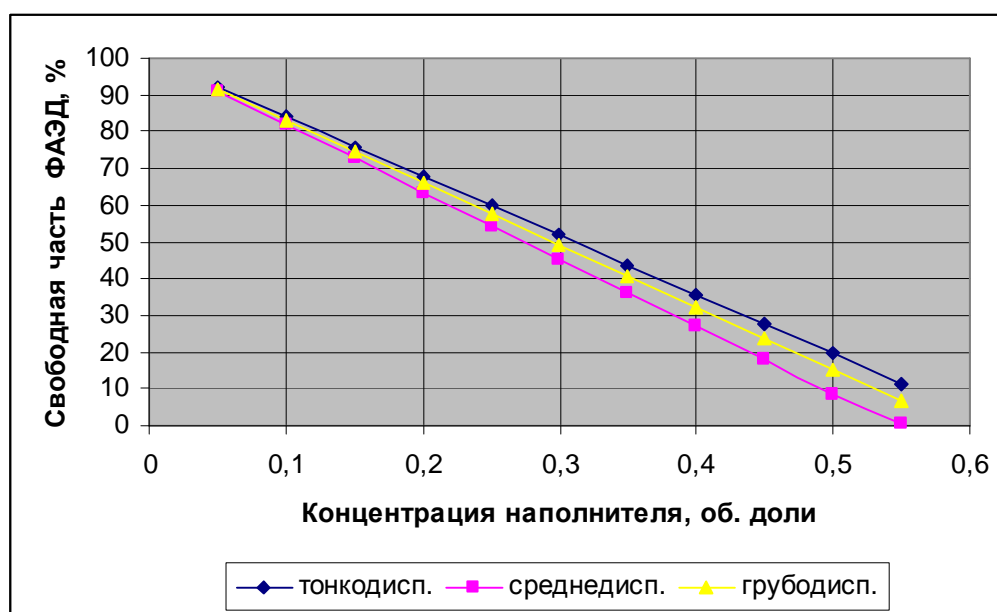


Рис. 2. Зависимость содержания свободной части ФАЭД от концентрации наполнителя различной степени дисперсности.

С целью направленного регулирования свойств фурано-эпоксидных полимеров целесообразно проводить межструктурную модификацию выбранными материалами (каменноугольной смолой – КУС, госсиполовой смолой – ГС, низкомолекулярным полиизобутиленом – НМПИБ, битумом – БН), в результате которой добавки-модификаторы оказываются вытесненными из более плотных глобул в рыхло упакованные дефектные зоны, квазиадсорби-

руясь на поверхности густосшитых «ядер». При этом общая структурная организация фурано-эпоксидного полимера практически не изменяется.

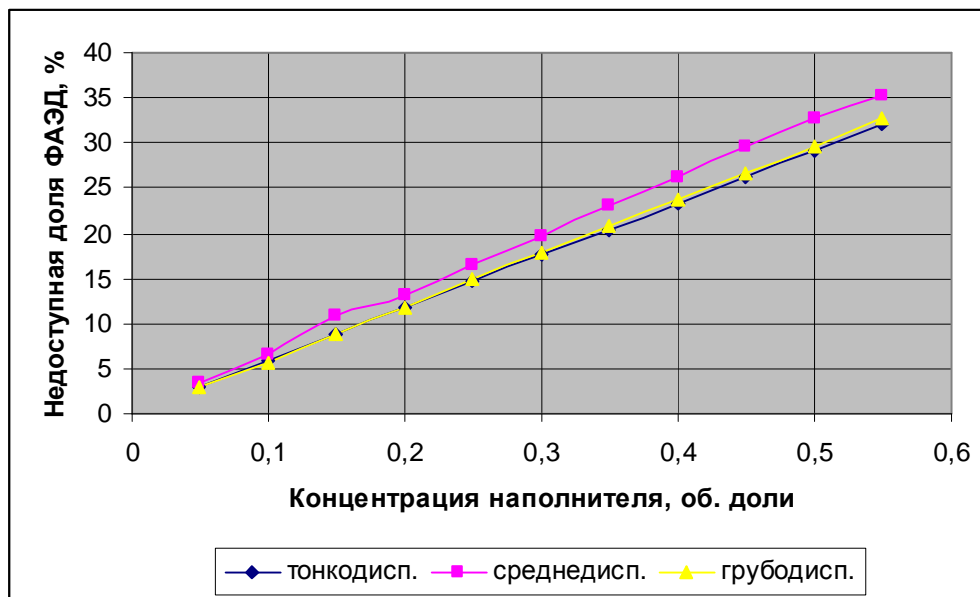


Рис. 3. Зависимость содержания недоступной части ФАЭД в композите от концентрации наполнителя различной степени дисперсности.

Минимальное количество модификатора  $C_m$  (масс. %), необходимого для формирования на поверхности глобулярного образования («ядра») с эффективным диаметром  $d$  (мкм) мономолекулярного слоя, можно ориентировочно оценить из соотношения:  $d = 0,2/C_m$ .

Учитывая, что морфологический анализ композиций ФАЭД-20(20) – ФАЭД-40(20) показал преимущественное наличие глобул со среднеэффективным диаметром  $d = 0,015 – 0,040$  мкм и незначительное количество сферических структурных элементов  $\approx 1,5 – 2,0$  мкм, то количество модификатора (моно-, ди-, тримолекулярный слой) составляет (табл. 2):

Таблица 2

Необходимое количество структурных модификаторов, масс. %

Диаметр $d$ , мкм	Количество модификатора $C_m$ при толщине слоя (в молекулах)		
	моно	ди	три
0,015	13,3	26,6	39,9
0,040	5	10	15
1,5	0,13	0,26	0,39
2,0	0,1	0,2	0,3

Таким образом, диапазон оптимальных концентраций модифицирующего агента фурано-эпоксидных полимеров в случае мономолекулярного слоя находится в интервале 5 – 13,3 масс. %. Введение большего количества модификаторов (вариант ди- и тримолекулярной квазиадсорбции), как правило, приводит к трансформированию структуры фурано-эпоксидных полимеров.

Способность фурано-эпоксидных РСО структурироваться не только при термическом воздействии, но и при комнатной температуре, высокая адгезия к различным субстратам, теплостойкость, технологичность, удовлетворительная прочность предопределили характер композитов, разработанных на их основе.

По технологическим признакам количество видов фурано-эпоксидных ПКМ относительно невелико (антикоррозионные материалы, клеи и герметики, мастики, замазки, полимербетоны, пресс-материалы).

Широкий ассортимент фурано-эпоксидных композиционных систем, высокий комплекс прочностных, технологических и эксплуатационных свойств объясняет их широкое практическое применение в различных отраслях науки, техники, промышленности. По функциональному назначению и областям назначения все композиты на основе фурано-эпоксидных композитов можно условно разделить на следующие группы:

1. Антикоррозионные композиционные системы для защиты: металлических поверхностей (трубопроводы, технологическое оборудование, конструкции и др.); железобетонных конструкций; деревянных конструкций и сооружений.

2. Клеевые, заливочные и герметизирующие компаунды.

3. Полимерные композиционные системы строительного назначения (полимербетоны, полимермастики и полимерзамазки)..

4. Пресс-материалы с функциональными наполнителями дисперсного или армирующего типов.

5. Теплостойкие композиционные материалы.

Наиболее широкую популярность композиты на основе АЭД приобрели в качестве антикоррозионных защитных систем. фурано-эпоксидные системы хорошо зарекомендовали себя для защиты внешней и внутренней поверхности металлических и железобетонных трубопроводов, металлоконструкций, дымовых труб и газоходов, в других областях промышленности. Для защиты

деревянных конструкций и сооружений фурано-эпоксидные материалы используются редко.

Особую ценность фурано-эпоксидные композиты приобрели в качестве основы при формировании защитных антикоррозионных систем на внешней поверхности газо- и нефтепроводов, эксплуатируемых при высоких температурах, так как покрытия характеризуются устойчивостью к размягчению, гидролизу или отслаиванию под действием водных эксплуатационных сред, отсутствием склонности к естественному разрушению, охрупчиванию, потере адгезионных контактов между покрытием и субстратом .

Широко используются защитно-конструкционные системы на основе ФАЭД для придания объектам водостойкости, футеровки различного технологического оборудования. Композиционные фурано-эпоксидные системы удовлетворяют практически всем требованиям, предъявляемым к защитно-конструкционным материалам и обеспечивают надежную работу конструкции во времени с учетом деформации системы при изменении температуры эксплуатации .

Защитные системы на основе ФАЭД, нанесенные на бетонные и железобетонные элементы, являются не только эффективной антикоррозионной защитой, но и значительно повышают долговечность защищаемых объектов, улучшают прочностные параметры железобетона, повышают трещиностойкость за счет увеличения предельной растяжимости бетона .

Фурано-эпоксидные клеевые, герметизирующие и заливочные компаунды обладают высоким уровнем адгезионных параметров и когезионной прочностью в отвержденном состоянии и поэтому применяются в различных отраслях науки и техники для склеивания и герметизации металлов, бетона, стеклопластиков, сотовых пластмассовых конструкций и др. Несмотря на то, что существует большое число композиций на основе ФАЭД для этих целей, непрерывно проводятся работы, направленные на дальнейшее повышение их технологических и эксплуатационных параметров.

Особое место среди прогрессивных материалов в современном индустриальном и гражданском строительстве занимают фурано-эпоксидные полимербетоны, полимеррастворы и мастики. Внедрение фурано-эпоксидных материалов для соединения сборных элементов, ремонта и усиления несущих и ограждающих конструкций, увеличения сцепления "нового" бетона со "старым", устройства защитно-декоративных покрытий, полов дает большой технико-экономический эффект.

Опыт применения полимербетонов на основе фурано-эпоксидных реакционноспособных систем для защиты наиболее уязвимых мест гидротехнических сооружений показывает, что полимербетоны достаточно эффективно противостоят эрозии, которая вызывается быстрыми потоками воды с высоким содержанием абразивных частиц, а также циклическим воздействием факторов светопогоды .

Разработка состава и технологии формирования композиционных пресс-материалов на основе ФАЭД и функциональных наполнителей является сложной задачей инженерного материаловедения, так как не удается получить композиционные системы с высоким уровнем технологических свойств (жизнеспособность, текучесть и др.) .

Однако фурано-эпоксидные пресс-материалы нашли широкое применение в радиоэлектронной, электротехнической промышленности, машиностроении. На основе ФАЭД разработана магнитопроводящая диэлектрическая композиция, содержащая железный порошок и обладающая свойствами металла и неметалла: она проводит магнитный поток и является диэлектриком. Создан композит конструкционного назначения для ремонта блоков цилиндров двигателей автомобилей и тракторов, а также силовых конструкций деталей машин. Разработаны ряд фурано-эпоксидных антифрикционных ПКМ, изделия из которых эффективно работают при повышенных температурах и значительных удельных нагрузках .

Композиты на основе ФАЭД применяют для изготовления литьевых форм и формовой оснастки, периодически работающих в интервале температур 100 – 200 °С.

Таким образом, фурано-эпоксидные композиционные материалы, содержащие дисперсные наполнители и функциональные модификаторы являются перспективным классом полимерных композитов с широким спектром возможностей и областей использования.

*Поступила в редколлегию 10.04.08*

**В.Л. АВРАМЕНКО**, канд. техн. наук, **П.В. ЛЄБЄДЄВ**, НТУ “ХПІ”  
**В.Д. ТИЦЬКА**, канд. хім. наук, ІСМА НАН України, Харків

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛІСТИРОЛЬНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ ВІД ВМІСТУ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ДОДАНОК**

У роботі досліджені зміни основних сцинтиляційних характеристик полістирольних сцинтиляторів, отриманих фотохімічною полімеризацією, - сцинтиляційної ефективності й світлового виходу - залежно від змісту в композиції первинних і вторинної люмінесцентних добавок й обраний оптимальний зміст цих добавок.

The changes of basic scintillate features – scintillative efficiency and light output – of polystyrene scintillators, produced by photochemical polymerization, depending on maintenance in composition of primary and secondary luminescent additions are explored, and optimum maintenance of these additions is chosen.

Розробка полімерних сцинтиляційних матеріалів і детекторів на їх основі зараз є найбільш перспективним напрямком розвитку в області реєстрації іонізуючого випромінювання і заряджених часток. Ці детектори мають ряд значних переваг – найвищу радіаційну стійкість серед усіх видів сцинтиляційних матеріалів (половинне зниження оптичної прозорості при поглинанні дози 5 – 10 МРад), найвищу швидкість висвічування (порядка одиниць наносекунд і менш), високі фізико-механічні показники, можливість виготовлення детекторів дуже великих розмірів та ін [1].

Найважливішими характеристиками усіх сцинтиляційних матеріалів взагалі і полімерних сцинтиляційних матеріалів зокрема є сцинтиляційна ефективність та світловий вихід. Ці характеристики вказують яка частка енергії випромінювання, що було поглинене детектором, трансформувалася у світлову та вийшла зі сцинтилятора у вигляді сцинтиляційного спалаху. Оцінюють ці показники відносно еталонного матеріалу – монокристала антрацену.

Сцинтиляційна ефективність характеризує готовий сцинтиляційний детектор і враховує прозорість сцинтилятора у світлі власної люмінесценції, втрати світла на межі розділу детектор-фотоелектронний помножувач та на внутрішнє відбиття і залежить від якості обробки поверхні детектору. Світло-



вий вихід характеризує лише власне сцинтиляційний матеріал [2].

Максимум власної люмінесценції полістиролу складає 305 нм, тому для реєстрації сцинтиляційних спалахів на більших довжинах хвиль у матеріал вводять люмінесцентні доданки. Первинна доданка має смугу поглинання в області люмінесценції полістиролу. Вторинна (зсувач спектру) – в області люмінесценції первинної. Використання системи з двох доданок дозволяє зсунути максимум люмінесценції сцинтиляційної композиції на ділянку 410 – 420 нм.

Люмінесцентні доданки (переважно оксазольні сполуки) не вступають в реакцію з мономером при полімеризації. Через це вплив цих доданок на процес полімеризації дуже незначний, вони впливають лише на оптичні та сцинтиляційні властивості полімерної композиції.

В даній роботі нами були досліджені композиції з вмістом первинної доданки – 2,5-дифенілоксазолу-1,3 (РРО) – 0,5 ÷ 4 мас. % і вторинної люмінесцентної доданки – 1,4-біс[2-(5-фенілоксазоліл)]-бензолу (РОРОР) – 0,01 ÷ 0,05 мас. %. Склади композицій наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Вміст люмінесцентних доданок

Номер композиції	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Вміст РРО, мас. %	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	0,5	1,0	2,0
Вміст РОРОР, мас. %	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
Номер композиції	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	-
Вміст РРО, мас. %	3,0	4,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	-
Вміст РОРОР, мас. %	0,02	0,02	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	-

Для цих композицій був виміряний світловий вихід, а також сцинтиляційна ефективність детекторів, виготовлених із відповідних композицій. Ці показники вимірювалися за наступною методикою: були виготовлені зразки сцинтиляторів у вигляді циліндрів з вистою 10 мм і діаметром 10 мм, зразки поміщалися на фотоелектронний помножувач і піддавалися впливу джерела гамма-випромінювання (як джерело використовувався стандартизований іт-рій-стронцієвий елемент).

Сцинтиляційні характеристики наведені в табл. 2.

Виходячи з отриманих експериментальних даних можна побудувати залежності сцинтиляційних характеристик від вмісту кожної люмінесцентної

доданки. Через те, що метою даної роботи було дослідження властивостей сцинтиляційної композиції, а не готових детекторів, розглянемо значення світлового виходу. Графіки залежностей світлового виходу сцинтиляційної композиції від вмісту РРО та РОРОР наведені на рис. 1 та 2.

Таблиця 2

Характеристики отриманих сцинтиляторів

Номер композиції	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Світловий вихід, %	30	35	38	37	36	25	33	37
Сцинтиляційна ефективність, %	28	33	33	34	32	24	30	34
Номер композиції	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	-
Світловий вихід, %	32	31	29	36	38	37	35	-
Сцинтиляційна ефективність, %	30	28	25	32	35	34	33	-

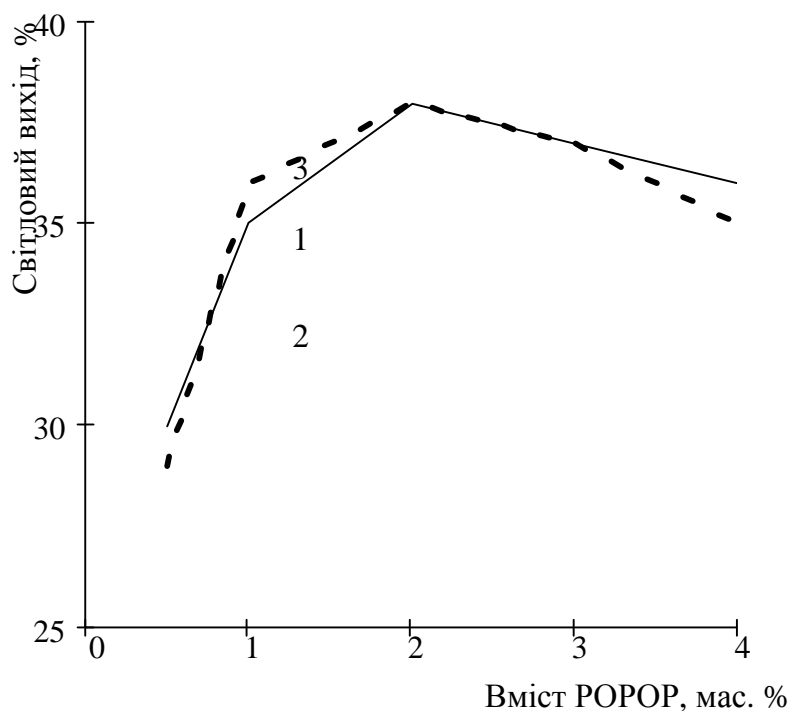


Рис. 1. Залежність світлового виходу від вмісту РРО:

1 – 0,01 мас. % РОРОР, 2 – 0,02 мас. % РОРОР, 3 – 0,05 мас. % РОРОР.

На основі цих даних була побудована залежність світлового виходу композиції від вмісту обох доданок (рис. 3).

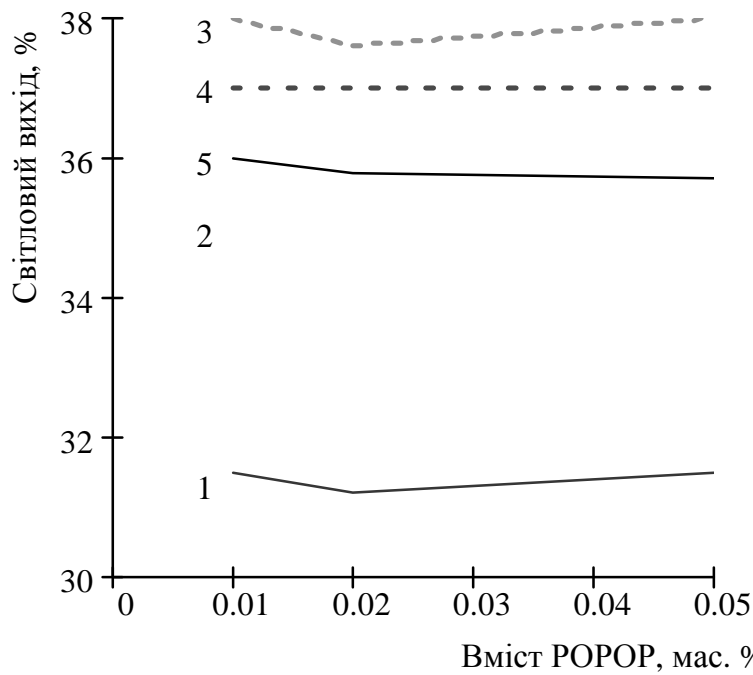


Рис. 2. Залежність світлового виходу від вмісту РОРОР:  
 1 – 0,5 мас. % PPO, 2 – 1,0 мас. % PPO, 3 – 2,0 мас. % PPO,  
 4 – 3,0 мас. % PPO, 5 – 4 мас. % PPO.

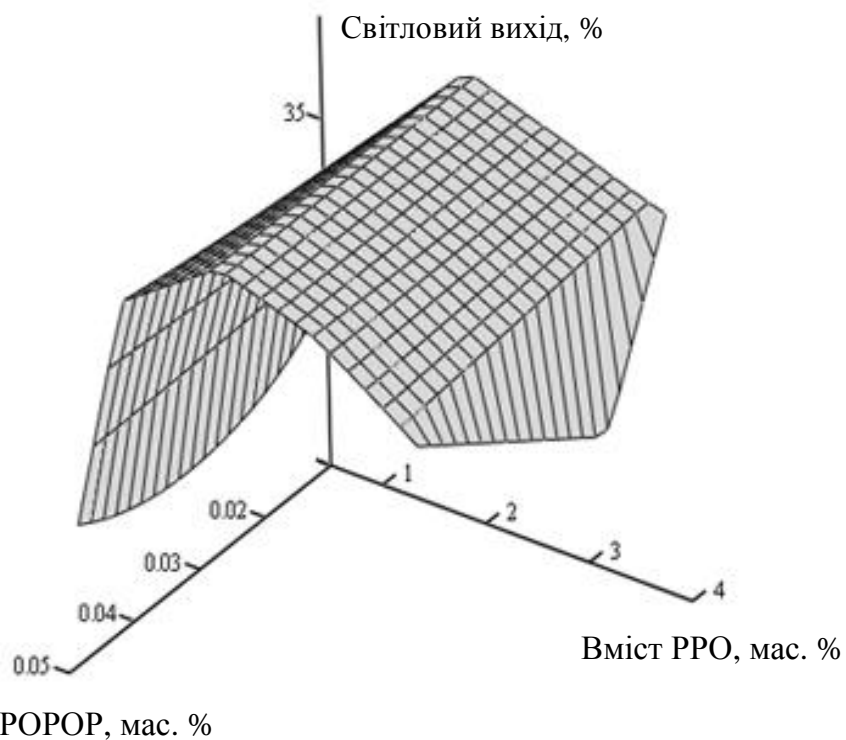


Рис. 3. Залежність світлового виходу від складу композиції

Із наведених графіків видно, що світловий вихід підвищується зі збільшення вмісту первинної люмінесцентної доданки до 2 мас. %. Подальше збі-

льшення вмісту 2,5-дифенілоксазолу-1,3 призводить до зниження сцинтиляційної ефективності і світлового виходу матеріалу. Це можна пояснити явищем внутрішнього концентраційного гасіння люмінесценції, коли при перевищенні певної концентрації люмінесцентної доданки відбувається різке зниження сцинтиляційних характеристик [3]. При цьому збільшення вмісту вторинної доданки не дає істотного впливу на сцинтиляційну ефективність і світловий вихід. Значення цього показника при вмісті 1,4-біс[2-(5-фенілоксазоліл)]-бензолу 0,01 мас. % і 0,05 мас. % практично однакові.

**Висновки:** Дослідження, проведені в даній роботі, показали, що збільшення концентрації первинної люмінесцентної доданки (РРО) більше 2 мас. % погіршує сцинтиляційні характеристики матеріалу, а підвищення концентрації вторинної (РОРОР) з 0,01 до 0,05 мас. % істотно на них не впливає. Отже, оптимальний вміст люмінесцентних доданок складає – 1,5 ÷ 2,5 мас. % первинної і 0,010 ÷ 0,015 % вторинної.

При цьому складі сцинтиляційної композиції сцинтиляційна ефективність виявляється найвищою і складає 37 – 38 % від еталонного зразка.

**Список літератури:** 1. Гундер О.А., Корунова А.Ф. // Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1974. – Вып. 3. – С. 73 – 82. 2. Гундер О.А. Полимерные системы и их сцинтилляционные свойства. – М.: НИИТЭХИМ, 1975. – 60 с. 3. Гринев Б.В., Сенчишин В.Г. Пластмассовые сцинтилляторы. – Харьков: Акта, 2003. – 324 с.

*Поступила в редколлегию 13.04.08 р.*

*Н.М. САМОЙЛЕНКО*, канд. техн. наук,  
*В.І. АВЕРЧЕНКО*, канд. техн. наук,  
*Д.Є. САМОЙЛЕНКО*, НТУ “ХП”

## **ВИБІР ЕКОЛОГІЧНИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ОБЛАДНАННЯ ПО ЗБАГАЧЕННЮ МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ**

Показана актуальність визначення екологічності конструкції при проектуванні обладнання для збагачення мінеральної сировини. Розроблені показники інтегрального критерію визначення її екологічності з застосуванням бального методу оцінки. Наведений приклад використання даного критерію та запропонований напрямок його удосконалення.

The urgency of definition design's ecological compatibility at designing the equipment for enrichment of mineral raw material is shown . Parameters of integrated criterion of definition design's ecological compatibility are developed. Parameters are define with application of a mark method. The example of used criterion and the offered direction of its (criterion) improvement is shown.

По різноманіттю та багатству своєї мінерально-сировинної бази Україна має кращі показники, ніж багато зарубіжних країн. Так, по окремим видам корисних копалин вона випереджає США, Канаду, Бразилію, Китай та провідні країни Європи. На її території розвідано більш, ніж 90 типів корисних копалин, з яких більше 30 мають особливо важливе економічне значення.

Практично усі галузі народного господарства країни забезпечені вітчизняною сировиною основного призначення та, крім того, в рамках обміну з іншими державами з України вивозяться уран, залізу, марганцеву і титанову руди, а також графіт, каолін, бентонітові та вогнестійкі глини, кам'яну сіль, високоякісну флюсову сировину, піски для скляної промисловості і інші корисні копалини. Для підвищення конкурентоспроможності на світовому ринку та ефективного використання в технологічних процесах одержання кінцевого продукту з копалин природна сировина на підприємствах України підлягає збагаченню. Але в останній час у даному напрямку з'явилися складні проблеми , що пов'язані з використанням старих технологій, недосконалого обладнання та інших технічних засобів, які потерпають швидкий знос і виходять з експлуатації . У короткий термін майже до 50 % таких фондів переходять в металевий брухт. В зв'язку з цим виникають і інші проблеми, які стосуються ресурсозбереження та охорони довкілля від забруднення. Майже

у всіх випадках інвестувати мінерально-сировинний комплекс досить вигідно і у теперішній час відзначається активізація цього процесу. Останнє спонукає до розробки та впровадження нових технологій, обладнання, оснастки та ін.

Звичайно, при проектуванні конструктор намагається забезпечити найвищі показники надійності, ресурсу роботи, високого коефіцієнту використання обладнання. В значній мірі це визначається тим, що застосовуються цінні, не рідко мало екологічні конструкційні матеріали, що робить таке обладнання високим за ціною, але економічно вигідним при експлуатації. Такого принципу додержуються навіть деякі світові лідери по випуску машин і механізмів. Проте нехтувати проблемами охорони довкілля у теперішній час недопустимо. Так, в матеріалах оцінки впливу на навколишнє середовище [ 3 ] в розділі заходів по забезпеченню нормативного стану довкілля та екологічної безпеки наводиться перелік та коротка характеристика технологічних рішень у цьому напрямку. Вони стосуються ресурсозбереження, вторинного використання відходів, очистки. Як відомо, ці матеріали розробляються перед проведенням державної екологічної експертизи, при здійсненні якої також розглядаються дані напрямки зменшення антропогенного впливу. Подальший розвиток розглянутого стосується положень екологічного аудиту. Зрозуміло, що перелічені заходи закріплені законодавчо [1 – 3]. Крім того, тенденція застосування адміністративно-регулюючих та адміністративно-контрольних методів охорони довкілля у теперішній час вказує на подальше жорстке виконання вимог охорони навколишнього середовища та впровадження нових нормативно-законодавчих документів, які в тому числі будуть стосуватись сфери проектування. Таким чином, проектування обладнання з урахуванням принципів охорони довкілля є актуальною задачею і потребує теоретично обґрунтованих та відповідно практично реалізуємих критеріїв екологічності.

Класичний підхід до вибору конструкційних матеріалів включає:

- забезпечення необхідних механічних, фізичних, хімічних, магнітних та електромагнітних властивостей;
- високу корозійну та абразивно-ерозійну стійкість;
- довгостроковий термін експлуатації;
- низьку собівартість.

Враховуючи екологічний аспект до зазначеного слід додати такі характеристики:

- вплив матеріалів конструкції на довкілля у процесі експлуатації, їх утилізація або поховання;

- кількість матеріалів, що йде на виготовлення виробу, у тому числі рідкісних;

- застосування у якості конструкційних матеріалів вторинних ресурсів;

- здатність матеріалу обладнання (вузлів, деталей) до утилізації після закінчення строку служби;

- стратегія використання конструкційного матеріалу з точки зору його розповсюдження, наявних запасів та ринку пропозицій;

- технологія демонтажу відпрацьованих елементів конструкцій, виготовлених з різних деталей.

Таким чином, проектувальнику необхідно вибрати екологічний матеріал, під яким розуміється такий, застосування котрого приводить до мінімального впливу на довкілля, а також виснаження ресурсів і виконання певних лімітів на його використання. При розробці конструкції використовуються різні сталі, сплави металів, органічні матеріали, вторинні матеріальні ресурси і рідко чисті метали. Важливим для конструктора є визначення оптимальних співвідношень між ними таким чином, щоб вони задовольняли технічним вимогам до виробу та зазначеним екологічним аспектам. Крім того, враховується і забруднення довкілля, що має місце при його виготовленні, у тому числі відходами. Сумуючи розглянуте можливо сказати, що при проектуванні з урахуванням екологічної складової, визначається весь життєвий цикл виробництва продукції - від її народження ( проектування) до поховання чи утилізації. При цьому виділяються етапи:

- забезпечення ресурсами виробничого процесу виготовлення виробу;

- здійснення основних і допоміжних операцій; його ремонт і утилізація.

Звичайно, інженер-конструктор орієнтується на маловідходну технологію, при якій шкідлива дія на довкілля не перевищує допустимі рівні, але через можливі технічні, економічні, організаційні причини частина матеріалів перетворюється у відходи і спрямовується на зберігання. Повністю реалізувати безвідхідний процес неможливо, бо як зазначається автором [4] він не існує навіть у самій природі. «Біосфера, жива речовина працює з відходами, подібно до техноречовин. Земна кора – склад відходів біосфери».

Екологічність виробу – багатофакторна характеристика, яка потребує застосування інтегрального показника (критерію). Враховуючи те, що фактори

неможливо розглядати у якій-небудь стандартній одиниці виміру, то для визначення критерію застосуємо бальний метод оцінки, що відповідає значенням від 0 до 10.

Інтегральний критерій екологічності конструкції, яка проектується включає суму балів по показникам:

- запаси природних ресурсів по їх розповсюдженню і терміну виснаження ;
- вплив матеріалів на довкілля ( відомості про токсичність або категорію небезпеки);
- ресурсна характеристика (доля цінного матеріалу у виробі, використання вторинних матеріальних ресурсів; утилізація матеріалу виробу).

Перелік показників екологічності виробу та притаманні їм бали приведені у таблиці 1.

Розглянемо деякі особливості визначення показника довговічності виробу, наприклад, рівному 4 роки. На практиці ця характеристика забезпечується різними технологічними прийомами.

Присвоєння балів показникам потребує від конструктора знання відповідної технічної інформації щодо матеріалу, який розглядається. Така інформація не систематизована у літературних джерелах, але кожен фахівець може без великих зусиль створити банк даних у тій сфері, на якій він спеціалізується і яку потребують його розробки.

Обладнання по збагаченню мінеральної сировини, в основному, визначається зносом деталей та механізмів. При цьому знос матеріалу розглядається як мікроруйнування поверхневого шару в результаті багаторазового впливу на нього фізичних, хімічних, фізико-хімічних та інших чинників при русі відносно поверхні цього матеріалу зовнішнього середовища (твердого тіла, сипучого матеріалу, рідини, газу, сумішей матеріалів ) або дії на неї статичної сили.

Знос класифікується на механічний (абразивний), утомний, знос як результат заїдання та корозійний знос. Першому підлягають робочі поверхні (органи). До них відносяться лопатки, шестерні, гвинти насосів, що перекачують суспензії, які містять абразивну природну сировину, наприклад пісок та ін. Другий тип – це знос , що викликається крихкістю поверхневого шару. Він має місце, наприклад, у віджимних роликах фільтпресів. Знос при заїданні характеризує поверхні, які труться (зубчасті передачі, гвинти насосів і



т.п.). Корозійний знос викликається ерозією та експлуатацією конструкцій, які працюють, в основному, в атмосферному і водному середовищах.

Таблиця 1

Показники екологічності виробу

Найменування показника	Бали
1. Запаси природних ресурсів по їх розповсюдженню і терміну їх виснаження :	
- 15 – 25 років;	1
- 25 – 5 років;	2 – 3
- до 100 років;	4 – 6
- 100 – 1000 років;	7 – 8
- Більше 1000 років	9 – 10
2. Вплив матеріалів на довкілля:	
- дуже небезпечний;	1
- небезпечний;	2 – 3
- мало небезпечний;	4 – 8
- безпечний	9 – 10
3. Довговічність та експлуатаційна надійність:	
- 1 – 2 роки;	1
- 3 – 5 років;	2 – 5*
- 6 – 9 років;	6 – 9*
- 10 і більше років	10*
4. Ресурсна характеристика.	
4.1. Доля цінного матеріалу у масі виробу:	
- 90 – 100 %;	1 – 3
- 80 – 70 %;	4 – 6
- 60 – 50 %;	7 – 9
- менше 50 %	10
4.2. Утилізація матеріалу виробу:	
- повністю утилізується;	10
- утилізується на 50 %;	5
- утилізується на 30 – 20 %;	2 – 3
- не утилізується	0
4.3. Використання вторинних матеріальних ресурсів (ВМР) у якості конструкційного матеріалу:	
- виготовлений повністю з ВМР;	10
- виготовлений на 50% з ВМР;	5
- виготовлений на 20 – 30 % з ВМР;	2 – 3
- виготовлений повністю з первинних ресурсів	0

\* з урахуванням прогресивних технологій.

Для підвищення довговічності виробів застосовують наступні засоби:

1) методи підвищення поверхневої твердості, які включають цементацію, поверхневе загартування, у тому числі лазерне, азотування, хіміко-термічну обробку, іонну імплантацію;

2) збільшення поверхні тертя та профілю направляючої сили для зменшення тиску у поверхнях, що труться;

3) прийняття заходів для зменшення корозії. До них відносяться гальванічні покриття, осадження хімічних плівок, нанесення полімерних плівок. Але так як перелічені заходи вирішують проблему руйнування шару на короткий термін, то конструкції, як правило, намагаються виготовляти із корозійно-стійких сталей;

4) зменшення тертя фосфатуванням, сульфідкуванням, графітуванням та ін.;

5) застосування (якщо це можливо) змазки поверхонь, що труться.

Так як перелічені заходи самі по собі вже є забруднюючими довкілля, то конструктор повинен вибрати із них найбільш екологічний метод або найкращу із доступних технологій.

Припустимо, що виходячи із технічних умов довговічність виробу терміном 4 роки забезпечує підвищення поверхневої твердості методом азотування. Існує пічне та іонне азотування. Класичне пічне з екологічної точки зору не є досконалим, так як характеризується енергоємністю і супроводжується викидами забруднювачів. Іонне ж – значно економніше та нетоксичне. Отже рекомендуємо для застосування іонний метод азотування. За шкалою балів він відповідає значенню 5.

У якості прикладу визначення інтегрального критерію екологічності матеріалу при проектуванні конструкції розглянемо вибір матеріалу для виготовлення крильчатки насосів, що працюють в умовах перекачування суспензії, що містить частки природного абразиву. Як відомо, для таких елементів виробу досить важко забезпечення довговічної експлуатації.

Звичайно їх виготовляли із нержавіючих сталей, але у теперішній час в техніці активно використовують пластмасові матеріали і у даному випадку як альтернативу виберемо їх. Проведемо розрахунок критерію виходячи з того, що крильчатку виготовляють із хромонікельової сталі або з поліефірного склопластика. Показники екологічності визначаються згідно таблиці 1 і обов'язково враховують вплив технологій виготовлення матеріалу на довкілля та забезпечення довговічності виробу. Результати розрахунків стосовно характеристик України приведені в таблиці 2.

## Результати розрахунків екологічності виробів

Найменування показника	Нержавіюча сталь	Скло-пластик	Примітка
1. Запаси природних ресурсів: - залізо; - хром; - нікель Всього для сталі	8 3 4 15	10	Визначається класом їх розповсюдженості та темпами використання
2. Вплив матеріалів на довкілля	7	7	Визначається з урахуванням технологічних аспектів виробництва та утилізації
3. Довговічність та експлуатаційна надійність	1	5	
4. Ресурсна характеристика 4.1. Доля цінного матеріалу у виробі 4.2 Утилізація матеріалу 4.3 Використання ВМР	7 8 3	10 6 5	При утилізації враховуються енергозатрати та забруднення довкілля. Показник використання ВМР для сталі визначається з урахуванням введення металобрухту при її виплавці .
Всього по показникам	41	45	

Одержаний результат свідчить про те, що ні один матеріал по своїй екологічності явно не перевершує інший. Кожен із них має свої проблеми по відношенню до довкілля. Очевидно, що на вибір матеріалу крильчатки насосів у даному прикладі його екологічність немає значного впливу.

Для більш детальної характеристики екологічності та вибору матеріалів доцільно застосувати моделювання на основі графів, вершинами яких є пов'язані між собою технічні і екологічні показники.

**Список літератури:** 1. Закон України «Про охорону навколишнього природного середовища», затв. 26.06.91 р. 2. Закон України «Про екологічну експертизу», затв. 09.02.95 р. 3. Склад і зміст матеріалів оцінки впливу на навколишнє природне середовище при проектуванні і будівництві підприємств, будівель і споруд. Основні положення. ДБН А 2.2-1-95. Київ, 1996. 4. *Юрченко Л.І.* Технології в системі економічних та соціально-економічних змін. – К.: ВД «Професіонал», 2004. – 176 с.

*«Поступила в редколлегию 10.04.08*

*А.Д. САЛЄЄВА*, канд. техн. наук; *І.Л. СОЛНЦЕВА*, канд. техн. наук;  
*Є.К. ГРИШКО*; *Є.І. ЧЕРНОВ*, канд. техн. наук;  
*М.О. БОРИСОВ*, УкрНДІпротезування;  
*О.В. БЛИЗНЮК*, канд. техн. наук; НТУ «ХПІ»

## **ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ ОРТЕЗІВ ДЛЯ СИДІННЯ ДЛЯ РЕАБІЛІТАЦІЇ ПАЦІЄНТІВ З ВАЖКИМИ ПОРУШЕННЯМИ ОПОРНО-РУХОВИХ ФУНКЦІЙ**

Проведено дослідження різних полімерних матеріалів з метою застосування їх для виготовлення індивідуального ортеза для сидіння найбільш простої конструкції, що складається із твердого каркаса й зм'якшуючого елемента. Установлено, що для виготовлення твердого каркаса необхідно використати ВТТП із міцністю при вигині 30 – 35 МПа, модулем пружності 780 – 1100 МПа й високою ударною в'язкістю. Такий комплекс властивостей має ТермоЛин марки Т95 і його вітчизняний аналог ЛМТ. Найкращі зм'якшуючі й експлуатаційні властивості, необхідні для зм'якшуючого елемента, а саме: напруга при стиску до 40 % 37 – 43 КПа, залишкова деформація при статичному стиску не більше 4 %, мали вітчизняні поролони марок EL 2842, ST 3542, HR 3535.

Research of different polymeric materials has been carried out with the purpose of their application for manufacture of an individual orthosis for sitting of the most simple construction which will consist of a rigid frame and a softening element. It was found, that for manufacture of a rigid frame it is necessary to use НТТ with bending strength 30 – 35 МПа, a coefficient of elasticity 780 – 1100 МПа and high impact strength. TermoLin of the brand Т95 and its domestic analog LMT had this set of properties. The best softening and operation properties necessary for the softening element, namely: the compressive stress up to 40 % 37 – 43 КПа, residual strain at static compression no more than 4 %, had domestic foam rubbers of the brands EL 2842, ST 3542, HR 3535.

### **Вступ.**

В останні роки в літературі, присвяченій засобам реабілітації інвалідів, все більша увага приділяється ортопедичним сидінням (ортезам для сидіння) [1]. Пацієнти з порушеннями функцій контролю над тулубом і тазом, до яких, зокрема відносяться нервово-м'язові захворювання, не завжди можуть досить тривалий проміжок часу зберігати осанку в положенні сидячи [2]. Наслідком цієї рухової обмеженості, характерної для дитячого церебрального паралічу (ДЦП), стану після інфекцій, черепно-мозкових травм і пухлин, менингомієліту, стану після церебральних інсультів, розсіяного склерозу є змі-

на опорно-рухового апарата (ОРА), особливо в дітей у період росту, а також погіршення роботи внутрішніх органів.

Основний принцип лікування цих хворих – поліпшення стабільності тулуба при м'язовій слабості або ослаблення м'язового тону при надмірній активності м'язів.

Реалізувати цей принцип можливо, використовуючи ортези для сидіння, які виготовляються з урахуванням анатомічних особливостей кожного пацієнта. Крім того, забезпечення цими ортезами сприяє збільшенню самостійності пацієнта в побуті, що значно полегшує умови роботи осіб, що доглядають за ними [3].

У реабілітаційній техніці, головним чином за кордоном, існує безліч різних конструкцій ортезів для сидіння [4]. Однією з найбільш простих у плані виготовлення є конструкція ортезу, що складається із жорсткого каркаса і зм'якшуючого елемента, для виготовлення ортезу цієї конструкції не потрібне складне технологічне обладнання.

Основною проблемою при розробці технології виготовлення цієї конструкції є вибір матеріалу для жорсткого каркаса й зм'якшуючого елемента.

Вимоги до матеріалів конструкції наступні:

- матеріал, з якого виготовляють жорсткий каркас, повинен добре формуватися, бути міцним, і добре зберігати форму в процесі експлуатації виробу;
- матеріал, що застосовується для зм'якшуючого елемента повинен мати здатність до рівномірного перерозподілу тиску по всій поверхні сидіння, не втратити своїх властивостей під дією тиску людського тіла й не руйнуватися в процесі експлуатації виробу.

З метою обґрунтування вибору матеріалів для виготовлення ортезів для сидіння в УкрНДІпротезування було проведено дослідження різних полімерних матеріалів.

Всі досліджені матеріали мали сертифікати, що дозволяють використовувати їх при виготовленні протезно-ортопедичних виробів.

### **Матеріали і методи.**

Як матеріал для жорсткого каркаса були досліджені термопласти високо- і низькотемпературного формування (ВТТП і НТТП), що найбільше широко застосовуються в протезобудуванні для конструкційних деталей ПОВ.

ВТТП: матеріали групи ТермоЛіна (Otto Wock, Німеччина) – Т95 і Т16; вітчизняні аналоги цих матеріалів – поліетилен марок ПЕ 158, (ТУ 6-49-3-88),

ПЕ 276 (ГОСТ 16338-85) і термопластичний матеріал протезно-ортопедичних виробів «ЛМТ» (ТУУ 33.1-03191680-017-2005), розроблений в УкрНДІпротезування на основі суміші поліетиленів високої та низької густини.

НТТП: на основі полікапролактонів торгівельних марок «Бічкаст», «Турбокаст» (Т-Таре Company BV Голландія); на основі поліамідів марки ТФК-100 (НДЦ ресурсозбереження АН Білорусія).

Дослідження властивостей матеріалів проводилося за допомогою стандартних методик.

### Результати та їх обговорення.

Результати досліджень наведені в таблиці 1

Таблиця 1

Порівняльні характеристики термопластичних матеріалів

Найменування показника	НТТП			ВТТП				
	Бічкаст	Турбокаст	ТФК-100	Т95	ПЕ16	ПЕ-158	ПЕ-226	ЛМТ
Щільність, кг/м <sup>3</sup>	1013,0	1030,0	1190	900,0	954,0	930,0	960,0	935,0
Міцність при вигині, МПа	13,0	22,0	41,0	30,1	26,1	6,2	17,7	35,0
Модуль пружності при вигині, МПа	205,0	290,0	1200	780,0	734,0	125,0	900,0	1094,0
Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>	Без руйн.	Без руйн.	10,0	Без руйн.	Без руйн.	Без руйн.	5,5	Без руйн.
Температура формування, °С	70	70	75	160	195	135	160	160

Примітка. У таблиці наведені середні значення показників.

В процесі практичного застосування НТТП виявив досить хороші технологічні характеристики, а саме можливість формування матеріалу безпосередньо по тілу пацієнта, досить низьку температуру формування. Але отримані зразки характеризувалися невисокою міцністю й модулем пружності при вигині й тому погано зберігали форму в процесі експлуатації сидіння. Як видно з таблиці 1 виключенням став ТФК-100, що мав високі міцнісні характеристики (міцність при вигині – 41,0 МПа; модуль пружності при вигині – 1200 МПа). Однак цей матеріал мав малу ударну в'язкість (10,0 кДж/м<sup>2</sup>), а отже, характеризувався крихкістю, що знижувала його експлуатаційні властивості.

Виходячи з цього використання НТТП як матеріал для жорсткого каркаса можливо тільки для сидіння першого або другого рівня функціональності по системі Interbor [5] і якщо вага пацієнта невелика (А-60).

Серед ВТТП найкращі міцнісні й технологічні властивості мали Т-95 і ЛМТ, причому останній характеризувався навіть більш високими міцністю при вигині (35,0 МПа) і модулем пружності при вигині (1094,0 МПа) і рекомендований для виготовлення жорсткого каркаса сидіння.

Основними з'якшуючими матеріалами, які застосовуються в протезобудуванні, є листові пінополіетилен і пінополіуретан, однак пінополіетилен схильний до значної залишкової деформації після циклічного стиску, тому за базовий прийнятий пінополіуретан фірми Otto Wock марки педилін.

Для з'якшуючого елемента дуже важлива його здатність деформуватися при впливі ваги людини (стискуватися), тому що, згідно з літературними даними [3], у протилежному випадку він є неефективним в профілактиці локалізації тиску. Особливо важлива ця якість з'якшуючих елементів для пацієнтів із проблемною шкірою, для яких рекомендований максимально прийнятний тиск, що виникає в області сідничних бугрів і вертлугів при сидінні, становить 0,1 – 0,2 кг/см<sup>2</sup> [6].

З огляду на вказане вище, були вивчені газонаповнені матеріали з меншою ніж у педиліна напругою при стиску (30 – 40 МПа), а саме: листові газонаповнені поліуретани вітчизняного виробництва (поролон, що випускає Обухівський завод), які застосовуються для виготовлення меблів.

Для цих матеріалів, з метою оцінки їх з'якшуючого ефекту визначали напругу при стиску на 40 %. Для оцінки експлуатаційних якостей визначали відносну деформацію при стиску й при циклічному стиску (утома матеріалів) згідно зі стандартними методиками.

Результати досліджень наведені в таблиці 2

Як видно з таблиці 2, для поролонів характерні кращі з'якшуючі властивості, чим для педиліна. Із усього комплексу випробуваних матеріалів кращі значення залишкових деформацій, а отже, кращі експлуатаційні властивості мали поролони марок EL 2842, ST 3542, HR 3535.

Поролон марки VE 6020, володіючи кращими із всіх матеріалів з'якшуючими властивостями, мав більшу залишкову деформацію, тобто схильність до продавлювання в процесі експлуатації. Значить цей матеріал може рекомендуватись для використання тільки як поверхневий шар ламінатного (багатошарового) з'якшуючого елемента.

Характеристики газонаповнених листових поліуретанових матеріалів

Найменування матеріалу	Товщина, мм	Умовна щільність, кг/м <sup>3</sup>	Напруга при стиску на 40%, КПа	Залишкова деформація при стиску, %	Залишкова деформація при циклічному стиску, %
Педилін	5	160,0	292,0	17,0	4,0
Поролон EL 2842	5	27,0	40,0	2,1	-
Поролон EL 3245	5	30,0	43,0	4,1	-
Поролон ST 3542	5	34,0	40,0	2,1	-
Поролон VE 6020	5	61,0	22,0	5,7	-
Поролон HR 3535	5	36,0	37,0	1,6	-

Примітка. У таблиці наведені середні значення показників.

### Висновки

Таким чином, у результаті проведених досліджень встановлено, що для виготовлення ортезів для сидіння необхідно використовувати як жорсткі полімерні матеріали з високими міцностними характеристиками, так і матеріали, що мають зм'якшуючі властивості. До першої групи матеріалів відносяться високотемпературні термопласти із щільністю не більше 960 кг/м<sup>3</sup> і температурою формування не вище 160 °С. Для виготовлення жорсткого каркаса ортезів для сидіння можна рекомендувати ВТТП із міцністю при вигині 30 – 35 МПа, модулем пружності 780 – 1100 МПа й високою ударною в'язкістю. Такий комплекс властивостей мав ТермоЛін марки Т95 і його вітчизняний аналог ЛМТ.

Використання НТТП (марок Турбокас або Бічкаст) як матеріал для жорсткого каркаса можливо тільки для сидіння першого або другого рівня функціональності по системі Interbor [5] і якщо вага пацієнта невеликий (А-60), тому що в цьому випадку тиск на поверхню крісла буде невеликим.

До другої групи полімерних матеріалів відносяться листові газонаповнені поліуретанові матеріали різної щільності. Найкращі зм'якшуючі й експлуатаційні властивості, необхідні для зм'якшуючого елемента, а саме: напруга при стиску до 40 % 37 – 43 КПа, залишкова деформація при статично-



му стиску не більше 4 %, мали вітчизняні поролони марок EL 2842, ST 3542, HR 3535.

Ці матеріали можуть бути використані для виготовлення зм'якшуючого елемента ортезів для сидіння двох рівнів функціональності як самостійно (для пацієнтів з вагою не більше 75 кг), так і в складі ламінатного зм'якшуючого елемента. Причому більш щільний, жорсткий матеріал, що добре формується, наприклад педилін, (умовна щільність 160 кг/м<sup>3</sup>; напруга при стиску на 40 % 292 КПа), слід застосовувати як перший шар зм'якшуючого елемента, а більш м'який матеріал (поролон) – як верхній шар зм'якшуючого елемента.

**Список літератури:** 1. Міжнародний форум - спеціалізована програма забезпечення сидіннями в Ер-Рияде. // JPO 1994. – № 2. – С. 52 – 56. 2. *Стробл У.* Медичні аспекти забезпечення ортопедичними сидіннями. // Ortopedie-Technik. 2004. – № 4. – С. 592 – 600. 3. *Нейлсон А.Р.* Оцінка впливу сидіння в осіб з важкими й множинними видами обмеження фізичних можливостей - попередні дослідження. // I.Rehabil. Res. Dev. 2001. – № 2. – С. 38 – 40. 4. *Стокман У.* Систематизація й можливість використання різних засобів забезпечень для сидіння. // Ortopedie-Technik. 2006. – № 2. – С. 86 – 91. 5. The Interbor Nomenclature Version update 2003. www.proteor.cjm. 6. *Мартін У., Фергюсон-Пелл.* Выбор подушки сидения. // I.Rehabil. Res. Dev. Clinical Supplement.1990. – № 2. – С. 49 – 73.

*Поступила в редколегію 10.02.08*

*Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ*, докт. техн. наук,  
*О.М. ЧУНЯЄВ*, канд. техн. наук, *Л.Л. ЧУНЯЄВА*, канд. техн. наук,  
*І.І. ЗАЄЦЬ*, канд. техн. наук, *А.А. АСРІЯН*, НТУ „ХПІ”

## **ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ ОТРИМАННЯ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ І ДЕТАЛЕЙ ІЗ ЗАДАНИМ ГРАДІЄНТОМ ВЛАСТИВОСТЕЙ**

Показано, що зростаючий попит на сплави та деталі із заданим градієнтом складу і властивостей вже не може бути задоволений за рахунок традиційних технологій на кшталт цементації та азотування. Ці технології вже досягли свого технічного ліміту і вичерпали шляхи подальшого удосконалення масових деталей. Через вузький діапазон властивостей, що можуть свідомо покращуватися, вони зазвичай навіть не вважаються технологіями отримання деталей із заданим градієнтом властивостей. Головна відмінність сучасних технологій – це можливість формування надтвердих та надстійких шарів карбідів, нітридів, боридів та інших сполук на металічній поверхні. Показано, що технологія дифузійного карбідного поверхневого легування (ДКПЛ) є однією з найбільш ефективних технологій створення залізовуглецевих деталей і сплавів із заданим градієнтом властивостей. Публікація дає стислий порівняльний аналіз вищезначених технологій.

The growing demand for alloys and parts with a specified gradient of chemical composition and properties can no longer be satisfied with traditional technologies like carburizing and nitriding. These technologies have already reached their ultimate best level and have no other technical means for further improvement of mass-production parts. They also have a shortcoming of too narrow range of properties which can be intentionally improved, and that is why they are not normally considered as technologies intended to produce parts with a specified gradient of properties. The main distinction of modern technologies is the ability to form superhard and superresistant layers of carbides, nitrides, borides and other substances on the metal surface. It is shown that the diffusion carbide surface alloying (DCSA) technology, based on the discovery №368 (registered in USSR 07.13.1989), is one of the most effective methods of designing of ferrocen alloys with a specified gradient of properties. The publication presents brief comparative analyses of the above technologies.

**Стан проблеми.** Загальновідомо, що невпинне удосконалення сучасної техніки пред'являє усе більш жорсткі вимоги до комплексу механічних і хімічних властивостей деталей і матеріалів. По об'ємам, номенклатурі, і кількості прикладів використання залізовуглецеві сплави як і раніше посідають головне місце серед конструкційних матеріалів і продовжують модернізуватися, щоб відповідати все більш високому рівню властивостей. Проте удосконалення систем об'ємного легування, а також технології отримання і обробки сплавів заліза не має можливості охопити все більш широкий спектр

деталей, які вимагають поєднання властивостей що є у протиріччі відносно фіксованого складу сплаву. Такі деталі як шестерні, циліндрові гільзи, турбінні лопатки, різні види інструментів, а також величезний спектр деталей, що працюють в корозійно-активних середовищах, в оптимальному виконанні, вимагають створення градієнту складу і властивостей по товщині.

Першими технологіями створення масових деталей машин із заданим градієнтом властивостей можна враховувати загальновідомі технології хіміко-термічної обробки: цементацію, нітроцементацію, і азотування. Ці технології успішно використовуються з метою підвищення твердості, міцності, стійкості до контактної втоми, абразивного зносу і задиростійкості протягом майже 100 років. Їх безперечними перевагами є відносна простота керування процесом, низька собівартість обробки, і можливість інтеграції в лінії безперервної дії при масовому виробництві однотипних виробів [1]. У той самий час, означені технології вже вичерпали технічні ресурси для удосконалення властивостей оброблених деталей. Їх недоліком також є вузький діапазон параметрів, які можна цілеспрямовано змінювати, через що ці технології зазвичай не визначають як «класичні» технології створення сплавів із заданим градієнтом властивостей по товщині.

**Порівняльний аналіз технологій.** Відповідаючи на вимоги до сучасних деталей протягом останніх десятиріч з'явилися нові технології поверхневого легування, які вже можна віднести до повноцінних технологій створення сплавів із заданим градієнтом хімічного складу і властивостей. Однією з таких технологій є технологія дифузійного карбідного поверхневого легування (ДКПЛ), яка розроблена в НТУ «ХП» на підставі відкриття № 368 від 13.07.89 [2] і не має аналогів в світі. Як і в решти сучасних технологій поверхневого легування її головною відмінністю від традиційних технологій є утворення щільного поверхневого шару надтвердих сполук – карбідів хрому, титану, цирконію та інших активних карбідоутворюючих елементів. Фізико-хімічні властивості карбідної фази забезпечують комплексну стійкість до корозійно-механічного зносу при мінімальній витраті елементів для легування, у той самий час як спеціальні режими хіміко-термічної обробки дозволяють отримувати належні властивості перехідної зони і матриці сплаву. Принциповою перевагою технології ДКПЛ перед традиційними технологіями є широта діапазону властивостей, що можуть цілеспрямовано удосконалюватися шляхом обробки, а також гармонійне одночасне удосконалення не тільки ме-

ханічних, а й корозійних властивостей, у поєднанні із підвищеною термостійкістю, порівняння яких наведено у табл. 1. У табл. 3 наведено порівняння базових параметрів для цих технологій.

Таблиця 1

Головна мета традиційних і сучасної технології поверхневого легування (на прикладі ДКПЛ) і діапазон властивостей, що можуть цілеспрямовано удосконалюватися.

Технологія	Мета і перелік властивостей, що можуть удосконалюватися
ДКПЛ	Створення і виробництво деталей і сплавів із заданим градієнтом складу і властивостей. Модифікує поверхневий шар і перехідну зону по вмісту вуглецю і активних карбідоутворювачів: Cr, Ti, Zr, V, B, Si, Mo, W, Nb, Ta за для чого використовує процес утворення щільного карбідного шару, що йде шляхом самоорганізації, із атомів вуглецю, який дифундує з матриці, і карбідоутворюючого елемента, який дифундує з насичуючого середовища. Забезпечує різке підвищення поверхневої твердості, міцності, стійкості до абразивного зносу, контактної втоми, кавітації, задиростійкості, одночасно підвищуючи корозійну стійкість в атмосфері, водяній парі, гарячих димових газах, азотній, сірчаній кислоті, і гарантує збереження набутих властивостей при нагрівах до 550 – 800 °С.
Цементація	Забезпечує підвищену поверхневу твердість, міцність, стійкість до контактної втоми і абразивного зносу шляхом дифузії вуглецю в поверхневий шар деталі, що легується, із наступним загартуванням і відпуском. Погіршує корозійну стійкість.
Азотування	Переважає підвищує твердість, стійкість до абразивного зносу і схвачуванню, а також додає підвищену корозійну стійкість в атмосфері, водяній парі, і забезпечує збереження досягнутих властивостей при нагрівах до 450 °С. Виконується шляхом дифузії азоту в поверхневий шар деталі. Погіршує стійкість до контактної втоми при високій твердості азотованого шару.

Слід зазначити, що технологія ДКПЛ є найбільш доступним (за собівартістю обробки у масовому виробництві) представником великої групи сучасних технологій створення сплавів із заданим градієнтом властивостей. У табл. 2 стисло наведено порівняння принципових відмінностей цих технологій відносно ДКПЛ. Зрозуміло, що кожна з цих технологій має свою технічну нішу і розвивається у відповідному напрямку. Наприклад, технології поверхневого легування з сольового розплаву є дуже привабливими для обробки інструментів малих розмірів. Технології хімічного і фізичного осадження з га-

зової фази є дуже перспективними через свою гнучкість і можливість свідомого керування виключно широким спектром властивостей, будь то механічні, хімічні, електрофізичні, теплові та інші [3].

Таблиця 2

Технології поверхневого легування, які можуть розглядатися як технології отримання сплавів із заданим градієнтом властивостей, та впроваджуються для отримання поверхневих карбідних, нітридних, боридних або інших за складом шарів (відносно ДКПЛ).

Технологія	Переваги технології у порівнянні з ДКПЛ	Недоліки технології у порівнянні з ДКПЛ
Поверхнєве легування з сольового розплаву (розплав галогенідів або бури), відомий як TD coating	Можливість здійснення фінішної термообробки безпосередньо з ванни легування, можливість скоротити цикл через швидкісний нагрів	Збільшені деформації виробів, обмеження розміру солевих ванн знижують продуктивність методу і дозволений розмір деталей, собівартість більше в 5 – 10 разів
Поверхнєве легування у псевдозрізженому шарі	Можливість скоротити цикл через швидкісний нагрів	Менша однорідність через утворення затінених (мертвих) зон, складне і ненадійне устаткування, собівартість більше в 3 – 5 разів
Хімічне осадження із газової фази циркуляційним, піролітичним, або іншими методами, відоме як CVD	Значно більший спектр сполук, що можна отримати при легуванні, мінімальні деформації виробів через можливість зменшити температуру підкладки, високий клас чистоти поверхні після обробки	Погіршення хімічного зв'язку між легованим шаром і матрицею та перехід до адгезії при зменшенні температури підкладки, собівартість більше в 3 – 15 разів
Фізичне осадження із газової фази, наприклад при електронно-променевому випаровуванні насичуючого елементу, осадження із плазмених або іонно-плазмених потоків, відоме як PVD	Значно більший спектр сполук та властивостей, що можна отримати при осадженні, можливість керованого нанесення багат шарових конденсатів, мінімальні деформації виробів через можливість зменшити температуру підкладки, високий клас чистоти поверхні після обробки	Погіршення зв'язку між легованим шаром і матрицею при низькій енергетиці осаджуваного потоку, локалізоване джерело (потік) насичуючих елементів лімітують продуктивність, складне і дороге устаткування, собівартість більше в 5 – 15 разів

Продовження табл. 2

<p>Традиційні порошкові технології поверхневого легування (наприклад дифузійне хромування)</p>	<p>Підвищена стійкість виробів в умовах гарячої газової корозії при температурах вище 900 °С для дифузійних шарів типу твердого розчину Cr в матриці</p>	<p>Погана керованість і відтворюваність результатів легування, швидке виснаження насичуючих сумішей, собівартість більше в 3 – 10 разів</p>
<p>Іонна імплантація</p>	<p>Виключна свобода у виборі елементного і фазового складу легуваного шару, можливість легування елементами (і сполуками) не схильними до взаємної дифузії, висока керованість обробки, найвищий клас чистоти поверхні і однорідність модифікованого шару</p>	<p>Локалізоване джерело (потік) насичуючих елементів лімітують продуктивність, складне і дороге устаткування, собівартість більше в 10 – 25 разів (звичайно ці недоліки є відносними, оскільки головним напрямком розвитку технології є електроніка а не машинобудування)</p>
<p>Комбіновані технології: нанесення елементів легуючої системи, наприклад карбідоутворювача будь яким методом (наприклад електролітичним, шлікерним, гелевим та ін.) із наступним дифузійним відпалом, або лазерним чи дуговим проплавленням</p>	<p>Значно більший спектр сполук, що можна отримати при легуванні, можливість керованого нанесення багатшарових систем, легування елементами (і сполуками) не схильними до взаємної дифузії (при лазерному проплавленні), можливість формувати масивні захисні шари (до декількох міліметрів завтовшки) при дуговому проплавленні, можливість місцевого застосування методів із швидкісним проплавленням</p>	<p>Тривалий технологічний цикл спричинений багатостадійністю обробки, небезпека випаровування окремих складових або усієї композиції (при лазерному проплавленні), погіршення корозійної стійкості (при дуговому проплавленні)</p>

Використання комбінованих технологій із заключним дифузійним відпалом є типовою практикою для створення заданого градієнту властивостей турбінних лопаток. А нанесення зносостійких композицій шаром у кілька міліметрів електродуговим наплавленням широко використовується для створення заданого градієнту зносостійкості та міцності деталей горно-рудних машин [3].

Головні параметри традиційних і сучасної технології створення сплавів із заданим градієнтом властивостей (на прикладі ДКПЛ).

Технологія	Товщина шару	Твердість модифікованого шару	Корозійна стійкість	Собівартість обробки.
ДКПЛ	0,005 – 0,050 мм для $Cr_xCy$ ; 0,005 – 0,015 мм для TiC та інших карбідів. Підкладкою може бути цементований шар 0,7 – 3,0 мм.	1200 – 2000 HV для $Cr_{23}C_6$ , $Cr_7C_3$ , $Cr_3C_2$ ; 2500 – 4000 HV для TiC. Коли перехідною зоною слугує цементований шар: 850 – 600 HV в ефективній зоні цементованого шару після загартування і відпуску.	Сольовий туман: 1500 годин для шару $Cr_{23}C_6$ , Димові гази 700 – 800 °C із вмістом $\approx 2\% SO_2$ – понад 5 років.	1.5 – 5 грн/кг для легування карбідом хрому, 7 – 20 грн/кг для легування карбідом титану (багатосерійне виробництво).
Цементация	Ефективна товщина 0,3 – 1,8 типова загальна товщина 0,5 – 2,5 мм.	850 – 600 HV в ефективній зоні після загартування і відпуску.	В наведених умовах деталі руйнуються протягом годин	0.5 – 1.5 грн/кг для газової, 1 – 2 грн/кг для вакуумної цементации.
Азотування	0,2 – 0,8 мм	Залежить від складу підкладки: 1050 – 1300 HV на спец. сталях (містять Al, Cr, V, Mo біля 3-4%); 850 – 1150 HV на спец. сталях без алюмінію; 550 – 850 HV на решті конструкційних сталей.	В сольовому тумані не стійкі, сплави із вмістом хрому понад 18 % досить стійкі в димових газах.	0.5 – 1.5 грн/кг для газового азотування

**Висновки.** В роботі наведено стислий порівняльний аналіз технологій отримання залізобуглецевих сплавів і деталей із заданим градієнтом властивостей. Показано, що традиційні технології не встигають за ростом вимог до масових деталей і доповнюються технологіями, що формують шари надтвердих і хімічно надстійких сполук. На прикладі технології ДКПЛ доведено, що нові технології пропонують набагато ширший спектр удосконалених і контрольованих властивостей як то механічних, хімічних, теплових, електрофізичних та інших. На відміну від традиційних технологій, вони також дозволя-

ють задавати градієнт декількох властивостей одночасно.

**Список літератури:** 1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / Г.В. Борисенко, Л.А. Васильев, Л.Г. Ворошин, Н.С. Горбунов, Г.Н. Дубинин, и др. / Под. ред. Л.С. Ляховича. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с. 2. Закономерность изменения коррозионной стойкости черных металлов: Открытие диплом № 368, Заявка № ОТ-11298 / Колотыркин Я.М., Заец И.И., Зайцев И.Д., Ткач Г.А., Новаковский В.М.; Заявлено 31.01.1986; Опубл.13.07.1989. Бюл. № 4. – С. 3. 3. Хокинг М., Вантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия: получение свойства и применение: пер. с англ. – М.: Мир, 2000. – 518 с.

*Поступила в редколлегию 15.04.08*

УДК 666.94

**А.А. САЛЕЙ**, канд. техн. наук, ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск,  
**Г. Г. ЦЫГАНКОВ**, докт. техн. наук, **А.А. СИГУНОВ**, канд. техн. наук,  
**Ю.Ю. НУШТАЕВ**, **Е.А. БЕРШАДСКИЙ**

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТОЙ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ Na<sub>2</sub>O – SiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O, ХАРАКТЕРНОЙ ДЛЯ ИСКУССТВЕННОГО ПЕСЧАНИКА**

Проведено термодинамічні дослідження в системі Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, властивій штучному піщанику, встановлені перевага і послідовність проходження хімічних процесів мінералоутворення гідросилікатів натрію у висококремнеземистій області цієї системи. Розглянуті реакції дегідратації і дисоціації гідросилікатів. Проведені розрахунки температурної залежності енергії Гібса цих реакцій.

Thermodynamic researches are carried out in system Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O inherent in artificial sandstone, preference and sequence of passage of chemical processes formations of minerals sodium hydrosilicates in highly of silicon areas of this system is established. Reactions of removal from hydrosilicates of water and disintegration them on ions are considered and calculations of temperature dependence of energy Gibbs of these reactions are carried out.

Термодинамический анализ системы Na<sub>2</sub>O – SiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O представляет научный и практический интерес, т.к. позволяет установить возможность и предпочтительность протекания реакций минералообразования при синтезе искусственного песчаника.

Несмотря на многочисленность публикаций по состоянию системы Na<sub>2</sub>O – SiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O [1, 2] термодинамические расчеты о возможности образования тех



или иных промежуточных и конечных продуктов взаимодействия в области указанной системы, обогащенной как аморфным (кварцевое стекло), так и кристаллическим кремнеземом (кварцевый песок) отсутствуют.

Исходные термодинамические данные для компонентов при синтезе искусственного песчаника (кварцевое стекло ( $\text{SiO}_{2(\text{ам})}$ ), кварцевый песок ( $\text{SiO}_{2(\text{кр})}$ ), едкий натр ( $\text{NaOH}$ ) и вода ( $\text{H}_2\text{O}$ )) взяты из работ [3, 4]. В качестве активного кремнеземистого компонента, который участвует в реакциях образования гидросиликатов натрия, был выбран  $\text{SiO}_{2(\text{ам})}$ , что обусловлено более высокой его реакционной способностью по сравнению с  $\text{SiO}_{2(\text{ам})}$  [5].

Уравнения реакций образования гидросиликатов и соответствующие им значения энергии Гиббса представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения энергии Гиббса для реакций образования гидросиликатов натрия

Номер реакции	Химическая реакция	Значение энергии Гиббса, $\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль
1	$2\text{NaOH} + \text{SiO}_{2(\text{ам})} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	- 22,134
2	$2\text{NaOH} + \text{SiO}_{2(\text{ам})} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 24,097
3	$2\text{NaOH} + \text{SiO}_{2(\text{ам})} + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	- 26,792
4	$2\text{NaOH} + \text{SiO}_{2(\text{ам})} + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-30,144

Как следует из приведенных данных и величина, и знак энергии Гиббса указывают на возможность протекания данных реакций при нормальных условиях. Полученные результаты хорошо согласовываются с данными работ [6], в которых указывается на возможность синтеза и стабильного существования полученных форм гидросиликатов натрия. При этом семиводный кристаллогидрат нами не рассматривался, т.к. согласно [2] он является нестабильным и трудносинтезируемым. Рассчитанные значения энергии Гиббса указывают на предпочтительность протекания четвертой реакции - реакции образования девятиводного гидросиликата.

Известно [6], что гидросиликаты натрия являются водорастворимыми соединениями, что предопределило рассмотрение реакций их диссоциации и установления полей устойчивости (табл. 2, рис. 1). Расчеты проводились согласно [4].

Графическая интерпретация указанных реакций (рис. 1), показывает, что первично образующимся является девятиводный гидросиликат. По мере рос-

та значения рН раствора последовательно устанавливаются условия для стабильного существования всех рассматриваемых гидросиликатов.

Таблица 2

Результаты расчетов реакций диссоциации гидросиликатов натрия

Номер реакции		$\Delta G_{p-ни}$ , кДж/моль	Значение lgKp		Значение рН
1	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2^+ + \text{SiO}_{2(\text{ам})} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	27,24	-4,78	$\lg[\text{Na}^+] = 11,61 - \text{pH}$	12,81
2	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2^+ + \text{SiO}_{2(\text{ам})} + 2\text{OH}^- + 5\text{H}_2\text{O}$	29,29	-5,14	$\lg[\text{Na}^+] = 11,43 - \text{pH}$	12,72
3	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2^+ + \text{SiO}_{2(\text{ам})} + 2\text{OH}^- + 7\text{H}_2\text{O}$	32,13	-5,63	$\lg[\text{Na}^+] = 11,19 - \text{pH}$	12,59
4	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2^+ + \text{SiO}_{2(\text{ам})} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	35,52	-6,23	$\lg[\text{Na}^+] = 10,88 - \text{pH}$	12,44

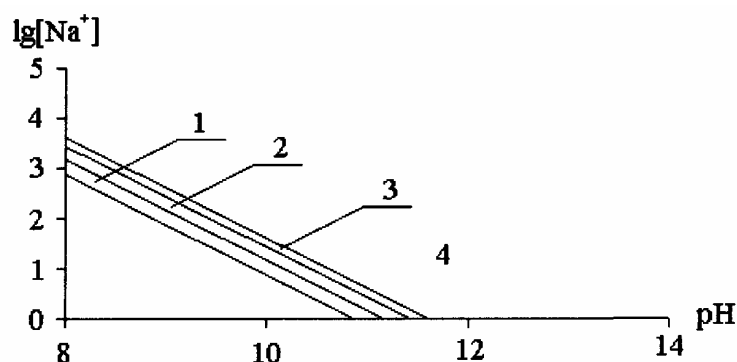


Рис. 1. Соотношение полей устойчивости гидросиликатов натрия:

1 – граница устойчивости  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 2 – граница устойчивости  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , 3 – граница устойчивости  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 4 – граница устойчивости  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,

Установленная возможность синтеза и стабильного существования гидросиликатов натрия при нормальной температуре предопределила изучение влияния температуры на их устойчивость. С этой целью были рассмотрены все возможные реакции дегидратации и диссоциации рассматриваемых гидросиликатов натрия и проведены расчеты температурной зависимости энергии Гиббса этих реакций. Наиболее термодинамически предпочтительные реакции приведены в табл. 3, а их графическая интерпретация представлена на рис. 2.

Из представленных результатов расчетов следует, что наиболее предпочтительной в термодинамическом отношении реакцией является реакция дегидратации девятиводного гидросиликата натрия.

Таблица 3

Реакция дегидратации гидросиликатов натрия и диссоциации пятиводного кристаллогидрата

Номер реакции	Химическая реакция	Изменение энергии Гиббса, при различной температуре (К) $\Delta G_T$ , кДж/моль					Равновесная температура, К
		298	333	393	453	513	
1	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	1253	-4898	-15689	-26749	-38044	305,36
2	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	19977	9943	-6207	-21207	-35208	369,65
3	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	10599	5726	-2733	-11309	-19985	373,84
4	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2^+ + \text{SiO}_2(\text{кр}) + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	61370	44097	17290	-6435	-27492	435,94

Образование кристаллического кремнезема происходит в результате диссоциации пятиводного кристаллогидрата при температуре 435,94 К.

Указанный кристаллогидрат формируется в результате последовательной дегидратации водных силикатов натрия с ростом температуры. В результате кристаллизации кремнезема рН среды повышается, что активизирует растворение новых порций аморфного кремнезема с образованием девятиводного гидросиликата натрия. Все последующие превращения проходят по приведенной выше схеме до полного расходования аморфного кремнезема.

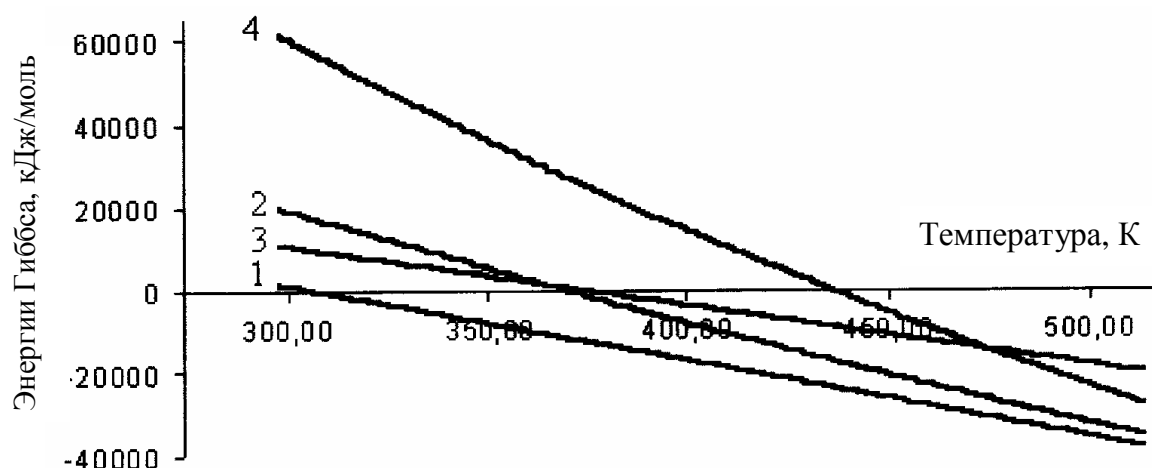


Рис. 2. Зависимость  $\Delta G_T = f(T)$  реакций дегидратации и диссоциации:

- 1 – зависимость  $\Delta G_T = f(T)$  реакций  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$ ,
- 2 – зависимость  $\Delta G_T = f(T)$  реакций  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$ ,
- 3 – зависимость  $\Delta G_T = f(T)$  реакций  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$ ,
- 4 – зависимость  $\Delta G_T = f(T)$  реакций  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2^+ + \text{SiO}_2(\text{кр}) + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}_{(r)}$ .

Согласно термодинамическим расчетам (табл. 4, рис. 3) формирование девятиводного гидросиликата натрия возможно до температуры 540,65 К, что является основанием для установления оптимальных технологических параметров тепловой обработки исходной смеси.

Таблица 4

Изменение значения энергии Гиббса,  $\Delta G_T$ , кДж/моль, для реакции образования девятиводного гидросиликата натрия

Номер реакции	Химическая реакция	Изменение энергии Гиббса, при различной температуре (К) $\Delta G_T$ , кДж/моль					Равновесная температура, К
		298	348	423	498	573	
1	$2\text{NaOH} + \text{SiO}_{2(\text{ам})} + 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	- 272880	- 215445	- 130548	- 46918	35636	540,65

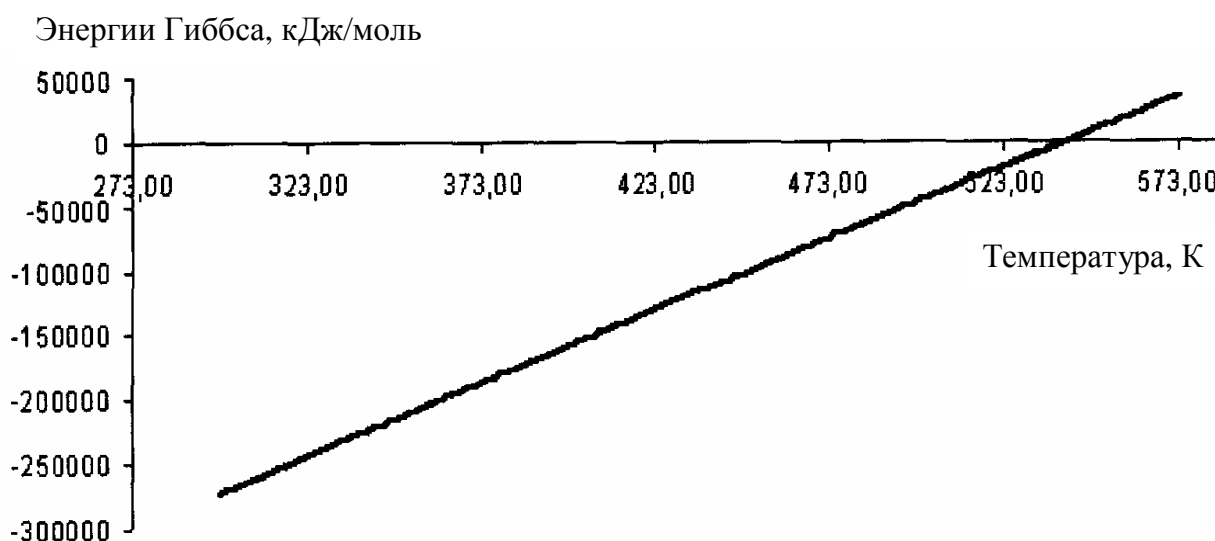


Рис. 3. Зависимость  $\Delta G_T = f(T)$  реакции образования девятиводного гидросиликата натрия

Таким образом, в результате проведенного термодинамического анализа установлено, что образующийся в результате диссоциации пятиводного гидросиликата натрия кристаллический кремнезем является, на наш взгляд, тем цементирующим веществом, которое и формирует прочную кристаллическую структуру синтезируемого материала.

**Список литературы:** 1. Айлер Р. Химия кремнезема / Пер. с англ. Журавлева Л.Т. – М.: Мир, 1982. 4.1. – 416 с. 2. Белянкин Д.С. Физико-химические системы силикатной технологии / Д.С. Бе-

лянкин, В.В. Лапин, Н.А. Торопов. – М.: Промстройиздат, 1954. – 372 с. **3.** Электронный справочник: Термические константы веществ - Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkvl.pl>. - Заголовок з екрану. **4.** Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. **5.** Аналитическая химия кремния. / Л.В. Мышляева, В.В. Краснощеков. – М.: Наука, 1972. – 212 с. **6.** Жидкое и растворимое стекло. / В.И. Корнеев, В.В. Данилов. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.

*Поступила в редколлегию 12.04.08*

УДК 622.794.25

**А.Г. ТРОШИН, В.Ф. МОИСЕЕВ**, канд. техн. наук,  
**Н.Г. ПОНОМАРЕВА, М.И. ВАСИЛЬЕВ**, НТУ «ХПИ»

## **ВЫБОР СПОСОБОВ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СУСПЕНЗИИ ГИДРООКИСИ ТИТАНА.**

В статті наведені результати досліджень щодо вибору засобів механічного розділення гідроокису титану. На підставі критичного аналізу зроблений висновок о доцільності застосування відстійних шнекових центрифуг з безперервним вивантаженням осаду із попередньою фізико-хімічною обробкою .

In a report experimental researches of process of division of suspensions of hydroxide of titan are presented and practical recommendations are formulated on application of this process in processing of titan-of containing offcuts.

Вследствие интенсивной работы промышленности и эксплуатации природных ресурсов в Украине образовалось большое количество отходов, которые находятся в открытых хранилищах и содержат высокодисперсную твердую фазу. В условиях дефицита энергетических и материальных ресурсов, а также с учетом развития технологии возникает возможность и целесообразность переработки отходов с целью получения полезного сырья, рекультивации земель или освобождения места для отходов поточной переработки [1].

Для организации переработки создаются минифабрики, которые имеют определенные особенности по сравнению со стационарными производствами. Главной особенностью является работа оборудования в условиях значительных колебаний количества и качества сырья. При разработке данных технологических объектов требуется максимальное упрощение схемы, высокий уровень автоматизации и надежности работы оборудования.

В Днепропетровской области планируется создать минифабрику, которая будет осуществлять переработку накопителя промышленных отходов с целью извлечения из него гидроксида титана и последующей переработки его в оксид титана. Производимый оксид титана в настоящее время пользуется широким спросом и может использоваться в частности как:

- титансодержащее сырьё для изготовления обмазки сварочных электродов;

- как пигмент при изготовлении красок, пластмассы, бумаги и т.п.

В обоих случаях к оксиду титана предъявляются жесткие требования по чистоте химического состава, а пигментный оксид титана должен, кроме того, иметь высокую степень белизны.

В то же время исходное сырьё (отходы, содержащие гидроокись титана) в силу своего происхождения и условий хранения содержит достаточно большое количество примесей, среди которых наибольшим содержанием характеризуется хлорид натрия (до 20% от массы сухого вещества), а также оксид железа, породные частицы, приносимые в виде пыли, органические примеси.

Технология переработки отходов будет включать в себя стадии отмывки гидроксида титана водой, с целью растворения хлорида натрия, и последующие стадии механического обезвоживания, сушки, и прокаливания осадка (при 1000-1100 °С).

Очевидно, что механическое обезвоживание высокодисперсной взвеси гидроокиси титана, содержащей преимущественно частицы размером менее 5 мкм может проводиться либо с помощью фильтров, либо с помощью центрифуг. Однако литературных сведений о работе оборудования на данном продукте не было обнаружено. Целью настоящей работы является проведение лабораторных исследований суспензий гидроксида титана и на основании их выдача практических рекомендаций о экономически целесообразных способах и режимах её разделения.

Поставлены и решены следующие задачи: исследовать процесс фильтрования на лабораторной вакуум фильтровальной установке и нутч-филт্রে, работающем под давлением, определить константы фильтрования, влажность получаемого осадка, указать рациональные режимы фильтрования и удельную производительность фильтра; провести исследование процесса разделения в лабораторной центрифуге, влажность получаемого осадка и его структурно-механические характеристики, указать необходимое количество воды и кратность репульпации, которые обеспечат требуемую чистоту жидкой фа-

зы фугата. Исследовать возможность физико-химической обработки суспензии с целью улучшения ее разделяемости.

**Методика исследования процесса фильтрования** получена исходя из классического подхода [2]. Основное уравнение фильтрования:

$$w = \frac{dV}{Fd\tau} = \frac{\Delta p}{\mu \left( \frac{V}{F} r_0 x_0 + R_{\text{ф.п}} \right)} \quad (1)$$

где  $r_0$  – удельное сопротивление осадка,  $V$  – объем фильтрата,  $\text{м}^3$  прошедшего через фильтр с поверхностью  $F$ ,  $\text{м}^2$  за время  $\tau$ ,  $\text{с}$ ;  $\Delta p$  – разность давлений,  $\text{Па}$ ,  $\mu$  – вязкость жидкой фазы суспензии;  $R_{\text{ф.п.}}$  – сопротивление фильтрующей перегородки,  $\text{м}^{-1}$ ;  $x_0$  – отношение объема осадка к объему фильтрата.

Путем его интегрирования определяют связь между объемом образующегося фильтрата и продолжительностью процесса, учитывая основные характеристики суспензии ( $\mu$ ,  $x_0$ ) и фильтра ( $F$ ,  $R_{\text{ф.п.}}$ ), а также условия проведения процесса ( $\Delta p$ ).

Так, при  $\Delta p = \text{const}$  интегрирование (1) в пределах от 0 до  $V$  и от 0 до  $\tau$  приводит к выражению:

$$V^2 + 2 \frac{R_{\text{ф.п}} F}{r_0 x_0} V = 2 \frac{\Delta p F^2}{\mu r_0 x_0} \tau \quad (2)$$

Согласно полученному уравнению при постоянном перепаде давления продолжительность фильтрования пропорциональна квадрату объема получаемого фильтрата.

При  $\Delta p = \text{const}$  для фильтра данной конструкции и данной фильтровальной перегородки единичной площади все входящие в уравнение величины, кроме  $V$  и  $\tau$ , постоянны, поэтому его можно представить в виде:

$$V^2 + 2VC = K\tau, \quad (3)$$

где  $C = R_{\text{ф.п}} / (R_{\text{ф.п}} x_0)$  – константа фильтрования, характеризующая гидравлическое сопротивление фильтрующей перегородки,  $\text{м}^3/\text{м}^2$ , а  $K = 2\Delta p / (\mu r_0 x_0)$  – константа фильтрования, учитывающая режим процесса фильтрования и физические свойства осадка и жидкости,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Константы фильтрования можно получить следующим образом. Проведем дифференцирование уравнения (3):

$$\frac{d\tau}{dV} = \frac{2}{K} \cdot V + \frac{2C}{K}. \quad (4)$$

В координатах  $d\tau/dV-V$  либо  $\Delta\tau/\Delta V-V$  уравнение (4) представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона, равным  $\text{tg}\alpha = 2/K$ .

Второе слагаемое в (4) представляет собой отрезок, отсекаемый от оси ординат:  $A = 2C/K$ . Зная константы фильтрования можно определить удельное сопротивление осадка и в дальнейшем провести расчет промышленного фильтра.

**Исследование фильтрования суспензии на лабораторном вакуум-фильтре.** Основным узлом лабораторного вакуум-фильтра является сосуд с перфорированным днищем диаметром 0,095 м, на котором натянута фильтровальная ткань, с помощью вакуум насоса под фильтровальной перегородкой создается разрежение – движущая сила процесса.

Исходная суспензия была приготовлена из расчета 4,5 кг воды на 1 кг исходного материала влажностью 65 % ( $x_0 = 0,186$ ).

Для определения констант фильтрования в соответствующих осях были нанесены экспериментальные точки (рис. 1) – один из полученных графиков. В области около 0 полученная функция, в отличие от теоретических основ, не линейна. Сопротивление фильтровальной перегородки пренебрежимо по сравнению с сопротивлением осадка и на начальном этапе процесса идет активное забивание ее пор. Поэтому экспериментальную зависимость мы разбили на два участка, которые можно в отдельности аппроксимировать прямыми линиями. Первый участок позволяет ориентировочно определить сопротивление фильтровальной перегородки ( $7,8 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$ ), а второй – удель-



ное сопротивление осадка  $1,05 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . Хотя видно, что удельное сопротивление со временем несколько возрастает и на втором участке.

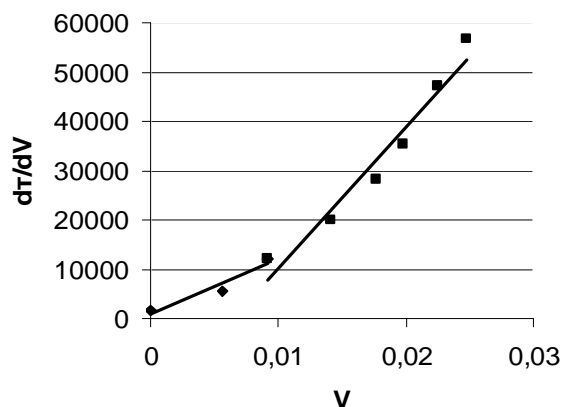


Рис. 1. Данные эксперимента

Исследование работы нутч-фильтра, работающего под давлением. Основным узлом лабораторной установки является сосуд с перфорированным днищем диаметром 0,113 м, на котором расположена фильтровальная ткань. Сосуд герметично закрывается сверху крышкой, имеющей штуцер для подвода воздуха. С помощью воздушного насоса над фильтровальной перегородкой создается повышенное давление – движущая сила процесса.

Исходная суспензия была приготовлена из расчета 12 кг воды на 1 кг исходного материала влажностью 65 % ( $x_0 = 0,078$ ).

Экспериментальная зависимость (рис. 2) также имеет характерный нелинейный характер, но по правой части кривой, близкой к линейной можно было оценить константу фильтрации «К» и, соответственно удельное сопротивление осадка ( $4,9 \cdot 10^{15}$ ).

**Анализ результатов исследования фильтрации.** Экспериментальные исследования показали, что принципиально фильтрация может использоваться для разделения суспензии гидроокиси титана. В различных опытах была получена толщина слоя осадка в пределах от 2 до 5 мм за время фильтрации 9 – 16 мин; при этом удельная производительность по фильтрату составляла 0,0168 – 0,0179 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>/ч, по влажному осадку 13,4 – 43 кг/м<sup>2</sup>/ч, влажность осадка составляла 66,7 – 73,9 %. Суспензии были приготовлены путем добавления 4,5 – 13 кг воды на кг исходного материала и содержали 16 – 74 г/л твердой фазы.

Осадок держит форму, при перегибе фильтрующей ткани отстает от неё

(даже осадок толщиной 2 мм).

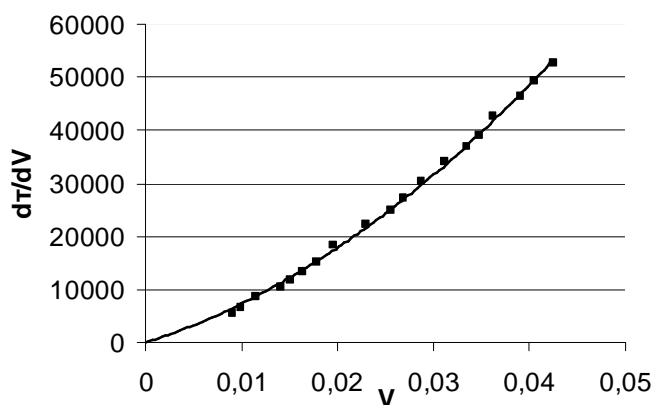


Рис. 2. Полученная экспериментальная зависимость

Удельное сопротивление практически линейно зависит от разности давлений (рис. 3), т.е. осадок является сжимаемым.

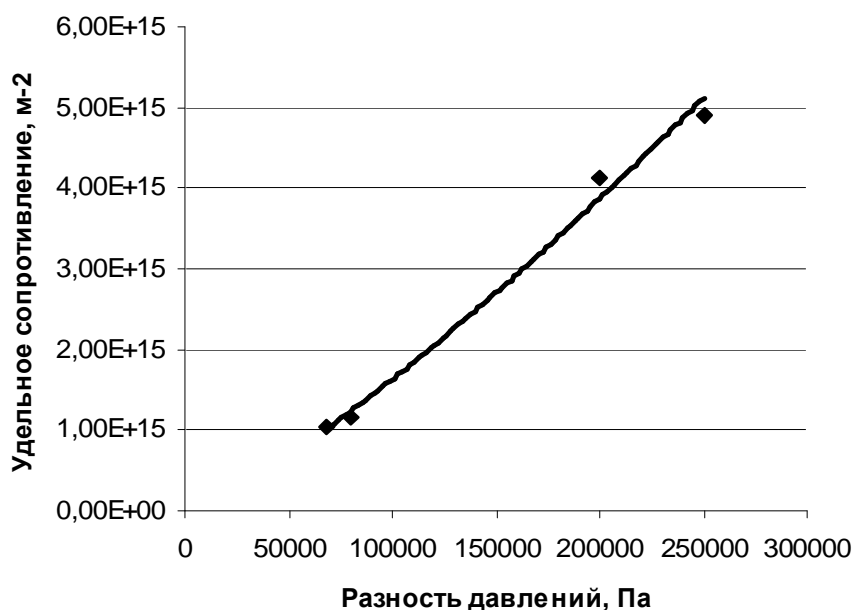


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления от разности давлений

Данный рисунок наглядно показывает, что нет необходимости развивать большие давления, чтобы обеспечивать фильтрование.

Таким образом, для разделения суспензии гидроокиси титана наиболее рационально использовать вакуум-фильтр.

Исходя из достигнутых удельных показателей и проектной производительности фабрики, ориентировочно было определено, что необходима установка двух барабанных вакуум-фильтров площадью фильтрования 30 м<sup>2</sup> ка-

ждый, что, по-видимому, не укладывается в концепцию разработки и создания мини-фабрики. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на изучение применимости процесса центрифугирования для разделения суспензии гидроокиси титана.

**Исследование процесса центрифугирования.** Предварительные испытания центрифуги типа ОГШ при обезвоживании гидроокиси титана, показали, что имеется возможность получения практически чистого (прозрачного фугата) на небольшой производительности, однако получить устойчивое разделение суспензии в непрерывном режиме не удалось. Причиной этого является не малая скорость осаждения, а неблагоприятные структурно-механические характеристики получаемого осадка, осложняющие его выгрузку. Поэтому были проведены опыты по изучению уплотнения осадка в поле центробежных сил.

Изучение процесса уплотнения проводилось на более концентрированной суспензии: количество воды 1,2 кг/кг исходного материала (65 % влажности). Содержание обезвоженного оксида титана в суспензии составляло 190 г/л. Изучалось влияние интенсивности центробежного поля на объем получаемого осадка и его влажность (рис. 4).

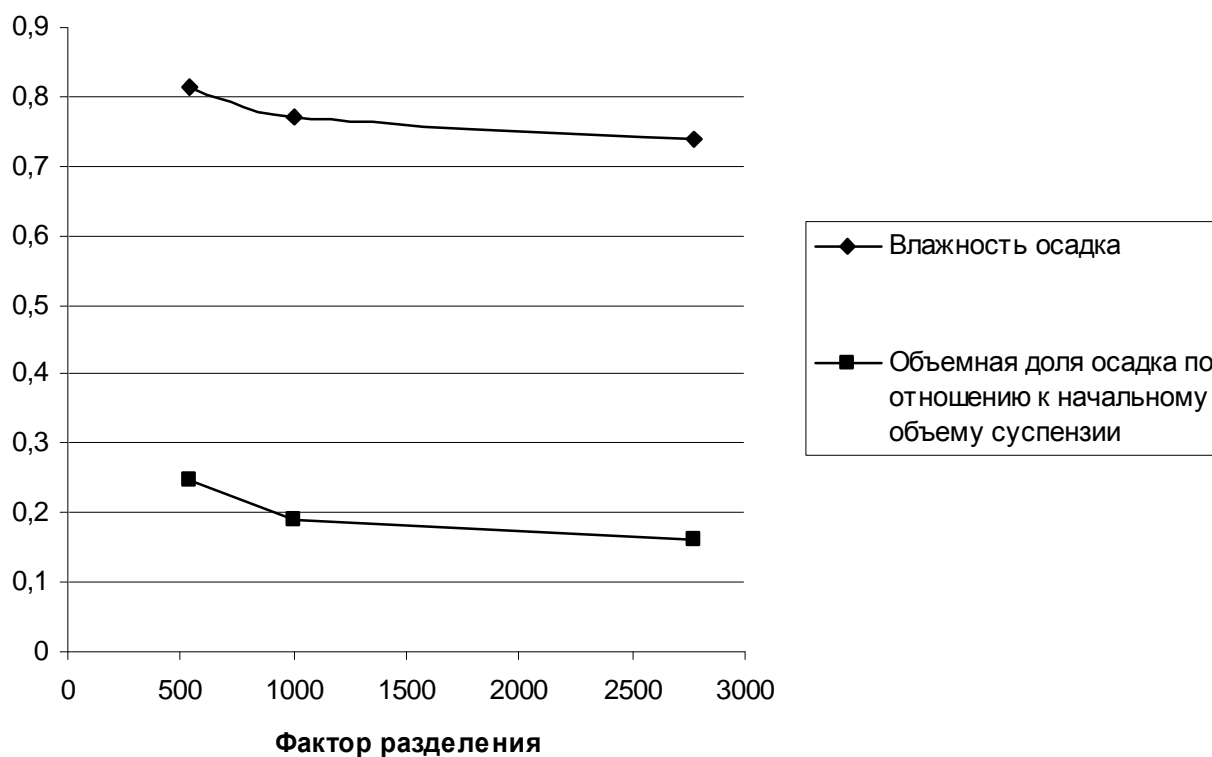


Рис. 4. Влияние интенсивности центробежного поля на осадок.

Получены нелинейные зависимости характерного для подобных случаев вида, показывающие, что с повышением фактора разделения объем осадка и, соответственно, его влажность уменьшаются. Но даже при отжиге на самых высоких оборотах осадок частично сохраняет текучесть. При встряхивании стакана осадок может выплескиваться из него напоподобие жидкости. Очевидно, что это обстоятельство не позволяет осуществлять устойчивую выгрузку осадка шнеком при имеющемся сочетании конструктивных параметров центрифуги.

Решение данной проблемы может быть найдено путем изменения конструктивных параметров ротора или путем воздействия на материал осадка направленного на упрочнение его структуры.

Последнее может быть реализовано путем использования так называемых вспомогательных веществ и методов физико-химической обработки.

#### **Выбор вспомогательных веществ и физико-химической обработки.**

На данном этапе исследовалась возможность и целесообразность использования различных способов воздействия на суспензию, облегчающих ее последующее разделение.

В качестве вспомогательных веществ для фильтрования наиболее часто используют диатомит, деревянную стружку, активированный уголь, измельченный кокс и т.п. Очевидно, вспомогательные вещества могут улучшить и структурно-механические свойства осадка центрифуги. Однако, как показал опыт, при дальнейшем обжиге зольный остаток данных веществ взаимодействует с оксидом титана, что приводит его окрашиванию в желтоватые или коричневатые оттенки. Поэтому данные вспомогательные использовать нецелесообразно.

Достаточно эффективным способом воздействия на суспензию оказалось термохимическое состаривание. В результате чего образуются мелкие хлопья гидроокиси и даже кристаллики окиси титана. Заметное воздействие начинается с приблизительно 80 °С. Перспективной могла бы стать обработка при температуре свыше 100 °С. В результате скорость осаждения возрастает приблизительно в 2 раза. Данный способ может быть экономически целесообразен при высоком уровне рекуперации энергии. Для определения возможности его проведения в непрерывном процессе требуются дополнительные исследования.

Термохимическое состаривание можно в принципе проводить и до суспендирования исходного материала, что означает сушку материала перед

приготовлением из него суспензии, но в условиях роста цен на энергоресурсы реализация этого подхода маловероятна.

Экспериментально подобран полимерный реагент, позволяющий нарушить устойчивость суспензии и преобразовать суспензию в легко разделяемую. Скорость расслаивания обработанной суспензии не менее чем в 10 раз превосходит скорость расслаивания необработанной суспензии. И, самое главное, осадок получает структурно-механические свойства, позволяющие производить его выгрузку шнеком осадительной центрифуги.

Доза реагента составляет 0,7 – 2,5 кг/т сухого вещества осадка.

Для разделения обработанной суспензии могут использоваться центрифуги типа ОГШ-460 производства НТЦ «Экомаш». Ориентировочно производительность центрифуги по суспензии составит не менее 15 м<sup>3</sup>/ч, с образованием осадка в количестве не менее 1 т/ч влажностью 70 – 75 % и прозрачного фугата.

Основным достоинством процесса разделения с использованием химобработки является принципиальная возможность промывки исходного продукта большим количеством воды от 10 и до по крайней мере 40 кг воды/кг исходного продукта (такие показатели будут экономически не целесообразными при использовании фильтров).

В отличие от деревянной стружки, кокса и других продуктов, образующих зольный остаток, который может взаимодействовать с оксидом титана при прокаливании, предлагаемый реагент имеет высокую чистоту и не образует зольного остатка.

Относительно небольшой расход и приемлемая цена (в пределах 25 – 30 грн/кг) позволяют предположить достаточную экономичность разделения суспензии оксида титана с применением реагентной обработки.

Учитывая опыт разделения подобных суспензий, на базе НТЦ «Экомаш» в настоящее время проводится подготовка испытаний центрифуги ОГШ-460 при разделении суспензии гидроокиси титана с дополнительной физико-химической обработкой

#### **Общие выводы.**

1. Для разделения суспензии гидроокиси титана может использоваться фильтрование. В различных опытах была получена толщина слоя осадка в пределах от 2 до 5 мм за время фильтрования 9 – 16 мин; при этом удельная производительность по фильтрату составляла 0,0168 – 0,0179 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>/ч, по влажному осадку 13,4 – 43 кг/м<sup>2</sup>/ч, влажность осадка составляла

66,7 – 73,9 %. Суспензии были приготовлены путем добавления 4,5 – 13 кг воды на кг исходного материала и содержали 16 – 74 г/л твердой фазы.

2. Повышение движущей силы процесса фильтрования – разности давления приводит к существенному росту удельного сопротивления осадка. Поэтому разность давлений можно ограничить на уровне 0,6 – 0,8 кгс/см<sup>2</sup>, что может быть достигнуто при использовании вакуум-фильтра.

3. Исходя из достигнутых удельных показателей, для разделения суспензии необходимо использовать фильтровальное оборудование с общей площадью не менее 60 м<sup>2</sup>, например два барабанных вакуум фильтра по 30 м<sup>2</sup>. Учитывая, что каждый вакуум-фильтр потребует укомплектовать вакуум насосом с мощностью двигателя порядка 40 – 50кВт и другим вспомогательным оборудованием, фильтровальное отделение может оказаться громоздким и трудоемким в обслуживании, что, не укладывается в концепцию разработки и создания мини-фабрики.

4. Экспериментально подобрана химическая обработка суспензии, позволяющая получать структурированный осадок гидроокиси титана. Обработанная суспензия может успешно разделяться в центрифуге в количестве не менее 15 м<sup>3</sup>/ч, с образованием осадка в количестве не менее 1 т/ч влажностью 70 – 75 % и прозрачного фугата. Учитывая достаточно большие преимущества использования центрифуги: простоту технологической схемы разделения суспензии, компактности оборудования, повышенной надежности центрифуги по отношению к фильтру, отсутствие необходимости в трудоемком обслуживании, малую дозировку реагента и умеренную его цену применение центрифуги может оказаться экономически целесообразным.

5. В настоящее время на базе НТЦ «Экомаш» проводится подготовка испытаний центрифуги ОГШ-460 при разделении суспензии гидроокиси титана с дополнительной физико-химической обработкой.

**Список литературы:** 1. Пономарьова Н.Г., Трошин О.Г. Моисеев В.Ф. Переробка сховищ стічних вод із застосуванням відстійних центрифуг зі шнековим вивантаженням осаду. // Вісник сумського державного університету. – № 5(89). – 2006. – С. 97 – 102. 2. Жужиков В.А. Фильтрование. – М.: Химия. –1971.

*Поступила в редколлегию 15.04.08*

*И.В. ШУБА*, аспирант, *Л.В. МУХИНА*, преподаватель-стажер,  
*О.Б. СКОРОДУМОВА*, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

## **ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИИ В СИСТЕМЕ Al – ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – ЭТС**

У роботі проведено термодинамічний аналіз окислення алюмінію у розчині оксинітрату цирконію та визначено ймовірні схеми взаємодії між компонентами при одержанні гідроксидних прекурсорів. Визначено межі рН та температур у яких можливо окислення тонко дисперсного алюмінію. Визначено механізм процесу окислення при рН розчину < 2 та > 2 і встановлено, що продуктами окислення у першому випадку являються Al<sup>3+</sup>, а в іншому – гідроксид алюмінію.

The thermodynamic analysis of the aluminum oxidation in zirconium oxynitrate solution has been carried out, and the possible schemes of its interaction for hydroxide precursor preparation have been determined. It is determined the pH values and temperature interval in which fine aluminum can be oxidized. The organized mechanism at pH < 2 and > 2 has been determined. In the first case the products oxidation are Al<sup>3+</sup>, and aluminum hydroxide is the reaction product in the second case.

В настоящее время для получения модифицированных наполнителей системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub>, в качестве исходных компонентов используют водорастворимые соли соответствующих металлов и кремнийорганическую составляющую [1]. С одной стороны, использование растворов солей металлов при получении золь-гель композиций позволяет равномерно распределить ионы металла в образующейся макрорешетке геля и, впоследствии, получить равномерный синтез криптофазы по всему объему синтезируемого наполнителя после термообработки. С другой стороны, использование в виде носителей активного аморфного оксида алюминия водорастворимых солей алюминия, создает некоторые технологические трудности:

1) необходимость выравнивания скоростей гидролиза этилсиликата и соли алюминия;

2) ступенчатый гидролиз солей алюминия протекает ступенчато, с образованием полупродуктов, участвующих в реакциях гидролиза и поликонденсации этилсиликата, что приводит к образованию полимеров различной формы, молекулярной массы, пространственного строения и, таким образом, к получению гетерогенного геля и, после его термообработки неоднородного по фазовому составу порошка.

Корректировка кинетических параметров проведения гидролиза, поликонденсации и старения геля обеспечивает в итоге получение порошка с заданными характеристиками. Основными недостатками данной технологии получения наполнителя является значительная усадка геля при его термобработке [2]. Снизить объем золя можно, используя в качестве носителя необходимого оксида металла его активный свежесозажденный гидроксид.

Целью данных исследований явилось изучение возможности окисления тонкодисперсного алюминия при получении гидроксидных прекурсоров золь-гель композиций в системе Al – ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – ЭТС.

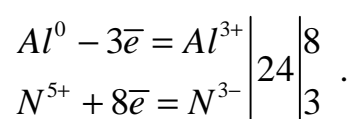
За основу была принята следующая реакция [3]:



При проведении экспериментов установлено, что pH рабочей смеси равен 2. Это подтверждает предположение о том, что аммиак в золе находится в виде физически растворенного, т.к. ионы протонированного аммиака NH<sub>4</sub><sup>+</sup> характеризуют щелочную среду. Учитывая вышеизложенное, уточненная реакция 1 будет иметь вид



При проведении термодинамических расчетов учитывали только процессы образования газообразного аммиака. Процесс получения золя гидроксидов алюминия и циркония путем окисления тонкодисперсного металлического алюминия в растворе оксинитрата циркония азотом кислотного остатка, который выполняет роль окислителя, относится к окислительно-восстановительным процессам, при протекании которых изменяется степень окисления элементов, входящих в состав реагентов и продуктов реакции. При этом система характеризуется соответствующим окислительно-восстановительным потенциалом [4 – 7]. Согласно реакции (2), в окислительно-восстановительном процессе участвуют ионы алюминия и азота, которые изменяют степень окисления в ходе протекания реакции:





Разделение суммарной окислительно-восстановительной реакции на две отдельные составляющие основано на концепции степени окисления [7]. Количественной мерой окислительно-восстановительной способности может служить изменение энергии Гиббса реакции.

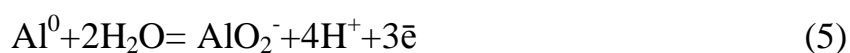
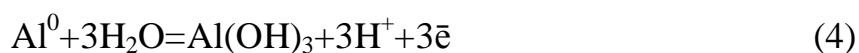
Фактически ионы циркония не принимают участие в процессах окисления и восстановления, однако способны к полимеризации с образованием конденсационных контактов при проведении золь-гель перехода. Следовательно, для определения механизма процесса окисления алюминия в растворе оксинитрата циркония достаточно проследить возможные взаимодействия между ионами окислителя и восстановителя, т.е. между азотом и алюминием соответственно.

При протекании окислительно-восстановительной реакции в системе  $Al - ZrO(NO_3)_2 - H_2O$  можно выделить три составляющие:

- 1) система алюминия;
- 2) система азота;
- 3) система воды.

Каждая из систем взаимодействует как внутри системы (кроме алюминия), так и между другими составляющими. Таким образом, мы получаем сложную систему, в которой параллельно-последовательно протекают множество процессов. Рассчитав термодинамические характеристики каждого взаимодействия, можно судить о возможности и направленности протекания реакций в системе  $Al - ZrO(NO_3)_2 - H_2O$ .

Окисление алюминия в литературе [8] представлено реакциями



Реакции (4 – 5) характеризуют амфотерность алюминия. Получение гидроксидных прекурсоров происходит в кислой среде, поэтому реакцией (5), демонстрирующей кислотные свойства алюминия, можно пренебречь при расчете энергии Гиббса и определении вероятности протекания процесса.

Таким образом, система реакций приведена в таблице, а изменение энергии Гиббса при стандартных условиях рассчитывали по формуле (6) и привели в таблице.

Значения стандартной энергии Гиббса для процессов

Реакция [8]	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	Номер реакции
$Al^0 = Al^{3+} + 3\bar{e}$	-163,267	3
$Al^0 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	-134,555	4
$NO_2 + H_2O = HNO_3 + H^+ + \bar{e}$	104,768	5
$NO_2^- + 2H_2O = NO_3^- + 2H^+ + 2\bar{e}$	67,223	7
$NO + H_2O = HNO_3 + 2H^+ + \bar{e}$	104,998	8
$N_2 + 6H_2O = 2HNO_3 + 10H^+ + 10\bar{e}$	126,168	9
$N_2O + 3H_2O = 2HNO_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$	129,085	10
$2NH_{3(r)} = N_2 + 6H^+ + 6\bar{e}$	5,573	11
$NH_{3(r)} + 2H_2O = HNO_2 + 6H^+ + 6\bar{e}$	74,267	12
$2NH_4^+ + 2H_2O = N_2O + 10H^+ + 8\bar{e}$	105,483	13
$N_2 + 2H_2O = 2NO + 4H^+ + 4\bar{e}$	161,942	14
$N_2 + 4H_2O = 2HNO_2 + 6H^+ + 6\bar{e}$	142,961	15
$N_2 + 4H_2O = 2NO_2 + 8H^+ + 8\bar{e}$	131,518	16
$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$	0	17
$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	66,84	18
$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$	118,623	19
$2H_2O = H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	170,405	2
$OH^- + H^+ = H_2O$	-79,925	21

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{\text{прод}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{исх}} \quad (6)$$

где:  $\Delta G^\circ$  – стандартная энергия Гиббса процесса;  $\sum \Delta G^\circ_{\text{прод}}$  – сумма стандартных энергий Гиббса продуктов реакции;  $\sum \Delta G^\circ_{\text{исх}}$  – сумма стандартных энергий Гиббса исходных веществ.

Анализ направления протекания процессов (знак  $\Delta G^\circ$ ) позволил определить механизм преобразований окислителя при окислении алюминия. Было установлено, что почти все процессы направлены в сторону образования аммиака (рисунок). Это подтверждает возможность протекания реакции (2) с образованием  $NH_3$ , растворенного в воде.

Вторым этапом расчета термодинамических показателей окислительно-восстановительного процесса является определение системы линейных комбинаций для реакций, приведенных в таблице, с учетом электронного баланса. Определение изменения стандартной энергии Гиббса для возможных взаимодействий в системе  $Al - ZrO(NO_3)_2 - H_2O$  позволило сделать вывод, что

при стандартных условиях тонкодисперсный металлический алюминий окисляют ионы, входящие в состав оксихлорида циркония и воды. При этом в большей или меньшей степени алюминий окисляется и продуктами реакций, протекающих параллельно в подсистеме азота и воды.

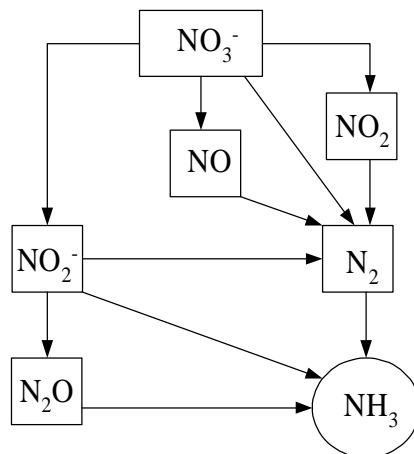


Рисунок – Схема вероятных взаимодействий окислителя в растворе при получении гидроксидных прекурсоров.

Как известно, реальные условия протекания окислительно-восстановительных процессов могут существенно отличаться от стандартных (начальные концентрации, активности реагентов, температура). Изменение энергии Гиббса в реальных условиях для системы реакций будет отличаться от изменения стандартной энергии Гиббса на величину  $RT \ln(C_{\text{прод}}/C_{\text{исх}})$  согласно уравнению Нернста.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ}_{\text{прод/исх}} + RT \ln\left(\frac{\tilde{N}_{\text{i}\delta\text{i}\ddot{a}}}{\tilde{N}_{\text{e}\eta\ddot{o}}}\right) \quad (7)$$

где:  $\Delta G^{\circ}_{\text{прод/исх}}$  – изменение стандартной энергии Гиббса окислительно-восстановительного процесса при стандартных условиях, кДж/моль;  $R$  – газовая постоянная Планка 8,3144 Дж/(г·моль);  $T$  – температура, °C;  $\ln\left(\frac{\tilde{N}_{\text{i}\delta\text{i}\ddot{a}}}{\tilde{N}_{\text{e}\eta\ddot{o}}}\right)$  – логарифм натуральный начальных и конечных концентраций восстановителя и окислителя соответственно.

Одной из характеристик, оказывающих влияние на электродный потенциал окислительно-восстановительной пары, является рН среды, что обу-

словлено изменением природы окисленной и восстановленной форм и самих ионов водорода, которые принимают участие практически во всех химических реакциях, протекающих в водных растворах.

Для определения влияния параметров синтеза гидроксидного прекурсора были рассчитаны значения энергии Гиббса при различных условиях проведения реакции:

а) в температурном интервале 273 – 373 К;

б) при рН рабочей смеси 1, 7, 11 (кислая, нейтральная и сильнощелочная среды соответственно);

в) при значениях концентраций исходных веществ и продуктов реакции в моменты времени, когда:  $C_{исх} \gg C_{прод}$ ;  $C_{исх} = C_{прод}$ ;  $C_{исх} \ll C_{прод}$ .

Проанализировав полученные расчетные значения энергии Гиббса протекания реакций в нестандартных условиях с учетом величины  $RT \ln \left( \frac{\tilde{N}_{идд.}}{\tilde{N}_{енд.}} \right)$ ,

установлено, что для данных процессов вышеуказанными условиями можно пренебречь, т.к. теоретические значения равновесных концентраций недостижимы (слишком малы или велики).

Таким образом, в результате проведенных теоретических исследований подтверждается вероятность окисления алюминия ионами азота с образованием гидроксида алюминия в кислой и нейтральной средах. В окислении алюминия принимают участие как ионы  $\text{NO}_3^-$  (исходное состояние окислителя), так и продукты взаимодействия в системе азота и воды с образованием аммиака.

**Список литературы:** 1. Габрух А.М., Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Вернигора К.П. Синтез ультратонких порошков мулитоциркониевого состава золь-гель методом // Стекло и керамика. – ООО «Меттекс», 1996. – № 1/2. – С. 27 – 29. 2. Скородумова О.Б., Городничева И.В. Проблемы однородности гетерогенных гелей-прекурсоров керамических порошков в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$  // Вестник НТУ “ХПИ”. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2005. – № 51. – С. 174–178. 3. Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. Химические свойства неорганических веществ, М.: Химия. – 2000. – 480 с. 4. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений. – М.: Высш. шк., 1991. – 321 с. 5. Справочник по электрохимии. / Под ред. Сухотина А.М. – Л.: Химия, 1981. – 235 с. 6. Комарь Н.П. Химическая метрология. Гетерогенные ионные равновесия. – Харьков: Вища шк., 1984. – 208 с. 7. Фиштик И.Ф. Термодинамика сложных химических равновесий. – Кишинев: Штиинца, 1989. – 316 с. 8. Справочник химика: В 6 т. – Л.: Химия, 1965. – Т.3: Свойства простых и сложных веществ. – 1008 с.

Поступила в редколлегию 10.04.08

***М.Б. МАНУЙЛОВ***, канд. техн. наук, научный центр «Экос», г. Харьков,  
***Н.Н. КУКОВИЦКИЙ, В.Ю. ДОНЧЕНКО***, НТУ «ХПИ»

## **НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ БЕЗОПАСНОГО ЛОКАЛЬНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ НАСЕЛЕНИЯ**

У роботі представлені причинно-наслідкові зв'язки формування мікробіологічного зараження води у системі локального водопостачання при використанні веж Рожновського. Запропоновано технологію, яка забезпечує консервацію мікробіологічних показників води на рівні питної за допомогою іонів срібла, одержуваних електрохімічним способом.

In report relationships of cause and effect of formation of microbiologic infections waters in system of the local water service at use of Rognovski towers are presented. The production engineering providing rust-preventive treatment of microbiological parameters of water at a level drinking by means of silver ions gained in the electrochemical way is offered.

Безопасность использования питьевых вод потребителями является основным требованием Водяного кодекса Украины, Закона Украины № 2918-III от 10.01.2002 г., других нормативных документов.

Проблема отраженная в названии статьи является локальной, но, тем не менее, она оказывает негативное воздействие на здоровье десятков тысяч людей проживающих в Украине.

**Основные причины микробиологического заражения питьевых вод подающихся в распределительные сети обслуживающиеся с помощью башен Рожновского.**

Артезианские питьевые воды подаются в башни через систему ультрафиолетового обеззараживания, что при дозе облучения не менее 16 мДж/см<sup>2</sup> гарантирует гибель всех известных видов микроорганизмов [1], но отсутствует эффект последствия - при внесении микроорганизмов, в том числе и патогенных, в воду прошедшую обработку и имеющую микробиологические показатели питьевой, препятствий к их развитию не существует [2, 3].

В процессе обслуживания потребителей происходит частичное срабатывание объемов воды заполняющих башни Рожновского, как следствие образуются зоны разряжения компенсируемые атмосферным воздухом поступающим через аварийные переливы. Приземный воздушный слой (до 25 – 30 м от поверхности земли) урбанизированных территории содержит

осадимые аэрозоли, в том числе и вторичные. Под осадимыми аэрозолями урбанизированных зон, прежде всего, понимаются аэрозоли автотранспортного и промышленного происхождения, которые, с точки зрения микробиологии, опасности не несут. Вторичные осадимые аэрозоли – это аэрозоли происхождения которых указано выше, потоки которых осели на водонепроницаемые поверхности (в некоторых случаях на грунтовые площадки без растительности), но под действием ветра или при движении автотранспортных средств вернувшиеся во временное взвешенное состояние [4, 5]. Примечание: запыленность воздуха – безусловно неприятная ситуация, но инфицироваться аэрогенным путем, приведенными патогенными микроорганизмами практически невозможно – зараженные вторичные аэрозоли имеют диапазон размеров 15 – 65 мкм, а слизистые оболочки носа и носоглотки, задерживают практически все частицы размер которых равен или более 10 мкм, и около 50 % частиц с размером от 1 до 5 мкм.

Спецификой вторичных осадимых аэрозолей является следующее:

- участвуя в процессе, формирования дорожного смета [6] на их поверхностях происходит аккумуляция широкого видового спектра микроорганизмов, в том числе и патогенных [7];

- если аэрозоли формируют только 6,2 – 8,5 % массы дорожного смета, то их суммарная поверхность составляет 85 – 95% [6], что задает и общую степень зараженности;

- размеры частиц зараженных вторичных аэрозолей находятся в диапазоне 15 – 65 мкм, а скорости их гравитационного осаждения составляют  $4,71 \cdot 10^{-3} - 11,78 \cdot 10^{-2}$  м/с [4, 5], что обеспечивает их временное взвешенное состояние в течение 7,34 – 106,15 минут;

- характерными представителями патогенных микроорганизмов в дорожном смете, следовательно и во вторичных аэрозолях, являются: туберкулезные палочки; стафилококки, в том числе и золотистый; вирусы гепатита Б; бактерии группы кишечной палочки (некоторые виды патогенны); грибки [7, 8].

Рост зараженности дорожного смета урбанизированных территорий, как следствие и вторичных аэрозолей, значительно увеличился в последнее десятилетие [9], что можно объяснить рядом факторов:

- ростом групп риска среди местного населения - людей без постоянного места жительства, ряда других категорий граждан являющихся носителями многих инфекционных заболеваний, например туберкулеза, желтухи и т.п.;

- значительным увеличением миграционных потоков через территорию нашей страны, причем далеко не всегда данные люди абсолютно здоровы, что увеличивает группу риска и вносит к перечню привычных инфекционных заболеваний специфические, характерные для юго-восточной Азии, ряда стран Африки и т.п.

Увеличение и разнообразие групп риска ведет к количественному росту очагов заражения дорожного смета, образующихся при попадании слюней, мокрот и других выделений людей-носителей инфекционных заболеваний на водонепроницаемые и другие участки урбанизированных территорий, приводит к расширению видового спектра патогенных бактерий и вирусов.

Приведенное позволяет сделать вывод о высокой вероятности заражения вторичных осадимых аэрозолей патогенными микроорганизмами, что в свою очередь может привести и приводит к заражению вод в башнях Рожновского, как следствие существует опасность инфицирования людей через желудочно-кишечный тракт.

#### **Обеспечение безопасности использования питьевых вод, подающихся с помощью башен Рожновского.**

Одним из наиболее эффективных и признанных во всем мире консервантов микробиологических показателей питьевой воды является серебро [10, 11], причем в настоящее время серебро рассматривается не просто как металл способный убивать патогенные микроорганизмы, а как микроэлемент являющийся необходимой составной частью тканей любого животного и растительного организма.

Выбор технологических параметров процесса электрохимического растворения серебра требует определения граничных условий:

1. Максимальная концентрация серебра в питьевой воде регламентируется ДСанПиН № 383 «вода питна» и составляет 0,05 мг/л.

2. Минимальное содержание серебра целесообразно задавать исходя из практического опыта полученного как в нашей стране, так и за рубежом [11, 12]:

- английским военным врачом Бентоном в 1942 г. в Индии был применен метод обеззараживания питьевой воды электрохимическим растворением серебра в концентрации 0,01 мг/л, что обеспечило бесперебойное снабжение 30000 рабочих, занятых на строительстве дороги Бирма – Ассам и приостановило эпидемии холеры, желтухи и дизентерии;

- в отечественной практике ионное серебро использовалось с целью кон-

сервации питьевых свойств запасов пресной воды на военных и гражданских судах. В качестве примера можно привести данные, полученные в течении шестимесячного рейса теплохода «Сочи» (в том числе трехмесячное пребывание в тропиках, с заходом в порты Индии и стран Персидского залива): первоначальная концентрация серебра 0,05 мг/л, в конце рейса – 0,008 мг/л, в указанный промежуток времени качество воды было неизменным, отметим – питьевая вода не обработанная ионами серебра, в тропической зоне, теряла микробиологические показатели на 24-е сутки;

- микробиологом Мостером была обеспечена полная стерильность питьевой воды при поддержании постоянной концентрации серебра в пределах 0,025 – 0,02 мг/л, в условиях шестимесячного плавания на борту миноносца США.

Можно привести еще много примеров обеззараживания и консервации вод ионами серебра, получаемыми электрохимическим способом по технологии, впервые разработанной академиком НАН Украины Л.А. Кульским: водоснабжение небольших городов Германии, Швейцарии, Англии, Ирана и т.д., интересен тот факт, что более половины авиакомпаний мира используют воду, обработанную серебром, а на Международной Космической Станции употребляется только серебряная вода.

Возможное решение проблемы обеспечения безопасности использования вод подающихся с помощью башен Рожновского по мнению авторов статьи в насыщении вод прошедших УФ-обеззараживание ионами серебра с помощью модифицированного ионатора Кульского, используемого на ряде предприятий Харькова для обеззараживания технических вод до микробиологических показателей питьевых [9, 12].

Основные характеристики аппарата серебрения воды:

1. Принцип работы - получение ионов серебра электрохимическим способом;
2. Режим работы – вода обрабатывается в проточном режиме;
3. Производительность – от 1 до 35 м<sup>3</sup>/час в зависимости от модификации;
4. Содержание серебра в обрабатываемой воде – для рассматриваемого случая диапазон составляет 0,025 – 0,05 мг/л;
5. Электродный блок аппарата производительностью 5 – 35 м<sup>3</sup>/час: вес электродов – 288,9 г; материал электродов – серебро марки Ср-999,9;
6. Объем обрабатываемой воды до замены электродов – 6200 м<sup>3</sup>;



7. Стоимость насыщения серебром  $1\text{ м}^3$  воды – 0,093 грн.

Дополнительно отметим: аппараты выполняются из материалов соответствующих международным санитарным требованиям, предъявляемым к изделиям, используемым в пищевой промышленности, просты и надежны в эксплуатации.

**Выводы.** Рассмотренная в статье проблема относится не только к водоснабжению населения с помощью башен Рожновского, аналогичная ситуация отмечается и в домах с автономным артезианским водоснабжением, т.е. в любом случае, когда возникает необходимость хранения воды в негерметичных емкостях (даже если это и небольшой срок) и существует вероятность ее заражения патогенными микроорганизмами, переносимыми вторичными осадимыми аэрозолями.

**Список литературы:** 1. Журба М.Г., Любина Т.К., Мезеева Е.А. Новые решения в водоподготовке питьевой воды // Водоснабжение и сантехника. – М.:ВОДГЕО, 1994. – № 1. – С. 39 – 46. 2. Потанченко Н.Г., Савлук О.С. Использование ультрафиолетового излучения в практике обеззараживания вод // Химия и технология воды. – К.:ИКХХВ НАНУ, 1993. – Т. 13. – № 12 – С. 118 – 123. 3. Таубе П.Р., Баранова А.Г. Химия и микро- биология воды. – М.: Высшая школа, 1983. – 205 с. 4. Кондратьев К.Я., Хват В.М., Московкин В.М., Мануйлов М.Б. К вопросу изучения дисперсного состава атмосферных аэрозолей и расчету их осаждения // Доклады АН СССР. – М.: АН СССР, 1988. – Т. 303. – № 3. – С. 501 – 505. 5. Хват В.М., Московкин В.М., Мануйлов М.Б., Роненко О.П. Об аэрозольном загрязнении поверхностного стока на урбанизированных территориях // Метеорология и гидрология. – М.: МГУ, 1991. – № 2. – С. 54 – 57. 6. Мануйлов М.Б., Большакова Е.С. Формирование загрязняющих веществ на городских территориях за бездождевые периоды времени // Науковий вісник будівництва. – Харьков: ХДТУБА, Вип. 28. – 2004. – С. 265 – 273. 7. Мануйлов М.Б., Большакова Е.С., Щутинский А.Г., Прокопенко В.С. Бактериологическая классификация, технология очистки и обеззараживания сточных вод, образующихся при мойке транспортных средств // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2005. – № 14. – С.31 – 36. 8. Мануйлов М.Б., Дмитрук О.И, Лутай В.Н., Клейн Е.Б., Куковицкий Н.Н. Вопросы обеспечения безопасности отечественных технологий оборотного водоснабжения пунктов мойки транспортных средств // Науковий вісник будівництва. – Харьков: ХДТУБА, 2007. – Вип. 44. – С. 206 – 221. 9. Мануйлов М.Б., Мавров И.И., Клейн Е.Н., Дмитрук О.И, Лутай В.Н. Зараженные поверхности транспортных средств – фактор бытового инфицирования людей и возможный путь поражения населения страны патогенными штаммами птичьего гриппа // Общегосударственный научно-производственный и информационный журнал: «Энергетика. Энергосбережение. Энергоаудит». – Харьков: НТУ «ХПІ», 2007. – № 9. – С. 45 – 53. 10. Кульский Л.А. Серебрянная вода. (издание 8-е дополненное). – К.: Наукова думка, 1982. – 143 с. 11. Кульский Л.А., Слипченко В.А., Савлук О.С. Информационное письмо № 18. Метод обеззараживания и консервирования воды электрохимическими растворами серебра. – К: Наукова думка, 1972. – 42 с. 12. Мануйлов М.Б., Куковицкий Н.Н. Пути решения проблемы оборотного водоснабжения промышленных предприятий // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2007. – № 31. – С. 113 – 117.

Поступила в редколлегию 5.04.08

*А.М. БУТЕНКО*, канд. техн. наук, *М.В. КРЯЖЕВА*, канд. техн. наук,  
*А.С. САВЕНКОВ*, докт. техн. наук,  
*С.Е. ОТВОДЕНКО*, канд. техн. наук, НТУ “ХПИ”

## **КІНЕТИКА ВИЩОЛОЧЕННЯ СПОЛУК МАГНІЮ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ АНП**

Наведені результати досліджень процесу регенерації каталізатора АНП шляхом вищолочення сполук магнію за допомогою екологічно м'якого екстрагента – розчину хлориду амонію при 298, 318, 333, 363 К. Показано, що найбільша швидкість вищолочення сполук магнію спостерігається при 363 К, при цьому уявна енергія активації становить 25.1 КДж/моль, що вказує на дифузійний характер екстракції.

In paper the outcomes of researches of process of regeneration of the silver catalyst are reduced by leaching junctions of magnesium with the help ecologically of soft extragent - solution of chloride of ammonium at 298, 318, 333, 363 K. Is shown, that the greatest velocity of leaching is observed at 363 K, thus the apparent critical increment of energy makes 25.1 kDg/mol, that specifies diffusion character of extraction.

Одержання формальдегіду, одного з багатотоннажних продуктів органічного синтезу, здійснюють, головним чином, на каталізаторах типу АНП (аргентум нанесений на пемзу). Але з урахуванням того, що Україна не має власних родовищ, як аргентуму, так і пемзи, виникає питання про регенерацію каталізатора з метою його повторного використання.

Однак аналіз робіт [1 – 3] приводе до висновку, що регенерація каталізаторів АНП пов'язана із значними енерговитратами, а також, у більшості випадків, із застосуванням екологічно жорстких реагентів. Так в [1] повідомляється, що при регенерації каталізатора АНП з метою видалення відкладень карбону його прожарюють протягом п'яти годин при 923 К, а потім обробляють розчином хлоридної кислоти для видалення домішок, в основному сполук натрію, калію, кальцію, магнію та феруму, привнесених у процесі експлуатації каталізатора. Згідно із способом [2] з тією ж метою заздалегідь прожарений каталізатор обробляють розчином оцтової кислоти, яка також є не менш екологічно жорстким реагентом, тому що гранично допустима концентрація обох кислот у виробничих приміщеннях не повинна перевищувати 5 мг/м<sup>3</sup>.

Вказані сполуки, і зокрема сполуки магнію, що осідають на поверхні каталізатора АНП в процесі його експлуатації, хоча і не отруюють його активні центри, подібно сполукам феруму, однак механічно блокують поверхню каталізатора, що приймає участь у каталізі. Тому при регенерації каталізатора АНП ці сполуки необхідно видаляти.

Найбільш екологічно м'яким та дешевим екстрагентом для видалення вказаних вище сполук могла б бути вода, однак, як показують досліди, проведені авторами, для повного видалення сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП потрібно досить багато часу. Навіть при 363 К ступень вищолочення сполук магнію при регенерації каталізатора АНП складає всього 64 % впродовж навіть п'ятигодинної обробки (рис. 1).

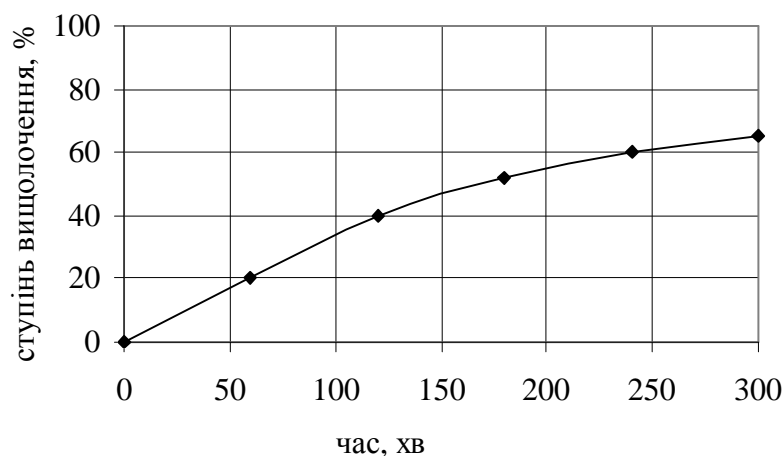


Рис. 1. Кінетична крива вищолочення сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП водою при 363 К

Тому метою даної роботи є розробка технології вищолочення сполук магнію за допомогою екологічно м'якого і водночас дешевого екстрагента. Як показує аналіз літературних даних, одним із можливих представників такого роду сполук може бути хлорид амонію. Достоїнством даного екстрагента є також те, що після закінчення процесу вищолочення хлорид амонію не залишається в каталізаторі, а легко видаляється з нього вже при 610 К в результаті процесу сублімації.

Як показує елементний аналіз зразків щойновиготовленого і відпрацьованого каталізаторів АНП, з одного боку, і здатність хоча б за досить значний проміжок часу вимиватися водою, з іншого боку, найбільш імовірно, що такою сполукою магнію є його оксид.

Оскільки швидкість вищолочення привнесених у процесі експлуатації домішок залежить від багатьох факторів, зокрема від температури та концентрації реагентів, і включає в собі такі основні стадії як транспорт екстрагента до поверхні каталізатора, взаємодію екстрагента з речовиною, що екстрагується і відвід продуктів, що вже утворилися в об'єм розчину, то однією з основних задач вивчення процесу екстрагування домішок, чи як його ще називають процесу вищолочення, автори бачили у визначенні кінетичних параметрів – константи швидкості та уявної енергії активації процесу екстракції сполук магнію, а також у визначенні оптимального часу вищолочення домішок магнію при регенерації каталізатора АНП.

Ступінь вищолочення домішок сполук магнію визначали за результатами мас-спектрометричних досліджень зразків каталізатора АНП, що підлягали регенерації.

Для вивчення характеру вищолочення сполук магнію використовували розчин хлориду амонію з молярною концентрацією еквівалента 2 моль/л. Екстрагування домішок проводили з наважок відпрацьованого каталізатора АНП масою 1 г. Для цього зразки каталізаторів вміщували в попередньо термостатовані склянки з кварцового скла, у які заливали екстрагент об'ємом 50 мл. Перемішування здійснювали за допомогою лопатевої мішалки теж із кварцового скла. Швидкість перемішування підтримували постійною на кожному етапі процесу екстрагування, котрий продовжували до повного вищолочення сполук магнію з каталізатора АНП.

Ізотермічні залежності ступеня вищолочення сполук магнію з каталізатора АНП від часу екстрагування в інтервалі 298 – 363К (рис. 2) ілюструють, що:

а) характер кривих принципово не відрізняється для всіх досліджуваних температур, особливо на початковій стадії процесу екстрагування (до 10 хвилин);

б) максимальна швидкість вищолочення сполук магнію спостерігається при 363 К; в) час повного вищолочення при 363К складає 45 хвилин; г) вище 318 К швидкість вищолочення згодом має тенденцію до зменшення, за винятком початкової ділянки.

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити припущення, що процес вищолочення на початковому етапі (особливо нижче 318 К) протікає в змішаному дифузійно-кінетичному режимі, а потім має тенденцію до переходу в переважно дифузійну область [4].

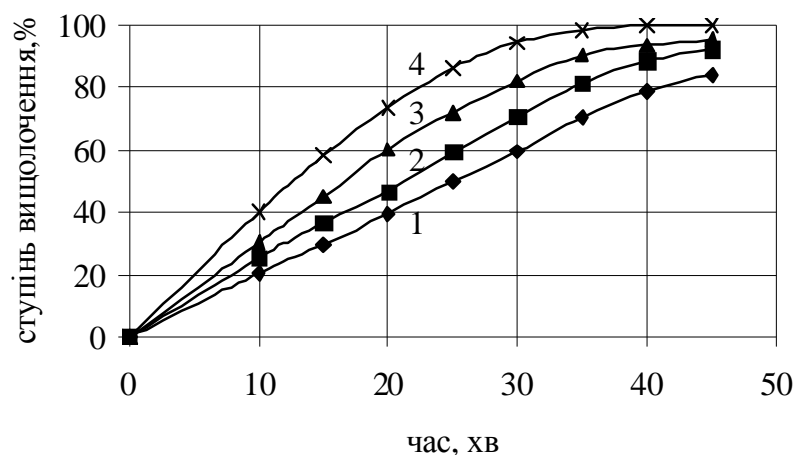


Рис. 2. Кінетичні криві вищолочення сполук магнію із зразків відпрацьованого каталізатора АНП при:  
1) 298; 2) 318; 3) 333; 4) 363 К.

Для кількісного підтвердження висунутих припущень авторами була проведена обробка кінетичних залежностей з метою оцінки уявної енергії активації процесу. В табл. 1 приведені отримані дані.

Таблиця 1

Кінетичні параметри процесу вищолочення сполук магнію

Температура	298 К	318 К	333 К	363К
Константа швидкості процесу, $k \text{ c}^{-1}$	6.5	9.5	13.2	40.1
Уявна енергія активації процесу, кДж/моль	25.1			

Відомо, що значення енергії активації є одним з кількісних ознак характеру перебігу процесу в тій або іншій області. Добуті результати підтверджують припущення про тенденцію переходу процесу в дифузійну область по мірі збільшення часу і температури вищолочення.

**Математична модель.** Для більш імовірного підтвердження перебігу процесу вищолочення сполук магнію в дифузійній області автори використовували узагальнене кінетичне рівняння виду [5]:

$$c_i = c_i^0 (1 - \exp(-a_i t)), \quad (1)$$

де  $c_i$  – концентрація речовини, що вищолочується в розчині;  $c_i^0$  – концентрація цієї речовини в каталізаторі, якій регенерують;  $a_i$  – константа, що враховує особливості дифузії екстрагенту.

Подібні моделі процесів вищолочення хоча і дещо ідеалізують його, але все ж таки з достатньою точністю дозволяють змоделювати його. Про це свідчать результати робіт [5, 6].

У зв'язку з тим, що в рівнянні (1) відношення  $c_i / c_i^0$  є величиною еквівалентною ступеню вищолочення  $\eta$ , автори використовували вищезазначену модель вищолочення для опису процесу екстрагування сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП. Для цього експериментальні дані були піддані математичному аналізу, що дало змогу визначити значимі коефіцієнти моделей (коефіцієнт кореляції  $R > 0,9$ ) (см. табл. 2).

Таблиця 2

Результати математичного аналізу кінетичних кривих вищолочення сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП

Температура, К	Константа, яка враховує особливості дифузії екстрагента, $\alpha_t$	R
298	0,0045	0,999
318	0,0122	0,998
333	0,0286	0,996
363	0,0479	0,995

Проведені розрахунки дозволили одержати теоретично-експериментальну модель переходу сполук магнію в розчин у залежності від часу вищолочення. Розрахункові криві вищолочення сполук магнію, побудовані у відповідності з рівнянням (1), співпадають з експериментальними даними (рис. 3).

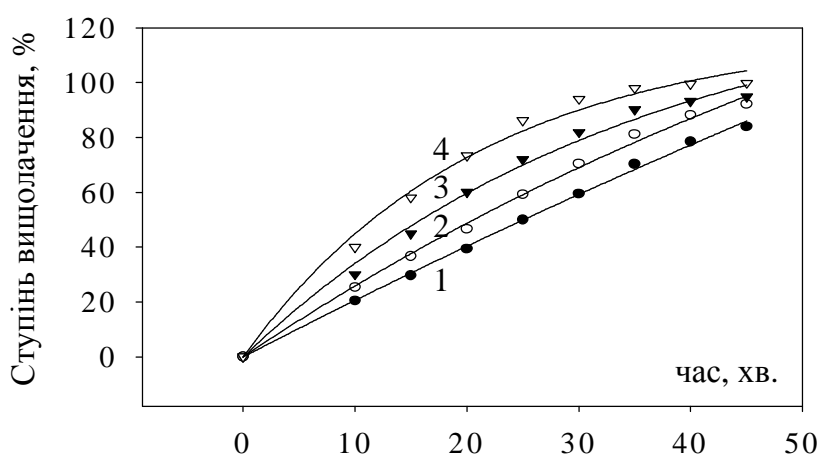


Рис. 3. Порівняння модельних кінетичних кривих з експериментальними результатами вищолочення сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП при:  
1) 298 ; 2) 318; 3) 333; 4) 363 К.

**Висновки.** На підставі теоретико-експериментальних даних можна зробити висновок про те, що процес вищолочення сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП узгоджується з припущенням про те, що цей процес дуже близький до процесів ідеального змішання. Це приводить до однозначного висновку про дифузійний характер досліджуваного процесу.

У результаті вивчення кінетики вищолочення сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП встановлено, що на початковому етапі процес дійсно протікає в змішаному дифузійно-кінетичному режимі, а потім має тенденцію до переходу в дифузійну область. Математична модель процесу вищолочення, якій лімітується зовнішньою дифузією, задовільно описує кінетику екстракції сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП.

**Список літератури:** 1. *Огородников С.К.* Формальдегид. – Л.: Химия, 1984. – 280 с. 2. *Попов Н.С., Казаков В.В., Роменский А.В., Попик И.В.* Восстановление каталитической активности отработанных катализаторов “серебро на пемзе” // Укркатализ – II: II Украинская научно-техническая конференция по катализу. Северодонецк, 2000. – Северодонецк, 2000. – С. 32 – 34. 3. *Бутенко А.М., Савенков А.С., Лисогор О.С., Кряжева М.В.* Хімічна регенерація срібного каталізатора окиснення метанолу в метаналь // Хімічна промисловість України, 2001. – № 1. – С. 41 – 45. 4. *Романков П.Г., Курочкина М.И.* Общие основы химической технологии. – Л.: Химия, 1977. – 504 с. 5. *Демидов А.И., Красовицкая О.А.* Кинетика выщелачивания соединений никеля из отработанных электродов никель-железных аккумуляторов в аммиачных растворах. // ЖПХ. – 2001. – № 74, Вып. 5. – С. 717 – 721. 6. *Буланов В.Я., Н.А., Залазинский Г.Г., Волкова П.И.* Гидрометаллургия железных порошков. – М.: Наука, 1984. – 219 с.

*Поступила в редколлегию 15.04.08*

УДК 666.946.1:666.9.015.66

**Г.М. ШАБАНОВА**, докт. техн. наук,  
**В.В. ТАРАНЕНКОВА**, канд. техн. наук, **В.В. ДЕЙНЕКА**,  
**Н.С. ЦАПКО**, аспирант, НТУ «ХП»

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НЕОРГАНІЧНИХ ДОБАВОК НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЕЦІАЛЬНОГО БАРІЄВОГО ЦЕМЕНТУ**

У статті наведені результати досліджень впливу добавок неорганічного походження на фізико-механічні властивості спеціального барійвмісного цементу. Підібрано ефективну комплексну добавку, що уповільнює термін тужавіння і сприяє зміцненню цементного каменя на ранніх термінах його тверднення.

The results of researches of inorganic additions influence on the physical and mechanical properties of special barium-containing cement are given. The effective complex addition which retards the initial set and improves the compressive strength of cement in early setting time is selected.

Конструкційні матеріали, що використовуються для захисту від радіації, неоднаково взаємодіють з жорстким електромагнітним випромінюванням, і тому мають різну стійкість проти його дії. Серед таких матеріалів треба відзначити бетони на залізородних заповнювачах, серпентинітовий та барійсерпентинітовий цемент. Ці речовини мають перевагу перед звичайним бетоном на портландцементі (який нестійкий до дії радіації при підвищених температурах), але вони не забезпечують ефективного захисту від іонізуючих випромінювань. Тому задача отримання нового в'язучого, яке здатне витримувати одночасну дію радіоактивного випромінювання та високих температур, є цілком актуальною. Таким в'язучим матеріалом є залізовміщуючий силікатний барієвоалюмінатний цемент (BASF-цемент), який має високий масовий коефіцієнт поглинання іонізуючих випромінювань, високу міцність (що робить його придатним для будування габаритних конструкцій) та високу жаростійкість. Недоліком вказаного цементу є дуже швидке тужавіння, що перешкоджає широкому застосуванню цього матеріалу у спеціальному будівництві. Тому актуальною є задача уповільнення терміну тужавіння вказаного цементу, що може бути досягнуто шляхом підбору ефективних добавок-уповільнювачів тужавіння.

Внаслідок проведених попередніх досліджень [1] була встановлена придатність чотирикомпонентної системи  $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$  для одержання барійвміщуючих в'язучих спеціального призначення та розроблено склади нових захисних цементів на основі її перерізів. На наш погляд, у системі для отримання захисних цементів найбільший інтерес викликає потрійний переріз  $BaAl_2O_4 - Ba_2Fe_2O_5 - Ba_2SiO_4$ , оскільки він містить сполуки, що характеризуються гідравлічною активністю та високими захисними властивостями. Визначено оптимальний склад цементу, на основі обраного перерізу:  $BaAl_2O_4 - 40$  мас. %;  $Ba_2Fe_2O_5 - 45$  мас. %;  $Ba_2SiO_4 - 15$  мас. %.

На Харківському дослідному цементному заводі був здійснений випуск експериментальної партії залізовміщуючого барієвоалюмінатного цементу оптимального складу. В якості вихідної сировини використовувалися вуглекислий барій технічний, пиритні недогарки, глинозем технічний марки Г-00 та Нововодолазький пісок. Помел сировинної суміші здійснювався за "вологим" способом у кульовому млині періодичної дії об'ємом 100 л. Після поме-



лу суміш висушувалася при температурі 100 – 110 °С, а потім гранулювалася. Гранули випалювалися в обертовій печі ( $d = 0.8$  м,  $h = 9$  м) при температурі 1300 – 1350 °С з витримкою в зоні спікання 1 год. Одержаний клінкер подрібнювався у кульовому млині до повного проходження крізь сито № 008. Основні властивості експериментальної партії BASF-цементу виготовленого за умов Харківського дослідного цементного заводу наведено у табл. 1.

Здійснена за методикою [2] оцінка температур та складів евтектик потрійного перерізу  $BaAl_2O_4 - Ba_2Fe_2O_5 - Ba_2SiO_4$  виявила, що усі склади перерізу придатні для отримання жаростійких в'язучих. Температура потрійної евтектики дорівнює 1651 К, склад евтектики, мол. %:  $BaAl_2O_4 - 14,7$ ;  $Ba_2Fe_2O_5 - 79,5$ ;  $Ba_2SiO_4 - 5,8$ .

З метою оцінки захисних властивостей цементу оптимального складу згідно з методикою [3] було розраховано коефіцієнт масового поглинання гама-випромінювання, який дорівнює  $255 \text{ см}^2/\text{г}$ , що майже в 2,5 рази перевищує відповідний показник для звичайного портландцементу.

Таблиця 1

Фізико – механічні властивості експериментальної партії цементу

Тип печі		Обертова
Температура випалу, °С		1300 – 1350
Ізотермічна витримка, год		1
В/Ц		0,15
Термін тужавіння, хв.	початок	9
	кінець	12
Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб:		
1		30,7
3		46,0
7		58,9
28		64,0

Таким чином, одержаний BASF-цемент за комплексом своїх експлуатаційних властивостей може використовуватися як ефективний захисний матеріал, стійкий за умов тривалої одночасної дії підвищених температур та іонізуючих випромінювань. Однак, як свідчать отримані результати, розроблений цемент характеризується надто швидким терміном тужавіння, що помітно ускладнює умови його застосування. На наш погляд, проблема уповільнення процесу тужавіння BASF-цементу може бути вирішена за рахунок використання добавок–уповільнювачів тужавіння.

Проведений аналітичний огляд літератури виявив, що одними з найбільш ефективних, розповсюджених та доступних уповільнювачів тужавіння в'язучих матеріалів є борати та фосфати лужних та лужноземельних елементів [4]. Слід зауважити, що не тільки борати лужних металів, але й сама борна кислота є одним з уповільнювачів, що найчастіше застосовуються [5]. Ця речовина може також входити до складу комплексних добавок [6]. Окрім боратів та фосфатів лужних та лужноземельних металів відомі інші доступні та розповсюджені уповільнювачі тужавіння. Проте добавки, які ефективно впливають на портландцемент (уповільнюють його тужавіння), можуть зовсім не діяти на барієві цементі. Наприклад, такий традиційний уповільнювач тужавіння, як гіпс, не впливає помітно на процеси гідратації залізовміщуючого алюмобарієвого цементу.

Беручи до уваги викладене вище, для нашого дослідження в якості добавок–уповільнювачів були обрані фосфат– та боратвміщуючі добавки.

У якості фосфатвміщуючих добавок нами використовувалися  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  та  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Результати дослідження впливу фосфату натрію на термін тужавіння BASF – цементу наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Дослідження впливу  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  на термін тужавіння BASF – цементу

Вміст $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , мас. %	Термін тужавіння год. – хв.	
	Початок	Кінець
0,011*	1 – 18	1 – 26
0,022*	2 – 06	2 – 13
0,022	1 – 40	1 – 53
0,043*	1 – 17	1 – 27
0,043	1 – 08	1 – 18
0,5*	1 – 10	1 – 24
1*	0 – 12	0 – 20

\*Примітка: добавка була введена з водою замішування.

Аналіз способу введення добавки у цементне тісто показує, що найбільш ефективно вводити добавку з водою замішування. Таким чином, найкращі показники (початок тужавіння – 2 год. 6 хв.; кінець тужавіння – 2 год. 13 хв.) були отримані при уведенні 0,022 мас. %  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  у воду замішування.

Результати дослідження впливу фосфату кальцію на термін тужавіння BASF – цементу наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Дослідження впливу  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  на термін тужавіння BASF – цементу

Вміст $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , мас. %	Термін тужавіння год. – хв.	
	Початок	Кінець
0,1*	1 – 13	1 – 29
0,5*	2 – 12	2 – 23
0,6*	1 – 51	2 – 02

\*Примітка: добавка була введена з водою замішування.

Встановлено, що найкраще діє  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  при уведенні з водою замішування у кількості 0,5 мас. % (початок тужавіння - 2 год. 12 хв.; кінець тужавіння – 2 год. 23 хв.).

Таким чином, виявлено, що добавки  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  та  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  здатні ефективно уповільнювати тужавіння BASF–цементу, але їх присутність негативно впливає на показники міцності цементу.

У якості боратвміщуючих добавок були обрані бура ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) та борна кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Результати дослідження впливу десятиводного тетраборату натрію (бури) на термін тужавіння BASF–цементу наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Дослідження впливу  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  на термін тужавіння BASF- цементу

Вміст $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , мас. %	Термін тужавіння год. – хв.	
	Початок	Кінець
0,10*	0 – 10	0 – 15
0,25*	0 – 25	0 – 35
0,25	0 – 17	0 – 22
0,30*	2 – 00	2 – 15
0,30	0 – 50	1 – 05
0,40*	1 – 41	1 – 52
0,40	0 – 35	0 – 50

\*Примітка: добавка була введена з водою замішування.

Найкращі результати (початок тужавіння – 2 год. 00. хв., кінець тужавіння – 2 год. 15 хв.) були отримані при введенні 0,3 мас. % бури у воду замішування, але бура не впливала позитивно на міцність зразків.

Нами були здійснені дослідження впливу борної кислоти, яка є відомим та розповсюдженим уповільнювачем тужавіння, на термін тужавіння BASF – цементу. Результати дослідження наведено у табл. 5.

## Дослідження впливу борної кислоти на термін тужавіння BASF – цементу

Вміст $H_3BO_3$ , мас. %	Термін тужавіння год. – хв.	
	Початок	Кінець
0,10*	0 – 06	0 – 09
0,20*	0 – 20	0 – 27
0,23*	4 – 00	5 – 35
0,25*	1 – 35	1 – 55
0,30*	1 – 20	1 – 40

\*Примітка: добавка була введена з водою замішування.

Найкращі результати (початок тужавіння - 4 год. 00 хв., кінець тужавіння – 5 год. 35 хв.) були отримані при вмісті 0,23 мас. %  $H_3BO_3$  (від маси цементу). Добавка вводилася з водою замішування.

Як свідчать отримані нами результати, усі обрані добавки (в тій чи іншій мірі) уповільнюють термін тужавіння BASF – цементу. На наш погляд, це пов'язано з тим, що фосфати та борати лужних і лужноземельних елементів є пасиваторами, що здатні утворювати на поверхні зерен цементу важкорозчинні плівки, які гальмують його гідратацію.

У якості оптимальної добавки нами була обрана борна кислота, яка істотно уповільнює тужавіння BASF–цементу. Окрім того, присутність боратів у захисних в'язучих підвищує їх стійкість проти дії нейтронного випромінювання. Тому подальші випробування здійснювалися на зразках, що містили 0,23 мас. %  $H_3BO_3$ .

Оскільки механічна міцність є одним з найважливіших показників цементу, нами були проведені дослідження впливу оптимальної добавки на міцність BASF – цементу, а саме, впливу способу введення добавки. Встановлено, що введення 0,23 мас. % оптимальної добавки з водою замішування або в клінкер цементу при його помелі призводить до незначного зниження його міцності після 28 діб тверднення (близько 4,5 %). Але на нашу думку, слід вводити добавку з водою замішування, оскільки такий спосіб краще уповільнює тужавіння та позитивно впливає на технологічні властивості цементу. Для того, щоб збільшити міцність цементного каменя на початку тверднення (і таким чином покращити експлуатаційні характеристики цементу), ми разом з добавкою вводили барит у кількості від 1 до 5 мас. %, який відігравав роль центру кристалізації. Найкращі результати були отримані під час використання комплексної добавки, яка містить 0,23 мас. %  $H_3BO_3$  та 3 мас. %

BaSO<sub>4</sub> (R<sub>ст</sub> = 76,8 МПа). Збільшення або зменшення кількості BaSO<sub>4</sub> негативно впливає на міцність цементу.

Таким чином, внаслідок проведених досліджень підібрано ефективну комплексну добавку, що уповільнює термін тужавіння BASF-цементу та підвищує його механічну міцність. Розроблений матеріал може бути основою для зведення спеціальних бетонних конструкцій, призначених для роботи за умов одночасної дії радіації та підвищених температур.

**Список літератури:** 1. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2006. – 280 с. 2. Бережной А.С., Питак Я.Н., Пономаренко А.Д., Соболев Н.П. Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – К.: УМК ВО, 1992. – 172 с. 3. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. – М.: Гос. изд. физ.-мат. лит-ры, 1961. – 604 с. 4. Рашинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1989. – 305 с. 5. Czamarska Danuta, Witkowski Piotr. Wplyw H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> na szybkość wydzielenia ciepła w procsie hydratacji cementu // Cement-Wapno-Gips. – 1991. – Vol. 44, №3. – P. 61 – 65. 6. Петровская Н.И., Федунь Б.В. Регулирование структурообразования безгипсового портландцемента с помощью борсодержащих добавок // Вестн. Львов. политехн. ин-та. – 1989. – № 231. – С.91 – 92.

Поступила в редколлегию 10.04.08

УДК 546.214:66.094.3+544.47:546.3

**В.В. БОНДАР, М.Ф. ТЮПАЛО**, докт. хім. наук,  
**І.І. ЗАХАРОВ**, докт. хім. наук,  
**В.В. ЗАМАЩІКОВ**, докт. техн. наук, Азов-Чорноморська  
сільськогосподарська академія, Зерноград, Росія.

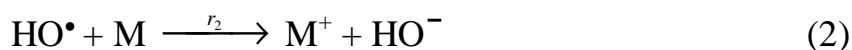
## **ПРО МЕХАНІЗМ КАТАЛІЗУ МЕТАЛАМИ ЗМІННОЇ ВАЛЕНТНОСТІ ОКИСНЕННЯ ХРОМУ (III) ОЗОНОМ**

Вивчено кінетику каталітичного окислювання хрому (III) озоном у присутності аквакомплексів іонів металів змінної валентності, зокрема марганцю, заліза, церію. Методом стаціонарних концентрацій дана оцінка можливості протікання окислювання Cr<sup>III</sup> в Cr<sup>VI</sup> за рахунок одноелектронних переходів. Висловлено припущення, що на окремих стадіях каталітичного циклу реалізується двохелектронне окислювання Cr<sup>III</sup> в Cr у комплексі  $(H_2O)_5Cr(OH)Fe(H_2O)_4-OOO^+$ .

Kinetics of catalytic oxidization of chrome (III) by ozone at presence of aquacomplexes of variable valency metals ions such as manganese, iron, cerium is studied. The method of stationary concentrations is giving the estimation of possibility of oxidation proceeds of  $\text{Cr}^{\text{III}}$  to  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  due to the one-electronic transitions. About possibility of realization on the separate stages catalytic cycle of two-electronic oxidation of  $\text{Cr}^{\text{III}}$  in  $\text{Cr}^{\text{V}}$  in complex  $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4-\text{OO}\overset{+}{\text{O}}$  is suggested.

Окиснення сполук тривалентного хрому озonom має значення для утилізації хромвмісних твердих та рідких відходів. Раніше було показано що, окиснення водних та сульфатнокислотних розчинів тривалентного хрому озonom перебігає дуже повільно [1]. Така низька реакційна здатність хрому (III) в цій реакції може бути обумовлена, головним чином, тим, що на відміну від інших металів змінної валентності аквакомплекси  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  у реакції обміну лігандів надзвичайно інертні. За даними [2, 3] бімолекулярна константа швидкості аквалігандного обміну складає близько  $6 \cdot 10^{-8}$  л/моль·с. Таким чином, якщо окиснення озonom хрому (III) перебігає за внутрішньосферним механізмом, то його швидкість повинна лімітуватися швидкістю заміщення лігандів на озон в координаційній сфері металу. В [1] було показано, що солі тривалентного хрому у кислому середовищі окиснюються озonom з великою швидкістю лише у присутності каталізаторів – солей металів змінної валентності, зокрема мангану (II).

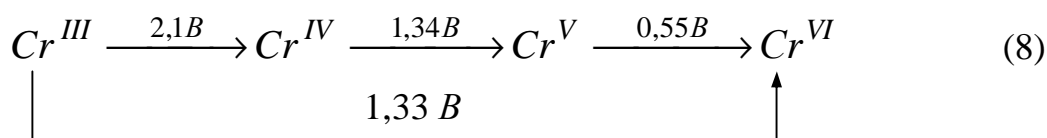
При окисненні хрому (III) різними окиснювачами, наприклад церієм (IV) [4], припускають одноелектронний механізм з утворенням проміжних валентних форм –  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  і  $\text{Cr}^{\text{V}}$ . В [1] також був прийнятий одноелектронний механізм послідовного окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  озonom, що каталізується  $\text{Mn}^{\text{II}}$ :





В цих реакціях  $\text{M}$  і  $\text{M}^+$  - відновлена і окиснена форма металів змінної валентності, відповідно.

Цей механізм включає перехід  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  за рахунок гідроксильних радикалів, що утворюються за реакцією озону з каталізатором, яка перебігає за механізмом відщеплення атому гідрогену від аквалігандів внутрішньої координаційної сфери. При цьому можливі два шляхи подальших перетворень  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  в  $\text{Cr}^{\text{V}}$  – диспропорціювання  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  (реакція 5), або його окиснення окисненою формою каталізатора (реакція 6). Реакція 5, що була прийнята в [1] як основний шлях утворення  $\text{Cr}^{\text{V}}$ , термодинамічно можлива: константа рівноваги цієї реакції, яка розрахована за значеннями окиснювально-відновних потенціалів одновалентних переходів  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  [5] (схема 8), складає  $7,2 \cdot 10^{12}$ .



Однак методом стаціонарних концентрацій легко показати, що окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  до  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  не може бути реалізовано через диспропорціювання тому, що в цьому разі повинна спостерігатися деградація каталізатора за рахунок його вичерпного переходу до вищого окисненого стану і відсутності стадій регенерації його відновленої форми.

Розглянемо інший шлях утворення  $\text{Cr}^{\text{V}}$  – за реакцією 6. Для перевірки можливості реалізації цього шляху ми детально вивчили кінетику окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в присутності  $\text{Mn}^{\text{II}}$  в сульфатній кислоті. З рис. 1, де приведені кінетичні криві зміни концентрації  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  і мангану в різних ступінях окиснення, видно, що утворення  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  перебігає з індукційним періодом, це спостерігається лише після повного витрачання  $\text{Mn}^{\text{II}}$  і починається з появою в системі  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ , тобто каталіз окиснення хрому здійснюється за рахунок одноелектронних переходів  $\text{Mn}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}$ .

В наших дослідах, результати яких наведено на рис. 1, ми контролювали зміни концентрацій  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  і  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , а також їх швидкість, тобто:

$$r = d[\text{Mn}^{\text{IV}}] / d\tau, \quad (9)$$

$$r_7 = d[\text{Cr}^{\text{VI}}] / d\tau. \quad (10)$$

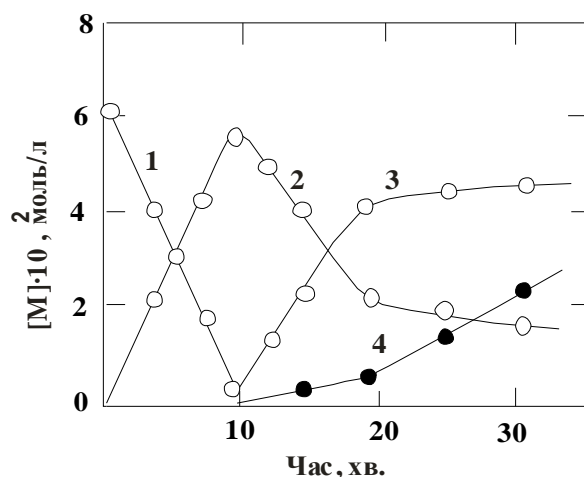


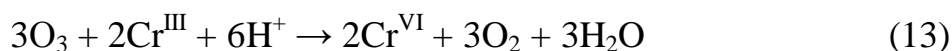
Рис. 1. Змінення концентрацій  $Mn^{II}$  – 1;  $Mn^{III}$  – 2;  $Mn^{IV}$  – 3;  $Cr^{VI}$  – 4 при озонуванні  $Cr^{III}$  у сульфатній кислоті у присутності  $Mn^{II}$ .  $T = 293K$ ;  $[Mn^{II}]_0 = 6 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $[Cr^{III}]_0 = 0,173$  моль/л;  $[O_3]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $\omega = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ .

З урахуванням стаціонарності концентрацій  $Cr^{IV}$ ,  $Cr^V$ ,  $HO^\bullet$  і співвідношень:

$$\frac{r_2}{r_3} = \frac{k_2 [Mn^{III}]}{k_3 [Cr^{III}]}, \quad (11)$$

$$\frac{r_4}{r_6} = \frac{k_4 [Mn^{III}]}{k_6 [Mn^{IV}]}, \quad (12)$$

а також із стехіометричного рівняння реакції окиснення хрому (III) озonom:



приймаємо що:

$$2r_1 = 3r_7, \quad (14)$$

а з урахуванням швидкостей окиснення каталізатора:

$$2r_1 = 3r_7 + r. \quad (15)$$

При вирішенні системи наведених рівнянь (9-15) і допущень відносно  $r$  та  $r_7$  приходимо до наступної залежності:



$$\left( \frac{r}{2r_7} + \frac{3}{2} \right) / \left( \frac{k_2[Mn^{III}]}{k_3[Cr^{III}]} + 1 \right) = \frac{k_4[Mn^{III}]}{k_6[Mn^{IV}]} + 1 \quad (16)$$

На рис. 2 приведені кінетичні криві окиснення  $Cr^{III}$  озonom у присутності  $Mn^{III}$ . Відношення  $k_4/k_6$  можна оцінити з початкового моменту стаціонарної ділянки (через 30 хв. після початку експерименту). Для цього моменту  $r/2r_7 \ll 3/2$ ; значення  $k_2/k_3$  нам невідоме, але згідно [6] у першому наближенні його можна приймати близько до 1. Оскільки для цього періоду  $[Cr^{III}] \gg [Mn^{III}]$ , то  $k_2[Mn^{III}] / k_3[Cr^{III}] \ll 1$ . Тоді  $k_4[Mn^{III}] / k_6[Mn^{IV}] \approx 0,5$ . Оскільки із даних рис. 2 для цього періоду  $[Mn^{III}] / [Mn^{IV}] = 0,35$ , то  $k_4/k_6 \approx 1,4$ .

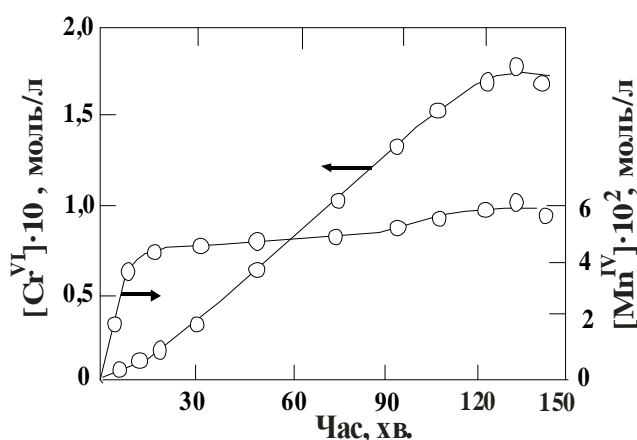


Рис. 2. Кінетичні криві змінення концентрацій  $Mn^{IV}$  та  $Cr^{VI}$  при озонуванні  $Cr^{III}$  у сульфатній кислоті у присутності  $Mn^{III}$ .

$$T = 293 \text{ K}; [Mn^{III}]_0 = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; [Cr^{III}]_0 = 0,173 \text{ моль/л}; \\ [O_3]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \omega = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Приведена на рис. 3 обробка кінетичних даних рис. 2 за рівнянням (16) з урахуванням знайденої величини  $k_4/k_6$  вказує на добру відповідність експерименту схем реакцій каталітичного окиснення  $Cr^{III}$  в  $Cr^{VI}$ , в якій одноелектронні переходи  $Cr^{IV} \rightarrow Cr^V \rightarrow Cr^{VI}$  здійснюються за реакціями з окисненою формою каталізатора. Знайдене із рис. 3 з нахилу прямої значення  $k_2/k_3 = 1,25$  узгоджується з даними про реакції гідроксильних радикалів з аквакомплексами металів змінної валентності [6].

Аналіз наведених даних приводить до важливого висновку, що окиснення  $Cr^{III}$  озonom можуть каталізувати ті метали змінної валентності, окислювально-відновні потенціали  $M^+/M$  яких перевищують потенціали переходу  $Cr^{IV}$  в  $Cr^V$ . Реальний окислювально-відновний потенціал (ОВП) пари  $Cr^V/Cr^{IV}$  в системі, що досліджується, невідомий, але можна припустити, що зі збіль-

шенням кислотності середовища, за аналогії з ОВП  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$  [7], він може збільшуватися. Тому, приведені на схемі 8 значення цього потенціалу слід рахувати як найменше.

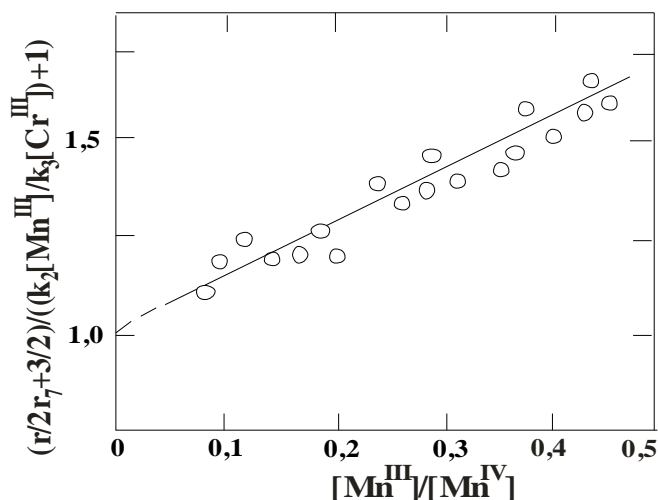
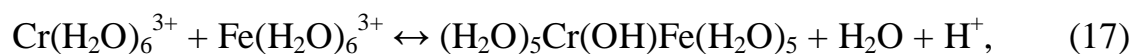


Рис. 3. Обробка даних рис. 2 за рівнянням 16.

Для перевірки цього припущення нами вивчено окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  озоном у присутності  $\text{Ce}^{\text{III}}$ . В системі  $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$  у 0,25 ÷ 10 М сульфатній кислоті ОВП зменшується з 1,44 В до 1,24 В [7]. Як свідчать дані таблиці окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  озоном у присутності  $\text{Ce}^{\text{III}}$  з помітною швидкістю перебігає лише при  $[\text{H}_2\text{SO}_4] < 4 \text{ М}$ , де ОВП  $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}} > 1,36 \text{ В}$ , що відповідає вищезгаданому висновку. На це вказують також дані про каталітичну активність інших металів –  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{III}}$ , окиснювально-відновні потенціали яких у сульфатнокислотних розчинах лежать у межах 0,1 – 1,8 В (таблиця). З вказаних металів в сульфатній кислоті окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  з великою швидкістю каталізує лише  $\text{Mn}^{\text{III}}$  – ОВП пари  $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$  приблизно на 0,4 В перевищує ОВП пари  $\text{Cr}^{\text{V}}/\text{Cr}^{\text{IV}}$ .

Звертає на себе увагу каталіз окиснення хрому ферумом (II): ОВП пари  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  складає лише 0,77 В, тому він не може окиснювати  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  до  $\text{Cr}^{\text{V}}$ . Можливість окиснення хрому у цій системі можна пояснити реалізацією на деяких етапах каталітичного циклу двоелектронних стадій, зокрема, двоелектронного окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в  $\text{Cr}^{\text{V}}$ . Пряме окиснення озоном  $\text{Cr}^{\text{III}}$  за внутрішньо-сферним механізмом хоча і можливе із термодинамічних даних (ОВП  $\text{O}_3/\text{O}_2 = 2,07 \text{ В}$ , а за схемою 8  $\text{Cr}^{\text{V}}/\text{Cr}^{\text{III}} = 1,73 \text{ В}$ ), однак мало ймовірно, внаслідок інертності аквакомплексів  $\text{Cr}^{\text{III}}$  [3].

В присутності досить лабільних аквакомплексів  $\text{Fe}^{\text{III}}$  можливо утворення подвійного комплексу:



Таблиця

Вплив металів змінної валентності на швидкість окиснення озоном  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

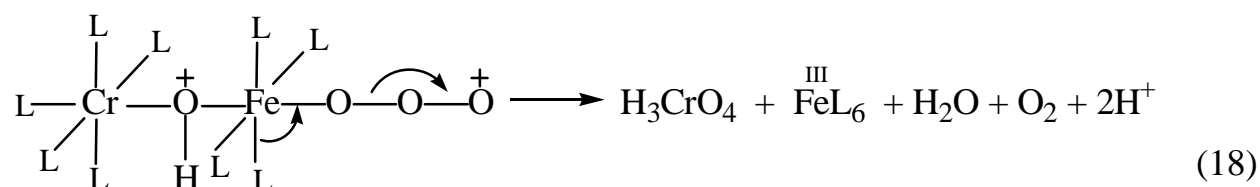
$T = 298 \text{ K}$ ;  $[\text{M}_0] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ г-іон/л}$ ;  $[\text{Cr}^{\text{VI}}]_0 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ г-іон/л}$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ;

питома витрата озono-оксигенової суміші  $\omega = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ л/с}$  на 1 л розчину.

$\text{M}^+/\text{M}$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ , моль/л	ОВП $\text{M}^+/\text{M}$ , В [7]	$\frac{d[\text{Cr}^{\text{VI}}]}{dt} \cdot 10^7$ , моль/л·с
$\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$	0,25	2,07	0,01
	10,0	-	0,01
	0,25	1,44	4,2
	1,0	1,44	3,8
	2,0	1,43	3,1
	4,0	1,36	0,1
	6,0	1,28	0,1
$\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$	6,0	1,73*	230
	8,0	1,76*	270
	11,5	1,78*	290
$\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{III}}$	1,0	0,15	0,01
	4,0	0,18	0,01
$\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$	10,0	0,58**	0,01
	pH 3	0,77	180
	pH 2	0,77	28,4
	pH 1	0,77	6,2

\*Розраховані за [8], \*\* Розраховано екстраполяцією даних [7]

в якому при заміщенні води в координаційній сфері феруму на озон, що обговорювалося в [9], може здійснюватися двоелектронне окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  до  $\text{Cr}^{\text{V}}$ :



( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ )

Неемпіричним методом молекулярних орбіталей функціонала густини DFT/B3LYP з використанням базису LANL2DZ [10, 11] нами проведені квантово-хімічні розрахунки геометричних та енергетичних параметрів сполуки п'ятивалентного хрому у вигляді  $(\text{HO})_3\text{CrO}$ . Розрахунки показали, що така структура є досить стабільною. Це свідчить про можливість її утворення як проміжного інтермедіату в досліджуємі системі.

Таким чином, розглянутий механізм каталітичного окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  до  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , що перебігає за рахунок одноелектронних переходів (схема 8), в цілому узгоджується з отриманими нами і опублікованими раніше [1] кінетичними даними. Показано, що за цим механізмом окиснення хрому (III) перебігає в тому разі, якщо одноелектронний окиснювально-відновний потенціал пари  $\text{M}^+/\text{M}$  каталізатора перевищує 1,34 В. Висловлено припущення, що на окремих стадіях каталітичного циклу реалізується двоелектронне окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в  $\text{Cr}^{\text{V}}$  в комплексі  $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4-\text{OOO}^+$ , як це показано на схемі 18.

**Список літератури:** 1. Тюпало Н.Ф., Якоби В.А., Бернашевский Н.В., Верховец Г.Н. О механизме каталитического окисления соединений трехвалентного хрома озоном // Укр. хим. журн. – 1977. – Т. 42. – № 6. – С. 628 – 632. 2. Терни Т. Механизмы реакций окисления – восстановления. М.: Мир, 1968. – 238 с. 3. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. – М.: Мир, 1975. – 272 с. 4. Tong J.V., King E.L. The Kinetics and Mechanism of the reaction of Cerium (IV) and Chromium (III) // J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – 82. – № 15. – P. 3805 – 3809. 5. Якоби В.А., Галстян Г.А., Козорез Л.А., Тюпало Н.Ф. Исследование процесса утилизации хромовой кислоты и ее солей // В кн.: Автоматизация и усовершенствование технологии химических производств. – Донецк. «Донбасс, 1972. – С. 116 – 122. 6. Бердников В.М. О механизме взаимодействия радикала  $\text{OH}$  с ионами переменной валентности // Журн. физ. хим. – 1973. – Т. 47. – № 11. – С. 2753 – 2761. 7. Захаров В.А., Сончина О.А., Бектурова Г.Б. Реальные потенциалы окислительно-восстановительных систем // Журн. аналит. хим. – 1976. – Т. 31. – № 11. – С. 2212 – 2221. 8. Geoffey D. Some aspects of the Chemistry of Manganese (III) in aqueous solution // Coordin. Chem. Rev. – 1969. – № 4. – P. 199 – 224. 9. Захаров И.И., Колбасина О.И., Семенюк Т.Н. и др. Неэмпирические расчеты взаимодействия аквакомплекса  $\text{Fe}^{2+}$  с молекулярным озоном // Журнал структурной химии. – 1994. – Т. 35. – № 2. – С. 32 – 39. 10. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. – 1988. – A. 38. – P. 3098 – 3100. 11. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a function of the electron density // Phys. Rev. – 1988. – B. 37. – P. 785 – 789.

Поступила в редакцію: 14.04.08

*Г.Н. ШАБАНОВА*, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»,  
*С.А. КИСЕЛЕВА*, УкрГАЖТ,  
*Д.Ю. ШВАНЬК*, магистр, НТУ «ХПИ»

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

У статті наведено результати досліджень термодинамічних характеристик гідросилікатів кальцію. Створено базу термодинамічних характеристик, необхідних для дослідження багатокомпонентних систем, до складу яких входять гідросилікати кальцію.

The results of researches of thermodynamically stable gidrosilicates Ca are given. The base of the thermodynamic data which are necessary for research of the multicomponent systems with calcium gidrosilicates in their composition is created.

Изучение процессов, протекающих в сырьевых смесях при изменении температуры, позволяет судить о принципиальной возможности и преимущественной вероятности протекания реакций образования гидросиликатов кальция, кроме этого, дают возможность обосновать основные технологические процессы при производстве вяжущих материалов автоклавного твердения. В связи с этим в данной работе произведен расчет исходных термодинамических величин с использованием известных методик. Стандартные теплоты образования  $\Delta H_{298}^{\circ}$  гидросиликатов кальция определялись с привлечением методов, изложенных в работах [1 – 4]. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Уравнения зависимости теплоемкости от температуры  $c_p = f(T)$  рассматриваемых веществ были определены с привлечением метода Н.А. Ландия [5].

В основе этого метода лежит связь между теплоемкостями твердых веществ и энтропиями. В соответствии с указанным методом были определены уравнения зависимости теплоемкости от температуры  $c_p = f(T)$  рассматриваемых веществ.

Для гидросиликатов кальция уравнения зависимости теплоемкости от температуры  $c_p = f(T)$  имеют вид:

$$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,77\text{H}_2\text{O} \quad C_p = 171,96 + 0,09386T - 3100600T^{-2} \quad (298-498\text{K});$$

$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$C_p=341,65+0,18897T-6146730T^{-2}$	(298-498K);
$4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$C_p=368,51+0,01655T-5648120T^{-2}$	(298-498K);
$6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	$C_p=554,13+0,26188T-7688650T^{-2}$	(298-498K);
$5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$C_p=601,48+0,31299T-8723580T^{-2}$	(298-498K);
$5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	$C_p=463,41+0,79233T$	(298-498K);
$5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$	$C_p=553,92+0,71230T$	(298-498K);
$\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$C_p=187,75+0,07835T-4336650T^{-2}$	(298-498K);
$2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$C_p=332,98+0,15210T-7353450T^{-2}$	(298-498K).

Таблица 1

Термодинамические константы гидросиликатов кальция

Соединение	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	Источ- ник	$-\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	Источ- ник	$\Delta S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль	Источ- ник
$2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 1,77\text{H}_2\text{O}$	2615,41	1	2430,39	1	160,74	1
$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4682,04	1	4304,76	1	312,28	1
$4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	5872,54	1	5487,43	1	330,49	1
$6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	9722,40	1	9147,67	1	507,76	1
$5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9631,57	1	8961,81	1	513,41	1
$5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	10390,49	1	10771,42	1	611,78	1
$5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$	11876,52	3	10771,42	3	808,53	3
$\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3037,36	3	2769,88	3	171,21	3
$2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	4767,02	6	4389,44	6	271,67	6

Результаты расчетов констант уравнений теплоемкости для гидросиликатов кальция приведены в табл. 2.

Изучение процессов, протекающих в сырьевых смесях при изменении температуры, позволяет судить о направлении протекания реакций и предпочтительности образования тех или иных фаз.

С привлечением термодинамического метода анализа проведены исследования реакций образования гидросиликатов кальция в системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  путем расчета изменения свободной энергии Гиббса от температуры  $\Delta G = f(T)$  в соответствии с формулами, приведенными в работе [4]:

$$\Delta G(T) = \Delta H^\circ - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - 1/2 \cdot \Delta b \cdot T^2 - 1/2 \cdot \Delta c \cdot T^{-1} + y \cdot T \quad (1)$$

где:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{298} - \Delta a \cdot 298 - 1/2 \cdot \Delta b \cdot 298^2 - 1/2 \cdot \Delta c \cdot (298)^{-1}, \quad (2)$$

а у определяется из формулы:

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ - \Delta a \cdot 298 \cdot \ln 298 - 1/2 \cdot \Delta b \cdot 298^2 - 1/2 \cdot \Delta c \cdot (298)^{-1} + y \cdot 298 \quad (3)$$

Таблица 2

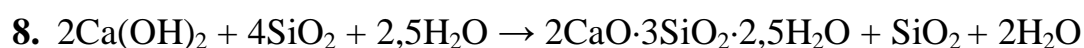
Константы уравнений теплоемкости гидросиликатов кальция

Соединение	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$ , Дж/моль·К			Источ- ник	Интервал температур, К	Источ- ник
	a	b · 10 <sup>3</sup>	-c · 10 <sup>-5</sup>			
2CaO·SiO <sub>2</sub> ·1,77H <sub>2</sub> O	171,96	93,86	31,01	1	298-498	1
3CaO·2SiO <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	341,65	188,97	61,47	1	298-498	1
4CaO·3SiO <sub>2</sub> ·1,5H <sub>2</sub> O	368,51	16,55	56,48	1	298-498	1
6CaO·6SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	554,13	261,88	76,89	1	298-498	1
5CaO·6SiO <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	601,48	312,99	87,24	1	298-498	1
5CaO·6SiO <sub>2</sub> ·5,5H <sub>2</sub> O	463,41	792,33	-	1	298-498	1
5CaO·6SiO <sub>2</sub> ·10,5H <sub>2</sub> O	553,92	712,30	-	3	298-498	3
CaO·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	187,75	78,35	43,37	3	298-498	3
2CaO·3SiO <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O	332,98	152,10	73,54	6	298-498	6

Исходные данные для расчета энергии Гиббса следующих реакций образования гидросиликатов кальция приведены в табл. 1 и табл. 2.

Были рассчитаны коэффициенты уравнений зависимости изменения свободной энергии Гиббса, от температуры для следующих реакций:

1.  $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{SiO}_2 + 1,77\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,77\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
2.  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
3.  $4\text{Ca}(\text{OH})_2 + 4\text{SiO}_2 + 1,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
4.  $6\text{Ca}(\text{OH})_2 + 7\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
5.  $5\text{Ca}(\text{OH})_2 + 7\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
6.  $5\text{Ca}(\text{OH})_2 + 7\text{SiO}_2 + 5,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$



Уравнения зависимости энергии Гиббса от температуры для указанных реакций имеют вид:

для реакции:



$$\Delta G(T) = 77681,81 + 9,4 \cdot T \cdot \ln T - 0,051 \cdot T^2 - 4506,71 \cdot T^{-1} - 126609,64 \cdot T$$

для реакции:



$$\Delta G(T) = -125718,89 - 8,76 \cdot T \cdot \ln T - 0,085 \cdot T^2 - 5125,84 \cdot T^{-1} + 396,39 \cdot T$$

для реакции:



$$\Delta G(T) = 154136,78 + 15,98 \cdot T \cdot \ln T - 0,0032 \cdot T^2 - 11888,42 \cdot T^{-1} - 530,88 \cdot T$$

для реакции:



$$\Delta G(T) = 511033,28 + 55,54 \cdot T \cdot \ln T - 0,104 \cdot T^2 - 6575000 \cdot T^{-1} - 2042,72 \cdot T$$

для реакции:



$$\Delta G(T) = -137114,78 + 24,95 \cdot T \cdot \ln T - 0,0452 \cdot T^2 - 1918500 \cdot T^{-1} + 48,13 \cdot T$$

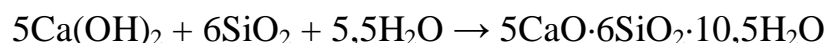
для реакции:





$$\Delta G(T) = -387579,40 + 231,67 \cdot T \cdot \ln T - 0,332 \cdot T^2 - 9166500 \cdot T^{-1} - 460,82 \cdot T$$

для реакции:



$$\Delta G(T) = -348931,58 + 307,16 \cdot T \cdot \ln T - 0,114 \cdot T^2 - 6371250 \cdot T^{-1} - 784,042 \cdot T$$

для реакции:



$$\Delta G(T) = 158078,09 + 127,47 \cdot T \cdot \ln T - 0,0015 \cdot T^2 - 1832000 \cdot T^{-1} - 743,12 \cdot T$$

для реакции:



$$\Delta G(T) = -1909670,05 - 129,38 \cdot T \cdot \ln T - 0,045 \cdot T^2 + 1407500 \cdot T^{-1} + 6001,12 \cdot T$$

Результаты расчетов энергии Гиббса для гидросиликатов кальция представлены в табл. 3. и на рисунке.

Таблица 3

Результаты расчетов энергии Гиббса для гидросиликатов кальция

Соединение	Кристаллохимическая формула	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta G_{498}^{\circ}$ , кДж/моль
Гиллебрандит	$\text{Ca}_{12}[\text{Si}_6\text{O}_{17}] (\text{O H})_4 \cdot 12\text{Ca}(\text{OH})_2$	-37,85	-32,51
Афвилит	$\text{Ca}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}[\text{SiO}_3 (\text{O H})]_2$	-30,01	23,50
Фошагит	$\text{Ca}_8[\text{Si}_6\text{O}_{17}] (\text{O H})_6$	22,73	-61,65
Ксонотлит	$\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}] (\text{O H})_2$	-34,71	-373,46
Риверсайдит	$2\{\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}] (\text{O H})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$	-90,87	-51,04
Тоберморит	$\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}] (\text{O H})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-191,83	-1,29
Пломбиерит	$\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}] (\text{O H})_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-92,61	169,54
Гиролит	$\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}] (\text{O H})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-340,26	670,40
Окениит	$3\{\text{Ca}_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}] 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$	146,76	178,20

Таким образом, в результате проведенного термодинамического анализа установлено, что из рассматриваемых нами гидросиликатов кальция наиболее предпочтительнее и термодинамически вероятно образование ксонотли-

та, фошагита, гиллебрандита, тоберморита. Во всем интервале температур наиболее устойчив – гиллебрандит.

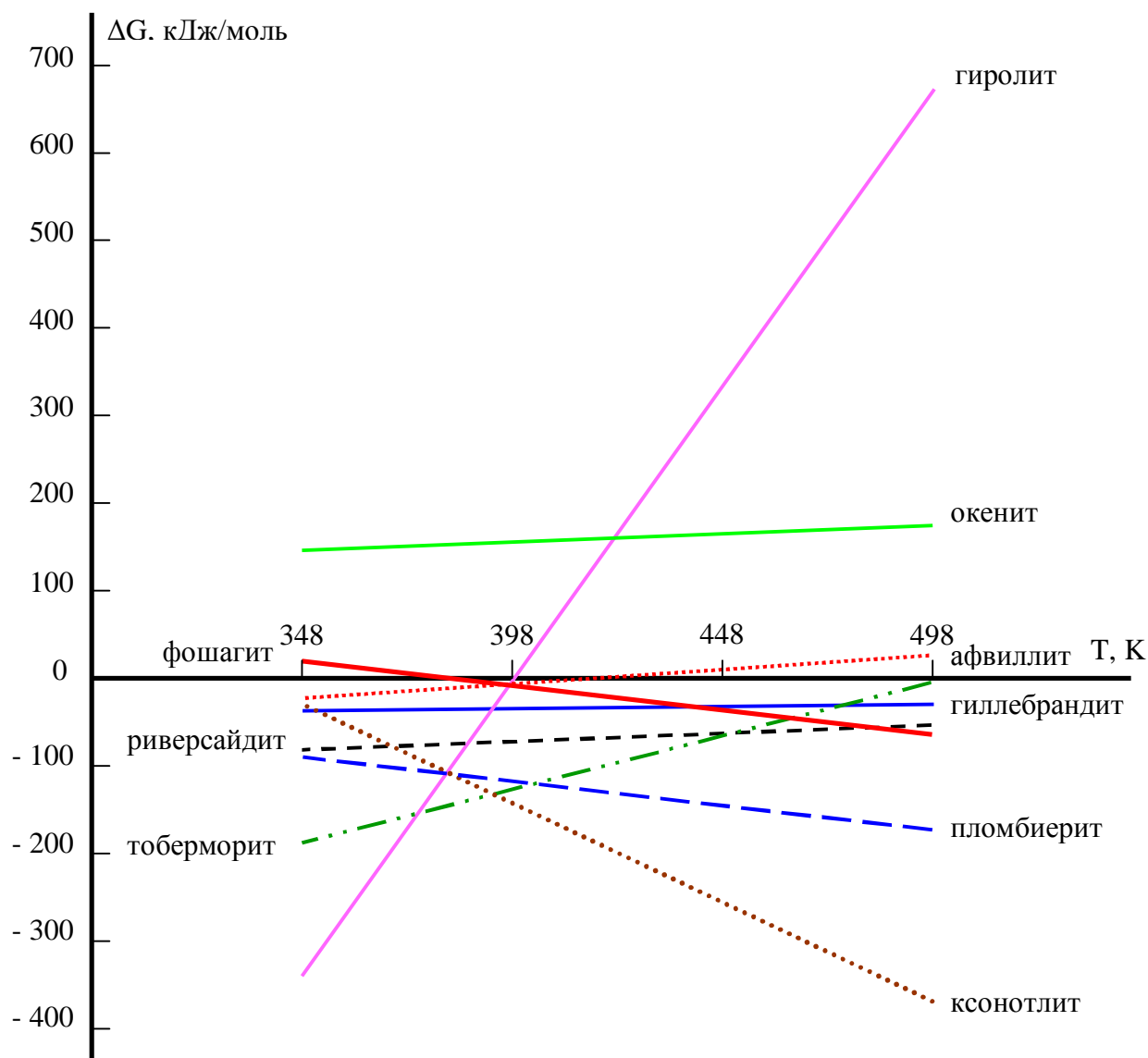


Рисунок – Графическая зависимость  $\Delta G(T)$  для гидросиликатов кальция

**Список литературы:** 1. Мамедов Х.С., Белов Н.В. // Зап. Всесоюзн. минер. общ.: Сб. научн. трудов. – Москва, 1956. – Ч.85, т. 1. – С. 13 – 19. 2. Бернал Дж. // III Международный конгресс по химии цемента. – М.: Гостройиздат, 1958. – С. 137 – 150. 3. Норре R., Z. // Anorg. allg. chem. – 1958. – V. 1 – 6. – P. 104 – 116. 4. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов – Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1962. – 268 с. 5. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Издательство АНГрузССР, 1962. – 223 с. 6. Термодинамические константы веществ // Под ред. акад. Глушко В.П. – М.: Изд. АН СССР, 1979. – Вып. 9. – 574 с.

Поступила в редколлегию 4.04.08

*Г.Н. ШАБАНОВА*, докт. техн. наук, *Н.С. ЦАПКО*, *В.В. ДЕЙНЕКА*,  
*А.Н. КОРОГОДСКАЯ*, канд. техн. наук,  
*И.В. ГУРЕНКО*, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$

У статті наведені результати досліджень термодинамічно стійких потрійних сполук системи  $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$ . Створено базу термодинамічних даних: ентальпій, ентропій та коефіцієнтів рівняння теплоємності, необхідних для дослідження багатокомпонентних систем, до складу яких входять потрійні сполуки системи  $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$ .

The results of researches of thermodynamically stable ternary compounds of  $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$  system are given. The base of the thermodynamic data (enthalpies, entropies and equation factors of the thermal capacity) which are necessary for research of the multicomponent systems with ternary compounds of  $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$  system in their composition is created.

Изучение твердофазных процессов, протекающих в сырьевых смесях при изменении температуры, позволяет судить о принципиальной возможности и преимущественной вероятности протекания реакций, кроме этого, дают возможность обосновать основные технологические параметры целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами. Для целенаправленного синтеза барийсодержащих вяжущих материалов нового класса с заданными свойствами, оценки твердофазных реакций, протекающих в оксидных системах, включающих оксид бария, в частности в четырехкомпонентной системе  $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$ , целесообразно проведение термодинамического анализа.

Однако, выполнение необходимых расчетов возможно только при наличии необходимых исходных данных, а именно:  $\Delta H_{298}^0$  – изменение энтальпии образования соединения при 298 К;  $S_{298}^0$  – энтропия вещества при 298 К;  $\Delta G_{298}^0$  – изменение энергии Гиббса образования соединения при 298 К, а также уравнения зависимости теплоемкости во всем температурном интервале. В связи с тем, что в справочной литературе отсутствуют термодинамические данные для многих барийсодержащих соединений, были рассчитаны исходные термодинамические константы для ферросиликатов и алюмосиликатов бария.

Расчет исходных термодинамических величин был произведен с использованием известных методик. Стандартные теплоты образования  $\Delta H^0_{298}$  определялись с привлечением методов, изложенных в работах [1, 2]. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Проведены расчеты стандартных энтропий по полуэмпирической формуле Истмена и Яцимирского. На возможность использования таких методик для данного типа соединений указывает Бережной А.С. в своей работе [3]. Так же, были проведены дополнительные расчеты стандартных энтропий по формулам Вуда Б. и Фрейзера Дж. [4], согласно которым энтропию соединения можно оценить по совокупности значений энтропий оксидов, составляющих данное соединение, с учетом эмпирической поправки на разницу в объемах. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Термодинамические константы тройных соединений системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>

Соединение	$-\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	Источник	$-\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль	Источник	$S^0_{298}$ , Дж/моль К	Источник
BaO	558,15	5	528,44	5	70,29	5
$\alpha$ -BaCO <sub>3</sub>	1218,80	5	1138,89	187	112,13	5
CO <sub>2</sub>	393,51	5	394,38	5	213,94	5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	821,36	5	739,61	5	89,96	5
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1637,20	5	1541,39	5	52,51	5
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1675,61	5	1582,33	5	50,92	5
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	910,44	5	856,05	5	-	
$\beta$ -SiO <sub>2</sub>	911,07	5	856,67	5	42,09	5
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	4273,58	6	-		200,72	6
Ba <sub>3</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>16</sub>	8875,9	6	-		441,88	6
BaAl <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub>	3278,37	6	-		164,105	6
Ba <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	7033,14	7	-		525,55	7
Ba <sub>3</sub> Fe <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>16</sub>	6261,19	7	-		557,14	7

В основе метода Ландия Н.А. [8] лежит связь между теплоемкостями твердых веществ и энтропиями. В соответствии с указанным методом были определены уравнения зависимости теплоемкости от температуры  $C_p = f(T)$  рассматриваемых веществ. Расчет теплоемкостей был выполнен как для сложных кислородных соединений, состоящих из твердых оксидов, не имеющих полиморфных превращений. Результаты расчетов констант уравнений теплоемкости барийсодержащих соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы уравнений теплоемкости соединений системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>

Соединение	C <sub>p</sub> = a + b * T + c * T <sup>-2</sup> , Дж/моль · К			Источник	Интервал температур, К	Источник
	a	b · 10 <sup>3</sup>	- c · 10 <sup>-5</sup>			
BaO	53,30	4,35	8,3	5	298-1270	5
α-BaCO <sub>3</sub>	86,96	48,99	11,97	5	До 1079	5
В-BaCO <sub>3</sub>	154,91	-	-	5	1079-1241	5
γ-BaCO <sub>3</sub>	163,29	-	-	5	выше 1241	5
CO <sub>2</sub>	44,14	9,04	8,54	5	298-2500	5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98,28	77,82	14,85	5	298-950	5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150,62		-	5	950-1050	5
	132,63			5	1050-1750	5
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,49	46,44	-	5	-	
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	114,77	12,08	35,44	5	298-1800	5
α-SiO <sub>2</sub>	60,29	8,17	-	5	848-2000	5
β-SiO <sub>2</sub>	46,94	34,31	11,30	5	298-848	5
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	260,75	61,4	-	6	298-1863	6
	979,22	-304,6	-	6	1863-2013	6
Ba <sub>3</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>16</sub>	576,43	171,5	131,92	6	298-1823	6
BaAl <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub>	264,97	19,37	188,53	6	298-1823	6
Ba <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	131,57	28,008	25,325	7	298-100916	7
Ba <sub>3</sub> Fe <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>16</sub>	142,25	29,712	27,855	7	298-1027,98	7

Все термодинамические константы, полученные в настоящей работе расчетным путем, принимаются нами в первом приближении, в связи с отсутствием в справочной литературе таковых. Для получения более точных значений термодинамических констант необходимы соответствующие калориметрические измерения.

В литературе нами не обнаружены исходные термодинамические константы для тройных алюмосиликатов бария BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ba<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>16</sub> и BaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>.

Уравнение зависимости теплоемкости от температуры C<sub>p</sub> = f (T) рассматриваемых веществ были определены с помощью метода Ландия Н.А. [8]. Результаты расчетов представлены в табл. 1 и 2.

Уравнения зависимости теплоемкости от температуры C<sub>p</sub> = f (T) имеют вид [6]:

для BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: C<sub>p</sub> = 260,75 + 0,0614 T

с учетом полиморфизма C<sub>p</sub> = 979,22 + 0,3046 T

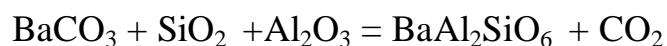
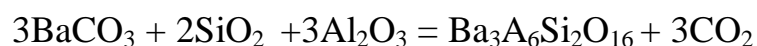
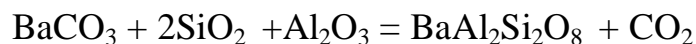
$$\begin{aligned} \text{для Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}: & \quad C_p = 576,43 + 0,1715 T - 13192152 T^{-2} \\ \text{для BaAl}_2\text{SiO}_6: & \quad C_p = 264,97 + 0,01935 T - 18853104 T^{-2} \end{aligned}$$

Графическая интерпретация зависимости теплоемкости от температуры для тройных соединений представлена на рис. 1.

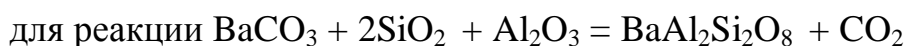
Как видно из приведенных данных, наибольший изгиб кривых для алюмосиликатов бария наблюдается в интервале температур 473-873 К. При температурах выше 873 К зависимости  $C_p = f(T)$  имеют практически линейный характер. Для цельзиана  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  кривая зависимости теплоемкости имеет скачок при температуре полиморфного перехода 1863 К.

Выполнены термодинамические расчеты твердофазных реакций изменения свободной энергии Гиббса от температуры. Расчет проводился по методикам, приведенным в работе [5].

Рассчитаны коэффициенты уравнений зависимости изменения свободной энергии Гиббса в интервале температур для следующих реакций:



Расчеты проведены с учетом полиморфного превращения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре, близкой 1500 К и перехода  $\text{SiO}_2$  в различные модификации при 573, 870 и 1470 К. Также учитывались полиморфные превращения  $\text{BaCO}_3$  при 1079 и 1241 К. При расчете  $\Delta G$  образования тройного соединения  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  учтен его полиморфный переход при 1863 К:



в интервале температур 298 – 573 К:

$$\Delta G = 7368,759 + 363,9368T - 1300500T^{-1} + 0,046759T^2 - 55,56001T \ln T$$

в интервале температур 573 – 870 К:

$$\Delta G = 4171,338 + 168,1703T - 171500T^{-1} + 0,020615T^2 - 28,86T \ln T$$

в интервале температур 870 – 1079 К:

$$\Delta G = -6687,583 + 169,5534T - 171500T^{-1} + 0,23545T^2 - 35,7T \ln T$$

в интервале температур 1079 – 1241 К:

$$\Delta G = -1211413 - 376,7074T + 427000T^{-1} - 0,00095T^2 + 32,71T \ln T$$

в интервале температур 1241 – 1470 К:

$$\Delta G = -1208933 - 432,4272T + 427000T^{-1} - 0,00095T^2 + 41,02999T \ln T$$

в интервале температур 1470 – 1500 К:

$$\Delta G = -1214461 - 473,5247T + 427000T^{-1} - 0,00346T^2 + 47,38999T \ln T$$

в интервале температур 1500 – 1863 К:

$$\Delta G = -1151893 - 793,181T - 1345000T^{-1} - 0,02064T^2 + 93,66999T \ln T$$

в интервале температур 1863 – 2000 К:

$$\Delta G = -1349746 + 3909,412T - 1345000T^{-1} + 0,16236T^2 - 624,8T \ln T$$

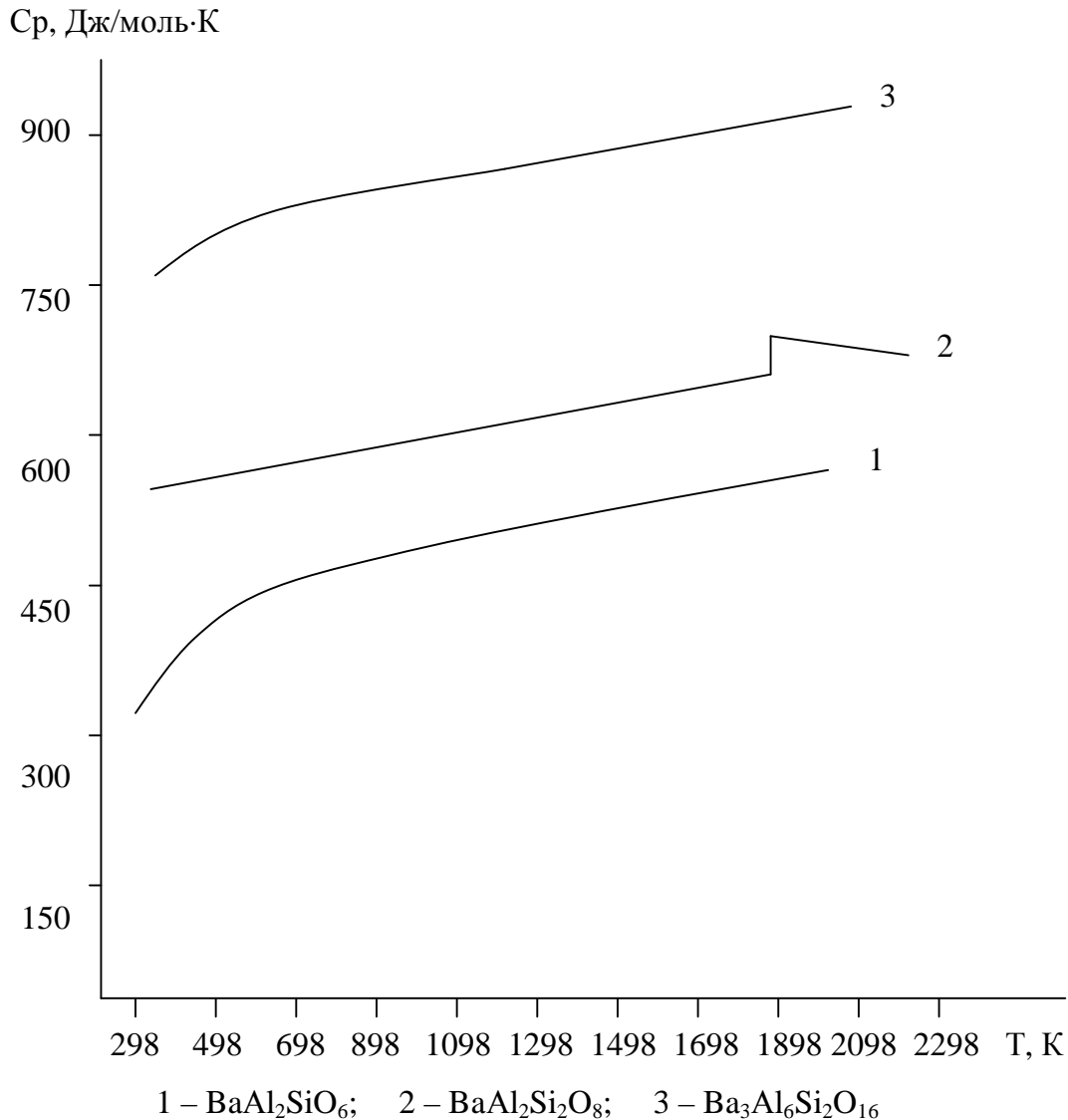


Рис. 1. Графическая зависимость теплоемкости алюмосиликатов бария от температуры

для реакции  $3\text{BaCO}_3 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 = \text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} + 3\text{CO}_2$

в интервале температур 298 – 573 К:

$$\Delta G = 263113,2 + 1377,182T + 4952500T^{-1} + 0,078135T^2 - 148,62 T \ln T$$

в интервале температур 573 – 870 К:

$$\Delta G = 259915,8 + 1143,007T + 6081500T^{-1} + 0,051955T^2 - 121,92 T \ln T$$

в интервале температур 870 – 1079 К:

$$\Delta G = 249056,9 + 1184,39T - 6081500T^{-1} + 0,054885T^2 - 128,36 T \ln T$$

в интервале температур 1079 – 1241 К:

$$\Delta G = -3365118 - 454,3925T + 7877000T^{-1} - 0,0186T^2 + 75,67001 T \ln T$$

в интервале температур 1241 – 1470 К:

$$\Delta G = -3357680 - 621,5519T + 7877000T^{-1} - 0,0186T^2 + 100,63 T \ln T$$

в интервале температур 1470 – 1500 К:

$$\Delta G = -3363208 - 662,6494T + 7877000T^{-1} - 0,02111T^2 + 106,99 T \ln T$$

в интервале температур 1500 – 1700 К:

$$\Delta G = -3175503 - 1635,388T + 2561000T^{-1} - 0,07265T^2 + 245,83 T \ln T$$

для реакции  $\text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = \text{BaAl}_2\text{SiO}_6 + \text{CO}_2$

в интервале температур 298 – 573 К:

$$\Delta G = 557,488 + 774,9161T + 8690500T^{-1} + 0,05067T^2 - 106,72 T \ln T$$

в интервале температур 573 – 870 К:

$$\Delta G = -1041,227 + 667,8282T + 9255000T^{-1} + 0,03758T^2 - 93,37 T \ln T$$

в интервале температур 870 – 1079 К:

$$\Delta G = -6470,665 + 678,5197T + 9255000T^{-1} + 0,039045T^2 - 96,59 T \ln T$$

в интервале температур 1079 – 1241 К:

$$\Delta G = -1211196 + 132,259T + 9853500T^{-1} + 0,01455T^2 - 28,58 T \ln T$$

в интервале температур 1241–1470 К:

$$\Delta G = -1208716 + 76,53921T + 9853500T^{-1} + 0,01455T^2 - 20,26001 T \ln T$$

в интервале температур 1470 – 1500 К:

$$\Delta G = -1211480 + 55,99043T + 9853500T^{-1} + 0,013295T^2 - 17,0800 T \ln T$$

в интервале температур 1500 – 1700 К:

$$\Delta G = -1148912 - 265,2558T + 8081500T^{-1} - 0,003885T^2 + 29,1999 T \ln T$$

Графическая зависимость энергии Гиббса от температуры для тройных соединений приведена на рис. 2.

Анализ полученных данных показывает, что все тройные соединения алюмосиликатов бария начинают образовываться в интервале температур 900 – 1100 К. Термодинамически наиболее устойчивым является соединение  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{16}$ . Проведенные расчеты подтверждают существование в системе  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  всех тройных алюмосиликатов бария [9].

В системе  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  было сделано предположение о существовании тройных соединений по аналогии подобных систем:  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ;  $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ;  $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ;  $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  [10]. Однако, проведенные экспериментальные исследования позволили остановить свой выбор только на двух системах  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ;  $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 -$



$\text{SiO}_2$ , так как синтез тройных соединений, аналогичных по химическому составу тройным соединениям в системах  $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ;  $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , не дал положительных результатов.

В соответствии с вышеизложенным, необходимо было более подробно остановиться на установлении возможности наличия и образования ферросиликатов бария в системе  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

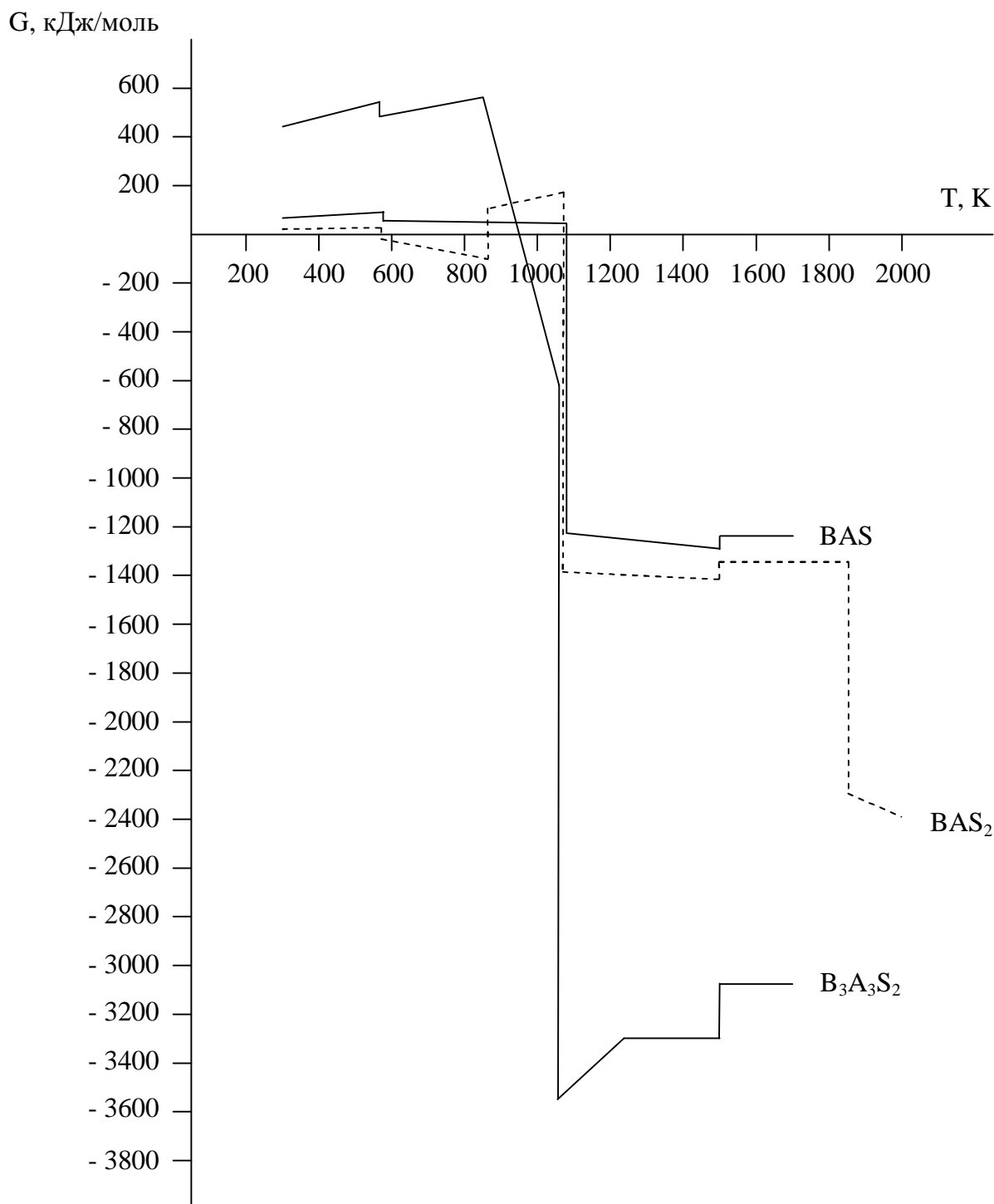


Рис. 2. Графическая зависимость  $\Delta G$  (Т) для алюмосиликатов бария системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Были проведены теоретические исследования по факту существования тройных соединений [7], рассчитаны исходные термодинамические константы этих соединений. Термодинамические константы тройных ферросиликатов бария представлены табл. 1 и 2.

Уравнения зависимости теплоемкости от температуры  $C_p = f(T)$  [11] имеют вид:

$$\text{для Ba}_4\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{15} \quad C_p = 131,57 + 0,028008 \cdot T - 2532539,6 \cdot T^{-2}$$

$$\text{для Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} \quad C_p = 142,25 + 0,0297125 \cdot T - 2785568,8 \cdot T^{-2}$$

Проведен расчет изменения свободной энергии Гиббса от температуры для соединений  $\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{15}$  и  $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  по методике, изложенной в работе [5], который производился в интервале температур 298 – 1750 К с учетом полиморфных превращений  $\text{BaCO}_3$  – при температуре 1079 и 1241 К,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – при 950 и 1050 К, а  $\text{SiO}_2$  – при 848 К. Результаты расчетов энергии Гиббса представлены в табл. 3.

В результате термодинамического анализа получены уравнения зависимости свободной энергии Гиббса от температуры, их графическая интерпретация представлена на рис. 3.

Таблица 3

Зависимость энергии Гиббса от температуры для тройных соединений системы  $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Температура, К	Энергия Гиббса, кДж/моль.	
	$\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{15}$	$\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$
300	532,58	217,41
848	177,67	99,72
848	186,47	104,16
950	126,64	64,82
950	134,65	96,45
1050	78,24	64,66
1050	76,92	51,37
1079	60,69	41,75
1079	- 7,17	- 9,15
1241	- 97,56	- 61,85
1241	- 108,22	- 69,84
1750	- 371,05	- 212,16

Для реакции получения силикоферритов бария изменение энергии Гиббса от температуры с учетом полиморфизма имеет вид:

для реакции  $4 \text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{SiO}_2 = \text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{15} + 4 \text{CO}_2$

в интервале температур 298 – 848 К

$$\Delta G(T) = 707321,4 - 93,41 \cdot T \cdot \ln T + 128,76 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 16,075 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 106,16 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = 532582,7 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = 177670,3 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 848 – 950 К

$$\Delta G(T) = 700895,3 - 40,01 \cdot T \cdot \ln T + 76,38 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 38,68 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 407 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = 186470,1 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = 126639,1 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 950 – 1050 К

$$\Delta G(T) = 708053,96 + 12,33 \cdot T \cdot \ln T + 34,465 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 46,1 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 725,97 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = 134653 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = 78236 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 1050 – 1079 К

$$\Delta G(T) = 703577,5 - 5,66 \cdot T \cdot \ln T + 47,425 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 46,1 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 611,42 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = 76920 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = 60691 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 1079 – 1241 К

$$\Delta G(T) = 822637,4 + 265,94 \cdot T \cdot \ln T - 50,455 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 70,02 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 2577,9 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = -7176 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = -97562 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 1241 – 1750 К

$$\Delta G(T) = 852460,9 + 299,42 \cdot T \cdot \ln T - 50,455 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 70,02 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 2849,02 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = -108220 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = -371051 \text{ Дж/ моль}$$

для реакции  $3 \text{BaCO}_3 + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2 = \text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} + 3 \text{CO}_2$

в интервале температур 298 – 848 К

$$\Delta G(T) = 480139,6 - 78,17 \cdot T \cdot \ln T + 148,745 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 19,54 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 50,37 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = 217410 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = 99720 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 848 – 950 К

$$\Delta G(T) = 476926,5 - 51,47 \cdot T \cdot \ln T + 122,555 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 30,84 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 200,74 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = 104162 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = 64818 \text{ Дж/ моль}$$

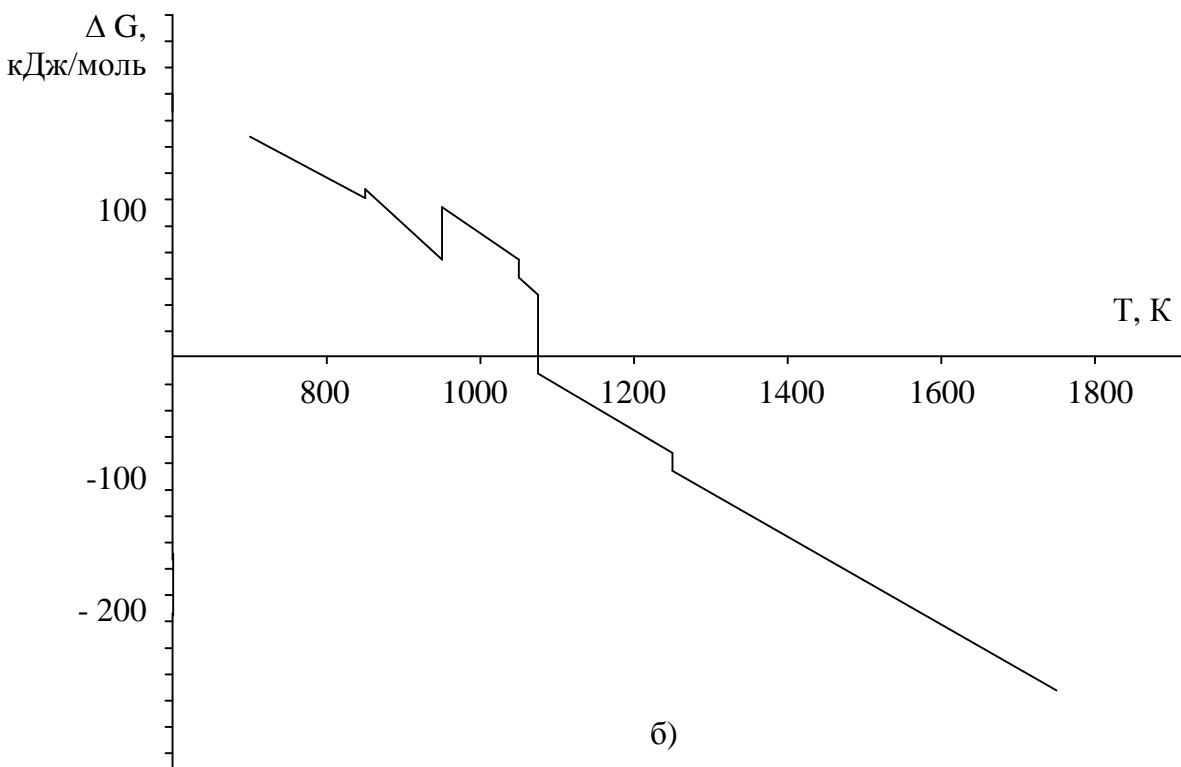
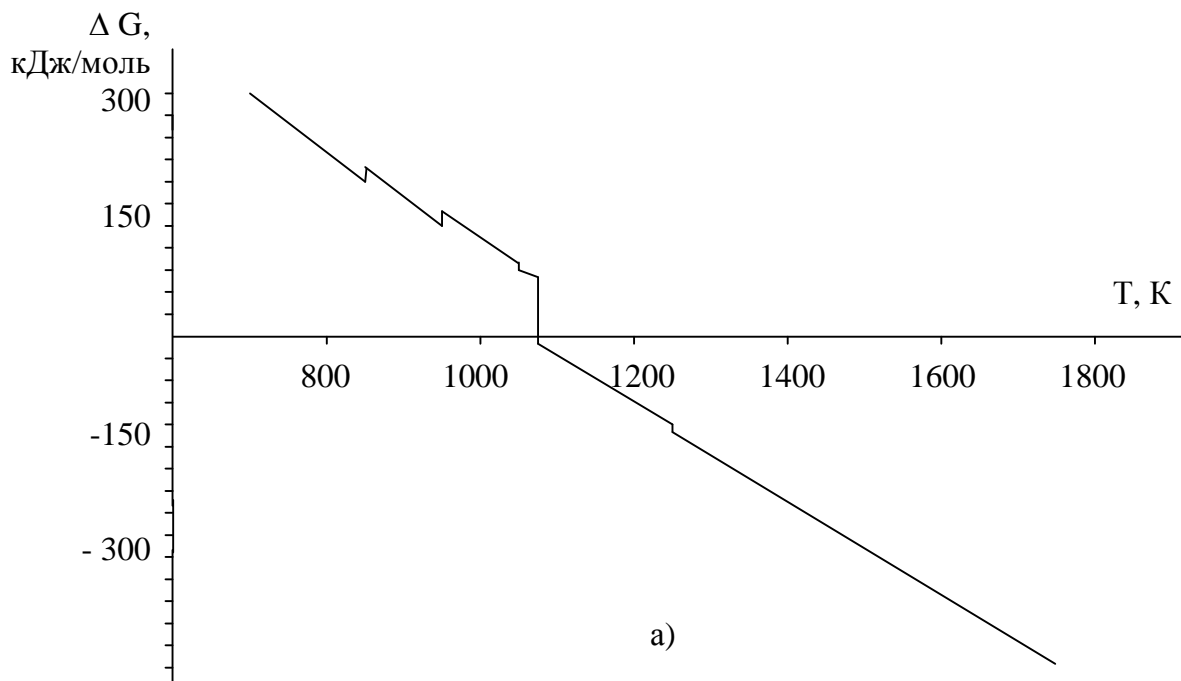


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса от температуры:  
 а) для соединения  $Ba_4Fe_2Si_4O_{15}$ ; б) для соединения  $Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$

в интервале температур 950 – 1050 К

$$\Delta G(T) = 498402,7 + 105,55 \cdot T \cdot \ln T + 5,28 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 53,115 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 1157,71 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = 96449 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = 64664 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 1050 – 1079 К

$$\Delta G(T) = 484973,1 + 51,58 \cdot T \cdot \ln T + 35,705 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 53,115 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 814,08 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = 51372 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = 41754 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 1079 – 1241 К

$$\Delta G(T) = 574268 + 255,28 \cdot T \cdot \ln T - 37,705 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 71,055 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 2288,94 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = -9146 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = -61852 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 1241 – 1750 К

$$\Delta G(T) = 596635,7 + 280,39 \cdot T \cdot \ln T - 37,705 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 71,0552 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 2492,28 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = -169845 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = -212157 \text{ Дж/ моль}$$

Анализируя произведенные расчеты можно сделать вывод о том, что

Таким образом, в результате проведенных исследований рассчитаны исходные термодинамические константы и сформирована термодинамическая база данных барийсодержащих тройных соединений в четырехкомпонентной системе BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>.

**Список литературы:** 1. *Шукарев С.А.* О термической устойчивости окислов марганца и железа // Уч. зап. ЛГУ: Серия химическая. – 1945. – Вып. 7, № 79. – С. 197-203. 2. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с. 3. *А.С. Бережной.* Многокомпонентные системы окислов.- К.: Наукова думка, 1970.-541 с. 4. *Вуд Д., Фрейзер Л.* Термодинамика для геологов. – М.: Мир, 1981.– 180 с. 5. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов – Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. 6. *Шабанова Г.Н., Казмина Н.В., Быканов С.Н.* Термодинамическая оценка взаимных реакций в системе BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. - 1999. – Вып. 33. – С. 29-32. 7. *Шабанова Г.Н., Гуренко И.В., Быканов С.Н.* Термодинамический анализ реакций в системе BaO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> // Сборник научных трудов ОАО «УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного». – Харьков: Каравелла, 2001. - № 101. – С. 120-126. 8. *Ландия Н.А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. – 223 с. 9. *Шабанова Г.Н., Быканов С.Н., Казмина Н.В.* Термодинамические свойства некоторых соединений системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Х.:ХГПУ. - 1999. – Вып. 26. – С. 33-37. 10. *Ходжабалян Г.Г., Милль Б.В.* Система SrO – Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – GeO<sub>2</sub> // Журнал неорганической химии. – 1987. - Т. 32, вып. 2. – С.449 - 453. 11. *Lin H.C., Foster W.R.* Phase in system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> // Amer. Mineralogist. – 1969. – Vol. 53, № 1-2. – P. 134- 139.

*Поступила в редколлегию 20.05.08 г.*

## Содержание

1.	<b>И.М. РЫЩЕНКО, Г.Г. АСЕЕВ, А.С. САВЕНКОВ, Ю.И ВЕЦНЕР</b> РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ АЗОТНАЯ КИСЛОТА – ОРТОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА – НИТРАТ КАЛЬЦИЯ – ГИДРОКСИД АММОНИЯ	3
2.	<b>Г.М. ШАБАНОВА, О. М. ПРОСКУРНЯ, В.В. ХАЙДАРОВА</b> ФАКТОРИ, ЯКІ ВПЛИВАЮТЬ НА ЯКІСТЬ МЕДИЧНОГО СКЛА ТА ВИРОБІВ З НЬОГО	10
3.	<b>А.В. АНЦИФЕРОВ, А.А. БОГДАНОВ</b> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УРАВНЕНИЯ ДИФFUЗИИ ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧИ МЕХАНИЧЕСКОГО ОБЕЗВОЖИВАНИЯ	15
4.	<b>Е.В. КОНДРАЩЕНКО, А.А. БАРАНОВА, А.Н. БАРАНОВ</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВНУТРИ ЧАСТИЦ ОБОЖЖЕННОГО ГИПСА В КАМЕРЕ ТОМЛЕНИЯ	24
5.	<b>А.Т. КОЛОДЯЖНЫЙ, Л.А. ФРОЛОВА</b> ГИДРОФАЗНОЕ СООСАЖДЕНИЕ ГИДРООКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА В УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ПОЛЯХ	30
6.	<b>Т.С. ТИХОМИРОВА, О.М. РАССОХА</b> ВПЛИВ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ ПОЛІЕТИЛЕНУ КОРОННИМ РОЗРЯДОМ НА ЙОГО ВЛАСТИВОСТІ	33
7.	<b>Н.Г. ЕМЕЛЬЯНЕНКО, Л.В. САЕНКО</b> ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ В ДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ВИБРОПРЕССА С ДВУХЧАСТОТНЫМ ПРИВОДОМ	38
8.	<b>В.В. ЛЕБЕДЕВ, В.Л. АВРАМЕНКО, В.Д. ТИЦКАЯ</b> ИССЛЕДОВАНИЕ И ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ДОБАВОК В МЕЛАМИНО-АЛЬДЕГИДНУЮ МАТРИЦУ	42
9.	<b>Ю.А. БАБІЧЕНКО, М.О. ПОДУСТОВ</b> ЕКОЛОГІЧНА ОСВІТА ЯК ПЕРЕДУМОВА ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ СОЦІАЛЬНОЇ ПЕРСПЕКТИВИ	51
10.	<b>Л.Ф. ПОДГОРНАЯ, В.Л. АВРАМЕНКО, А.Н. ЧЕРКАШИНА, Е.Р. ИСЛАМГУЛОВА, А.В. БЛИЗНЮК, В.Г. ДАНИЛЬЦЕВ</b> СВЯЗУЮЩИЕ И СТЕКЛОПАСТИКИ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ	57
11.	<b>О.М. КАСІМОВ, Д.Н. ДРОЖИНА, А.О. ШИНГУР</b> РОЗРОБКА ОПТИМАЛЬНОГО ВАРИАНТУ СХЕМИ САНИТАРНОЇ ОЧИСТКИ м. ХАРКОВА ВІД ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ	60
12.	<b>М.О. РАССОХА, Г.М. ЧЕРКАШИНА</b> ОПТИМІЗАЦІЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ВИТРАТ ВИРОБНИЦТВА ЕПОКСИДНИХ ТА ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ОЛІГОМЕРІВ МЕТОДОМ ПІНЧ-АНАЛІЗУ	63
13.	<b>А.И. БУКАТЕНКО, В.И. ТОШИНСКИЙ, Т.И. ПЕЧЕНКО, М.О. ФАРИГА</b> ОСОБЕННОСТИ ОТБЕЛОЧНЫХ КОЛОНН КАК ОБЪЕКТОВ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕПЛОТЫ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ	68
14.	<b>М.Г. ЗІНЧЕНКО, О.А. ТИНДА</b> ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ НОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ УТИЛІЗАЦІЇ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ У ПРОЕКТАХ СПІЛЬНОГО ВПРОВАДЖЕННЯ В РАМКАХ КІУТСЬКОГО ПРОТОКОЛУ	74
15.	<b>М.Г. ЗІНЧЕНКО, А.В. ПІДЛІСНА</b> ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ЯКОСТІ ТІСТА ВІД ОСНОВНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ЗАМІСУ НА ТІСТОМІСИЛЬНІЙ МАШИНИ ПЕРІОДИЧНОЇ ДІЇ	78

16.	<b>А.Н. РАССОХА</b> ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ	81
17.	<b>В.Л. АВРАМЕНКО, П.В. ЛЕБЕДЕВ, В.Д. ТИЦЬКА</b> ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛІСТИРОЛЬНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ ВІД ВМІСТУ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ДОДАНОК	88
18.	<b>Н.М. САМОЙЛЕНКО, В.І. АВЕРЧЕНКО, Д.Є. САМОЙЛЕНКО</b> ВИБІР ЕКОЛОГІЧНИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ОБЛАДНАННЯ ПО ЗБАГАЧЕННЮ МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ	93
19.	<b>А.Д. САЛЄЄВА, І.Л. СОЛНЦЕВА, Є.К. ГРИШКО; Є.І. ЧЕРНОВ, М.О. БОРИСОВ, О.В. БЛИЗНЮК</b> ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ ОРТЕЗІВ ДЛЯ СІДІННЯ ДЛЯ РЕАБІЛІТАЦІЇ ПАЦІЄНТІВ З ВАЖКИМИ ПОРУШЕННЯМИ ОПОРНО-РУХОВИХ ФУНКЦІЙ	100
20.	<b>Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О.М. ЧУНЯЄВ, Л.Л. ЧУНЯЄВА, І.І. ЗАСЦЬ, А.А. АСРІЯН</b> ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ ОТРИМАННЯ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ І ДЕТАЛЕЙ ІЗ ЗАДАНИМ ГРАДІЄНТОМ ВЛАСТИВОСТЕЙ	106
21.	<b>А.А. САЛЕЙ, Г. Г. ЦЫГАНКОВ, А.А. СИГУНОВ, Ю.Ю. НУШТАЕВ, Е.А. БЕРШАДСКИЙ</b> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТОЙ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , ХАРАКТЕРНОЙ ДЛЯ ИСКУССТВЕННОГО ПЕСЧАНИКА	112
22.	<b>А.Г. ТРОШИН, В.Ф. МОЙСЕЕВ, Н.Г. ПОНОМАРЕВА, М.И. ВАСИЛЬЕВ</b> ВЫБОР СПОСОБОВ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СУСПЕНЗИИ ГИДРООКСИДИ ТИТАНА.	117
23.	<b>И.В. ШУБА, Л.В. МУХИНА, О.Б. СКОРОДУМОВА</b> ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИИ В СИСТЕМЕ $\text{Al} - \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 - \text{ЭТС}$	127
24.	<b>М.Б. МАНУЙЛОВ, Н.Н. КУКОВИЦКИЙ, В.Ю. ДОНЧЕНКО</b> НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ БЕЗОПАСНОГО ЛОКАЛЬНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ НАСЕЛЕНИЯ	133
25.	<b>А.М. БУТЕНКО, М.В. КРЯЖЕВА, А.С. САВЕНКОВ, С.Е. ОТВОДЕНКО</b> КІНЕТИКА ВИЩОЛОЧЕННЯ СПОЛУК МАГНІЮ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ АНП	138
26.	<b>Г.М. ШАБАНОВА, В.В. ТАРАНЕНКОВА, В.В. ДЕЙНЕКА, Н.С. ЦАПКО</b> ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НЕОРГАНІЧНИХ ДОБАВОК НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЕЦІАЛЬНОГО БАРІЄВОГО ЦЕМЕНТУ	143
27.	<b>В.В. БОНДАР, М.Ф. ТЮПАЛО, І.І. ЗАХАРОВ, В.В. ЗАМАЩІКОВ</b> ПРО МЕХАНІЗМ КАТАЛІЗУ МЕТАЛАМИ ЗМІННОЇ ВАЛЕНТНОСТІ ОКИСНЕННЯ ХРОМУ (III) ОЗОНОМ	149
28.	<b>Г.Н. ШАБАНОВА, С.А. КИСЕЛЕВА, Д.Ю. ШВАНЬК</b> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ	157
29.	<b>Г.Н. ШАБАНОВА, Н.С. ЦАПКО, В.В. ДЕЙНЕКА, А.Н. КОРОГОДСКАЯ, И.В. ГУРЕНКО</b> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	163

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

# ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск  
“Хімія, хімічна технологія та екологія”

**Збірник наукових праць**

Випуск № 13

Науковий редактор д.т.н., проф. М.І. Рищенко

Технічний редактор С.З. Зеленцов

Відповідальний за випуск к.т.н. І.Б. Обухова

Обл.-вид. № 101-08

Підп. до друку 05.05.2008 р. Формат 60x84 1/16. Папір офісний.  
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 10. Обл.-вид. арк. 10.  
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 359. Ціна договірна.

---

Видавничий центр НТУ “ХПІ”.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 116 від 10.07.2000 р.  
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

---

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.  
Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.  
61002, Харків, вул. Фрунзе, 16