ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА "ХПИ"

Сборник научных трудов
Тематический выпуск
«Химия, химическая технология и экология»

25'2009

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.
И.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

Харьков 2009

УДК 621.833

Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Збірник наукових праць. Тематичний випуск "Хімія, хімічна технологія та екологія". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2009. – № 25. – 177 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 № 8 від 26.06. 2009 р.

© Національний технічний університет «ХПІ», 2009

УДК 666.913/914:544.463

Н.Ф. КОСЕНКО, канд. хим. наук, ***М.А. СМИРНОВА***, канд. хим. наук, ***А.С. БЕЛЯКОВ***, ГОУВПО "ИГХТУ", г. Иваново, Россия

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПРИРОДНОГО ГИПСА

Досліджена зміна фазового складу природного гіпсу в ході механоактивації в планетарному млині. Встановлено, що порошок неповної дегідратації, що отримується без додаткової теплової обробки, містить до 60-70% в-$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ і при введенні сповільнювача схоплення набуває високої міцності в процесі твердіння.

The phase composition change of gypsum under mechanical activation in a planetary mill has been studied. It has been established that a powder of non-full dehydration obtained without any aftertreatment by heating contains β-$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ up to 60-70 %. It gets high strength during hardening in the presence of a set retarder.

Введение. Природный гипс представляет собой интересный объект для механохимической обработки. Его кристаллическая решетка имеет слоистое строение, которое создается благодаря распределению воды между двухслойными пакетами $CaSO_4$. В этом направлении гипс характеризуется совершенной спайностью. Каждая молекула воды связывает ион кальция с двумя ионами кислорода так, что один из них принадлежит тому же пакету, в котором находится ион Ca^{2+}, а другой находится в соседнем двойном слое. Размещение воды между слоями обусловливает ее способность частично или полностью выделяться из кристаллов гипса [1, 2]. При нагревании в первую очередь происходит разрыв слабых связей, приводящий к удалению воды.

Используют различные методы термической обработки для получения требуемых форм сульфата кальция (α- или β-полугидрата, ангидрита, ангидрита в смеси с CaO). В технологии производства наиболее распространенных видов гипсовых вяжущих на основе полугидратов (строительного и высокопрочного гипса) требуются невысокие температуры (100 – 160 °С), поэтому механохимическую обработку применяют главным образом для активации гипсосодержащих отходов, в первую очередь фосфогипса [3 – 6].

Известно, что в процессе механического воздействия достаточной интенсивности температура материала повышается, что может быть использовано для дегидратации природного гипса. В данной работе рассмотрена возможность получения гипсового вяжущего неполной дегидратации, аналогичного вяжущему неполного обжига [7].

Экспериментальная часть. В работе использовали природный гипс Баскунчакского месторождения (Астраханская обл.). Были отобраны наиболее чистые образцы сырья – с содержанием $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ не менее 98,3 %. Механическую обработку гипса осуществляли в планетарной мельнице с энергонапряженностью 270 кВт/кг в присутствии поверхностно-активной добавки в течение 5 – 25 мин. Более длительная активация приводила к комкованию порошка. Затем полученный порошок вылеживали в закрытом сосуде в течение 1 сут с целью выравнивания модификационного состава материала.

Петрографические исследования проводили на микроскопе Studar-E с фотонасадкой MNF Zs 10 "Polskie Zakłady Optyczne".

Для разделения частиц различной формы и размера использовали двухтрехстадийную седиментацию в изобутаноле. Фазовый состав определяли по известным методикам [1, с.305]. Содержание α- и β-форм полугидрата устанавливали по величине пикнометрической плотности, принимая истинную плотность α- и β-модификаций равными 2,74 и 2,63 г/см^3 соответственно.

Прочность при изгибе и сжатии определяли путем испытания балочек размером 2 × 2 × 8 см, приготовленных из теста нормальной густоты и твердевших в течение 4 ч.

В составе части образцов вместо воды в качестве затворителя использовали водный раствор, содержащий 1 % малеиновой кислоты и 0,2 % поливинилового спирта [8] для замедления процесса схватывания.

Обсуждение результатов. В процессе механической обработки природного гипса происходит его измельчение, причем вначале формируются пластинчатые кристаллы, при более длительном воздействии образуются обломки произвольной формы различного размера, а затем преимущественно тон:

а) б) в) г)

Рис. 1. Изменение формы кристаллов гипса в ходе механохимической активации продолжительностью, мин:
1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20. (Длина риски соответствует 20 мкм)

После разделения частиц по форме и размерам установили, что по окончании механической обработки пластинчатые и более крупные изометрические кристаллы являются в основном дигидратом сульфата кальция, а в тонкой фракции постепенно накапливается β-форма полугидрата (рис.2). Этот факт можно считать достаточно закономерным, так как передача механической энергии путем ударного воздействия приводит к разогреву исходного гипса и способствует выделению кристаллогидратной воды в виде пара, что соответствует условиям образования именно β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$.

Рис. 2. Изменение фазового состава гипса (1 – 3) и остаточного содержания воды в материале (4 – 5) в ходе механической обработки:
1 – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 2 – β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, 3 – $CaSO_4$;
4 – H_2O (эксперимент), 5 – H_2O (расчет)

Для оценки проявляемых вяжущих свойств были приготовлены образцы для испытания на прочность. Тесто, полученное затворением активированного гипса водой, схватывалось очень быстро (2 – 4 мин), поэтому пределы прочности на сжатие и изгиб имели низкие значения (рис. 3, кривые 1, 2), проходя через максимум при длительности механической обработки 10 – 15 мин.

Ввод замедлителя схватывания (малеиновая кислота + поливиниловый спирт) позволил улучшить условия структурообразования, понизив скорость гидратации β-полугидрата.

Прочность в этом случае заметно повышается, особенно при увеличении времени механоактивации (рис. 3, кривые 1а, 2а).

Таким образом, интенсивная механическая обработка природного гипса позволяет получить вяжущее неполной дегидратации на основе β-полугидрата, имеющее высокую прочность при затвердевании. Данная технология позволяет полностью исключить стадию термообработки гипсового сырья.

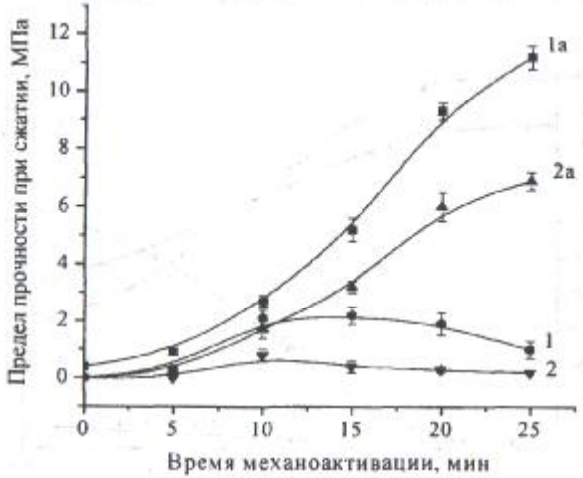


Рис. 3. Влияние длительности механоактивации на прочность образцов при сжатии (1, 1а) и изгибе (2, 2а), приготовленных из гипсового теста на воде (1, 2) и из гипсового теста с замедлителем схватывания 1а, 2а

Выводы. Исследовано изменение фазового состава природного гипса в ходе механоактивации в планетарной мельнице. Установлено, что порошок неполной дегидратации, получаемый без дополнительной тепловой обработки, содержит около 60 % β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ и при введении замедлителя схватывания приобретает высокую прочность в процессе твердения.

Список литературы: **1.** Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): Справочник / под ред. А.В.Ферронской. – М.: 2004. – 488 с. **2.** *Пащенко А.А.* Вяжущие материалы / *А.А. Пащенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская.* – К.: 1985. – 440 с. **3.** *Иваницкий В.В.* Энергосберегающая технология гипсовых изделий из гипсосодержащих отходов промышленности / *В.В. Иваницкий* // Строит. матер. – 1991. – № 12. – С. 6 – 8. **4.** *Rimkevicius M.* Mechaniskai aktyvinto ekstrakcino pusvandenio fosfogipso savybes / *M.Rimkevicius, A.Kaminskas* // J. Civ. Eng. And Manag. – 2003. – V. 9. – P. 49 – 54. **5.** *Юнусова С.С.* Составляющие механической активации фосфогипса / *С.С. Юнусова, Е.Ю. Латыпова, И.В. Недосеко* // Сб. науч. тр. "Реактив-2002". – М. – 2002. – С. 178 – 181. **6.** *Юнусова С.С.* Строительные смеси на основе активированного фосфогипса / *С.С. Юнусова, Е.Ю. Латыпова, И.В. Недосеко* // Сб. науч. тр. "Реактив-2002". – М.: 2002. – С. 182 – 185. **7.** *Мещеряков Ю.Г.* Влияние режима обжига сырья на фазовый состав и свойства гипсовых вяжущих / *Ю.Г.Мещеряков, А.С.Григорьева* // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1988. – Т. 31, № 4. – С.88 – 91. **8.** Патент № 2245855 Российская Федерация / *Косенко Н.Ф., Кирсанова А.А.* Опубл. 10.02.05, Бюл. № 4.

Поступила в редакцию 26.06.09

УДК 622.733

В.Ф. БОЙКО, докт. техн. наук; ***Т.Б. ЕРШОВА***, канд. техн. наук, ***Н.М. ВЛАСОВА***, канд. техн. наук, ***А.В. ЗАЙЦЕВ***, аспирант, ***Н.Д. ПИНЕГИНА***, аспирант, Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия

КИНЕТИКА СЕДИМЕНТАЦИИ УЛЬТРА-НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Засобами колоїдної хімії, гранулометрії геоматеріалів та математичної статистики надано інтерпретацію процесу отримання нанопорошку оксиду алюмінію. Показано зміну дисперсності включень суспензії Al_2O_3 від часу. Розроблено математичне забезпечення контролю процесу седиментації.

Means of colloid chemistry, granulometry of geomaterials and mathematical statistics yield interpretation of reception process of aluminium oxide nanopowder. Change of dispersity of inclusions of aqueous suspension Al_2O_3 from time is shown. The software of the control of sedimentation process is developed.

Введение. В пирамиде химических элементов алюминий занимает третье место по содержанию в земной коре после кислорода и кремния, что и определяет его широкое использование. Оксид алюминия находит применение в производстве керамических инструментальных материалов [1, 2], используется при получении коагулянтов для очистки бытовых, промышленных вод [3] и т.д. Использование оксида алюминия ультра-нанометрового диапазона открывает новые возможности в плане создания материалов с повышенными эксплуатационными свойствами.

Основные требования к методам получения таких порошков заключаются в возможности контроля и управления параметрами процесса, точном рас-

пределении частиц по размерам, воспроизводимом получении порошков контролируемой дисперсности. Известные методы получения ультрадисперсных порошков приводят к довольно широкому распределению частиц по размерам, что не позволяет использовать те преимущества, что дает наноструктурное состояние вещества [4].

Целью данной работы является исследование процессов получения тонкодисперсных порошков оксида алюминия методом седиментации и разработка критерия контроля управления дисперсностью порошка оксида алюминия.

Экспериментальная часть и обработка результатов. Порошок оксида алюминия марки х.ч., помещенный в цилиндр емкостью 0,5 л, заливался дистиллированной водой. В результате интенсивного перемешивания получилась суспензия с концентрацией твердых включений по объему равной 1 %. Пипеткой 20 мл с глубины 0,15 м отбиралась проба суспензии для загрузки рабочей камеры дифракционного лазерного микроанализатора частиц «Анализетте-22». Периодичность взятия проб составила: 0; 2; 4; 7; 24; 48; 72 часа.

Протоколы «Анализетте-22» показаны на рис. 1 – 4.

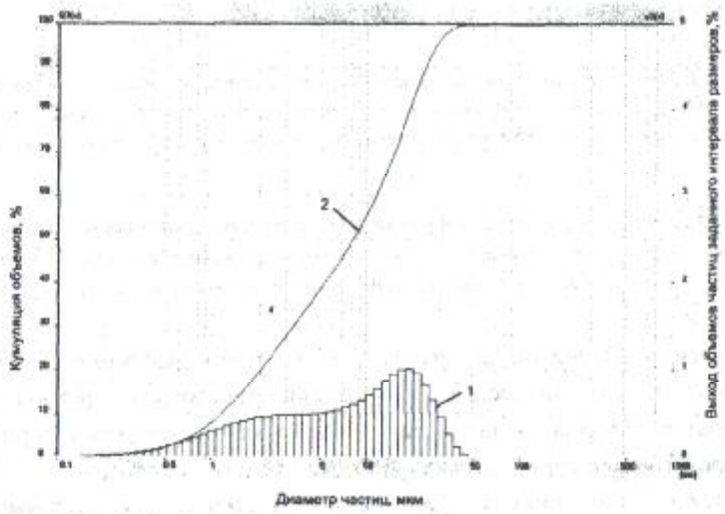


Рис.1. Гистограмма исходного порошка оксида алюминия:
1 – выход объемов частиц, 2 – кумуляция)

Однако гистограммы не дают исчерпывающего представления о характере распределения объемов частиц по размерам. Поэтому для более полного

представления о механизме получения частиц ультра-нанометрового диапазона требуется обработка полученных гистограмм с привлечением методов математической статистики.

За ключевое звено математического аппарата принята суперпозиция выражений плотности логарифмически нормального распределения размеров порошков [5 – 7] пропорционально долевому участию – θ

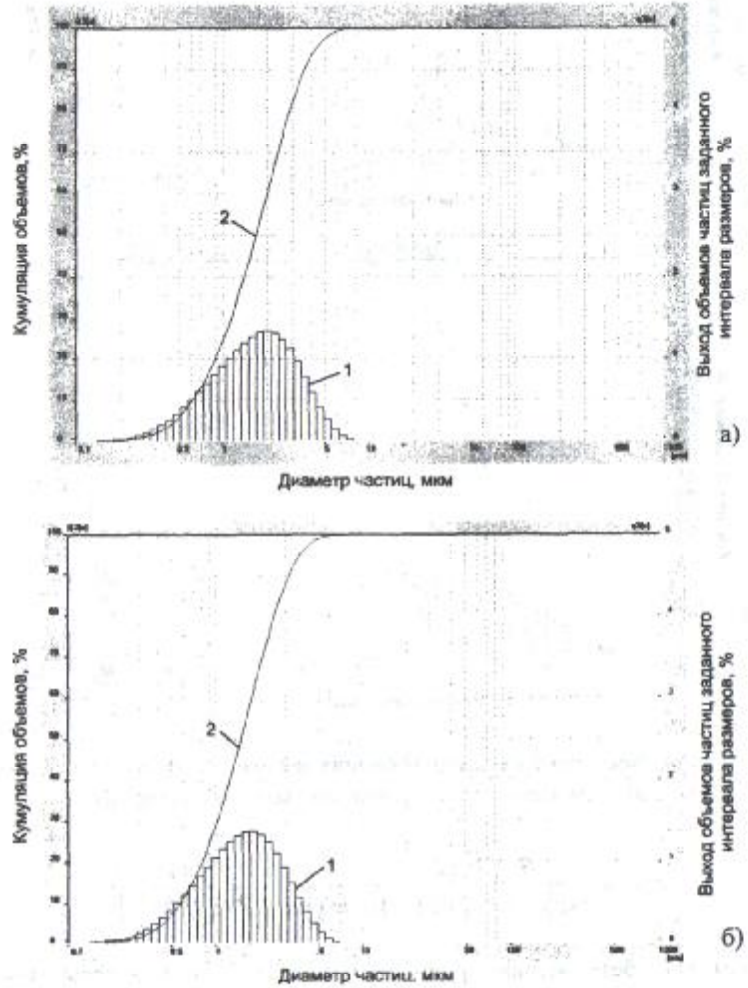


Рис. 2. Гистограммы порошка оксида алюминия при разном времени седиментации (1 – выход объемов частиц, 2 – кумуляция объемов): а) 2 часа; б) 4 часа.

$$\int_0^{11}\varphi(Z)dZ = 1, \qquad (2)$$

где 11 – число классов частиц.

Величины ξ, ν, ζ, должны отвечать наименьшему значению целевой функции – минимуму функции Лагранжа [8]

$$L(\lambda,\xi,\nu,\zeta) = \sum_{i=1}^{n}\left[\frac{\Delta F_i}{\Delta Z_i} - \varphi(Z_i)\right]^2 + \lambda\left[\int_0^{11}\varphi(Z)dZ - 1\right], \qquad (3)$$

где n – число экспериментальных точек.

Вектор параметров $P = P(\xi,\nu,\zeta)$ модели плотности распределения находится из системы уравнений:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial L(\lambda,P)}{\partial\xi} = -2\sum\limits_{i=1}^{n}[\psi_i - \varphi(Z_i,P)]\dfrac{\partial\varphi(Z_i,P)}{\partial\xi} + \lambda\int\limits_0^{11}\dfrac{\partial\varphi(Z,P)}{\partial\xi}dZ = 0; \\ \dfrac{\partial L(\lambda,P)}{\partial\nu} = -2\sum\limits_{i=1}^{n}[\psi_i - \varphi(Z_i,P)]\dfrac{\partial\varphi(Z_i,P)}{\partial\nu} + \lambda\int\limits_0^{11}\dfrac{\partial\varphi(Z,P)}{\partial\nu}dZ = 0; \\ \dfrac{\partial L(\lambda,P)}{\partial\zeta} = -2\sum\limits_{i=1}^{n}[\psi_i - \varphi(Z_i,P)]\dfrac{\partial\varphi(Z_i,P)}{\partial\zeta} + \lambda\int\limits_0^{11}\dfrac{\partial\varphi(Z,P)}{\partial\zeta}dZ = 0; \\ \dfrac{\partial L(\lambda,P)}{\partial\lambda} = \int\limits_0^{11}\varphi(Z)dZ - 1 = 0, \end{cases} \qquad (4)$$

где $\psi_i = \dfrac{\Delta F_i}{\Delta Z_i}$ – дискретное значение экспериментальной плотности распределения объемов частиц; ΔF_i – частость (ордината гистограммы); ΔZ_i – абсцисса гистограммы;

$$\frac{\partial\varphi(Z,P)}{\partial\xi} = \frac{\theta\ln(Z/\xi)/(\sqrt{2\pi}\xi\nu^3 Z)}{\exp\left[\ln^2(Z/\xi)/(2\nu^2)\right]} + \frac{(1-\theta)\ln(\zeta Z/\xi)/(\sqrt{2\pi}\xi\nu^3 Z)}{\exp\left[\ln^2(\zeta Z/\xi)/(2\nu^2)\right]};$$

$$\frac{\partial\varphi(Z,P)}{\partial\nu} = \frac{\theta\left[\ln^2(Z/\xi)-\nu^2\right]/(\sqrt{2\pi}\nu^4 Z)}{\exp\left[\ln^2(Z/\xi)/(2\nu^2)\right]} + \frac{(1-\theta)\left[\ln^2(\zeta Z/\xi)-\nu^2\right]/(\sqrt{2\pi}\nu^4 Z)}{\exp\left[\ln^2(\zeta Z/\xi)/(2\nu^2)\right]};$$

$$\frac{\partial\varphi(Z,P)}{\partial\zeta} = -\frac{(1-\theta)\ln(\zeta Z/\xi)}{\sqrt{2\pi}\nu^3\zeta Z\exp\left[\ln^2(\zeta Z/\xi)/(2\nu^2)\right]}; \qquad (5)$$

где θ – постоянная, удовлетворяющая сходящемуся, с достаточно высоким индексом детерминации, решению.

Седиментация является непрерывным процессом, который приводит к уменьшению верхней крупности твердых включений суспензии, поэтому с целью систематизации и обобщения производится приведение к одной числовой оси следующих параметров: медианы – ξ, плотности распределения объемов частиц – $\varphi(Z)$ и коэффициента распределения (критерия контроля дисперсности) – K_p [9]. Коэффициент приведения запишется [10]

$$\beta_j = \frac{D_1}{D_j};\ j = 1,m;\ \beta_1 = 1, \qquad (6)$$

где D_i – максимальный диаметр включений по протоколу анализа исходной суспензии; j – номер дифракционного анализа; m – число дифракционных анализов.

Приведенная медиана связана с рассчитанной (4, 5) соотношением

$$\xi_{\Pi j} = \xi/\beta_j. \qquad (7)$$

Плотность распределения, приведенная к максимальному размеру частицы исходного дисперсного материала, выглядит

$$\varphi_{\Pi j} = \frac{\theta_j/(\sqrt{2\pi}\nu_j Z)}{\exp\left[\ln^2(Z/\xi_{\Pi j})/(2\nu_j^2)\right]} + \frac{(1-\theta_j)/(\sqrt{2\pi}\nu_j Z)}{\exp\left[\ln^2(\zeta_i Z/\xi_{\Pi j})/(2\nu_j^2)\right]} \qquad (8)$$

Приведенный коэффициент распределения, являющийся критерием контроля дисперсности

$$K_{\Pi j} = \beta_j\int_0^{11}\frac{\varphi(Z)}{Z}dZ \qquad (9)$$

где 11 – число классов твердых частиц.

Обсуждение результатов. На рис. 5 приведены значения экспериментальных и рассчитанных по предложенной методике данных гранулометрического анализа исходного порошка Al_2O_3.

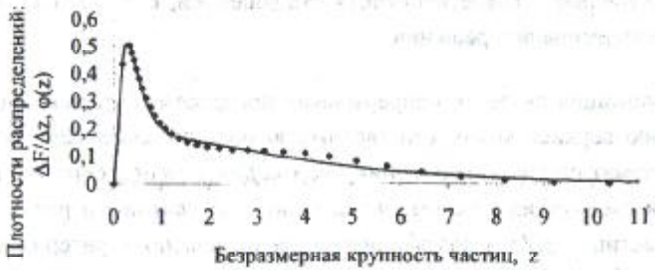


Рис. 5. График плотности распределения объема частиц исходного материала: ◊ – маркеры по результатам опытов, – – линия аппроксимации.

Порошок Al_2O_3 состоит из частиц, максимальный диаметр которых 47,05 мкм с преобладанием малых частиц ниже среднего размера. В таблице представлены результаты обработки данных дифракционного анализа процесса седиментации порошка Al_2O_3.

Удельная поверхность подсчитана по формуле

$$S = 11\frac{K_\phi K_\Pi}{D_{\max 0}}, \qquad (10)$$

где $K_\phi = 6$ – коэффициент формы; $D_{\max 0}$ – максимальный размер включений исходного материала (47,05 мкм).

Таблица

Результаты обработки данных дифракционного анализа седиментации порошка Al_2O_3

Время t, час	Dmax, мкм	Параметры распределения				Индекс детерминации R^2	Коэф приведения β	Приведенная медиана ξ_n	Приведенн. коэф. расп-я K_n	Удельная пов-ть. $S/10^6$, 1/м
		ξ	ν	ζ	θ					
0	47,05	3,499	0,757	7,25	0,65	0,968	1	3,499	1.211	1,699
2	7,89	2,900	0,550	2,62	0,73	0,995	5,96	0,486	3,440	4,822
4	7,01	2,825	0,542	2,51	0,74	0,997	6,72	0,421	3,835	5,377
7	6,77	2,254	0,439	2,28	0,70	0,976	6,95	0,324	4,698	6,590
24	5,65	2,572	0,442	2,08	0,69	0,967	8,32	0,309	4,759	6,676
48	3,95	2,171	0,546	1,04	0,48	0,951	11,91	0,182	6,528	9,156
72	2,66	2,855	0,493	1,10	0,36	0,951	17,67	0,162	7,455	10,000

Непрерывная седиментация твердых включений суспензии приводит к перераспределению их объемов в жидкости. По поведению линии кумуляции объемов (2) можно составить представление о *кинетике* получения наноразмерного порошка алюминия (рис. 1 – 4). Как видно из протокола (рис. 4 б) кумуляция частиц Al_2O_3 размера < 1 мкм спустя 3 суток составляет ≈ 82 %. Уменьшение размера твердых включений суспензии (вторая колонка табл.) приводит к плавному росту удельной поверхности дисперсной системы, что объясняет ход кривых плотностей распределений φ_{nj}, приведенных к верхнему размеру крупности частиц Al_2O_3 – 47,05 мкм (рис. 6).

Рис. 6. Приведенные плотности распределения твердых частиц, содержащихся в суспензии после седиментации за период: 0, 4, 24, 48, 72 (час), соответственно.

Численные значения приведенной медианы и удельной поверхности аппроксимированы выражениями:

$$\begin{cases} \xi_\Pi = 0{,}134 + \dfrac{1}{0{,}456 \cdot t + 0{,}370}, R^2 = 0{,}944; \\ S = (1{,}699 + 2{,}634 \cdot t^{0{,}257}) \times 10^6 \, (1/м), R^2 = 0{,}912, \end{cases} \qquad (11)$$

графики которых показаны на рисунке 7 в зависимости от времени t.

Как видно из рисунка 7, основная гранулометрическая характеристика твердых включений Al_2O_3 – медиана ξ_n уменьшается, кривая плотности распределения (рис. 6), иллюстрирующая кинетику седиментации, перемещается

влево по оси безразмерной крупности частиц, при этом ее эксцесс увеличивается. Все это говорит о том, что доля ультра-наноразмерных частиц в пробе (ΔF) растет.

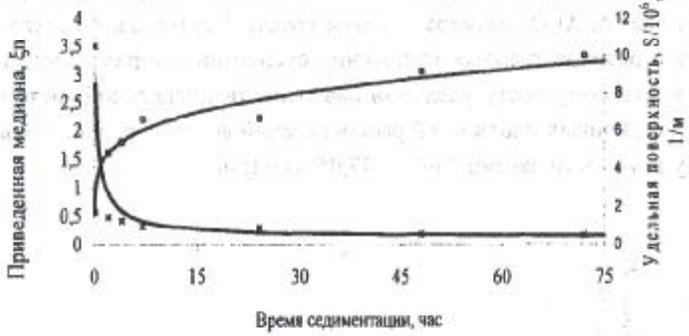


Рис. 7. Зависимость приведенной медианы – 1 и удельной поверхности – 2 от времени седиментации (×, • - расчетные данные; — – аппроксимация)

Рост доли находим табулированием интеграла для различных моментов времени, указанных в табл.

$$\Delta F_j = \int_0^{z_{uk}} \varphi_n dz, \qquad (12)$$

где z_{uk} – максимальное значение безразмерной крупности твердых включений ≤1 мкмРезультаты табулирования (12) показаны на рисунке 8.

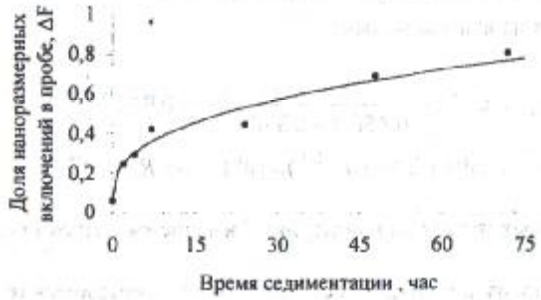


Рис. 8. Зависимость кумуляции наноразмерных частиц Al_2O_3, содержащихся в пробе, от времени седиментации (• - расчетные данные; — – аппроксимация).

Там же изображена линия аппроксимации доли твердых включений в пробе суспензии Al_2O_3:

$$\Delta F = 0{,}059 + 0{,}148 \cdot t^{0{,}365}; \qquad R^2 = 0{,}929 \qquad (13)$$

Выводы.

1. Предложено математическое описание процесса получения порошка оксида алюминия с максимальным размером частиц менее 1 мкм методом седиментации. В качестве модели используется логарифмически нормальное распределение размеров порошков. Параметры модели определяются с использованием метода наименьших квадратов (МНК).

2. Критерием контроля дисперсности ультрананоразмерных порошков Al_2O_3 предложен коэффициент распределения объемов по интервалам диаметров K_p.

Список литературы: **1.** *Суворов С.А.* Спеченные термостойкие материалы на основе сиалона и карбида кремния / *С.А. Суворов, Н.В. Долгушев, А.И. Поникаровский* // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 5. – С. 3 – 8. **2.** *Косенко Н.Ф.* Комбинированное активирование как метод понижения температуры спекания корундовых огнеупоров. Часть 2. Получение плотных корундовых огнеупоров на алюмоборфосфатной связке (АБФС) / *Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, В.А. Шитов* // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 5. – С. 13 – 16. **3.** *Запольский А.К.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды / *А.К. Запольский, А.А. Баран.* – Л.: Химия. – 1987. – 208 с. **4.** *Suryanarayana C.* Nanocrystalline materials – Current research and future directions / *C. Suryanarayana, C.C. Koch* // Hyperfine Interactions – 2000 – Vol. 130. – P. 5 – 44. **5.** *Колмогоров А.Н.* О логарифмически нормальном законе распределения размеров частиц при дроблении / *А.Н. Колмогоров* // Доклады АН СССР. – 31. – № 2. – 1941. – С. 99 – 101. **6.** *Абезгауз Г.Г.* Справочник по вероятностным расчетам / [*Г.Г. Абезгауз, А.П. Тронь, Ю.Н. Копенкин и др.*]. – М.: Военное изд-во Мин. обороны СССР. – 1966. – 408 с. **7.** *Пустыльник Е.Н.* Статистические методы анализа и обработки наблюдений / *Е.Н. Пустыльник.* – М.: Наука. – 1968. – 288 с. **8.** *Спирин Н.А.* Оптимизация и идентификация технологических процессов в металлургии / [*Н.А. Спирин, В.В. Лавров, С.Н.Паршаков и др.*]. – Учебное пособие. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ. – 2006. – 307 с. **9.** *Бойко В.Ф.* Оценка дисперсного магнийсодержащего минерального сырья по критерию измельчаемости / *В.Ф. Бойко, Н.М. Власова* // Вопросы материаловедения. – 2008. – №1 (53). – С. 104 – 110. **10.** *Бойко В.Ф.* Теоретические основы управления свойствами дисперсных систем / *В.Ф. Бойко, С.В. Николаенко.* – Владивосток: Изд-во Дальнаука. – 2008. – 180 с.

Поступила в редколлегию 21.05.09

УДК 620.193.16

О.А ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, НУХТ, г. Київ
О.І. НЕКОЗ, докт. техн. наук, НУХТ, г. Київ
В.П. КАВУН, НУХТ, г. Київ

КАВІТАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

У статті наведені результати досліджень кавітаційно-ерозійної стійкості конструкційної кераміки. Встановлено, що процес її руйнування має циклічний характер і визначається коефіцієнтами інтенсивності навантаження і критичною міцністю потужності деформації.

The results of researches of kavitation-erosive firmness of construction ceramics are resulted in the article. It is proved that the process of its destruction has cyclic character and concernes by the coefficients of intensity of loading and critical durability of power deformation.

В технологічних процесах хімічної, нафтопереробної, харчової та інших галузей промисловості значна увага приділяється інтенсифікації з одночасним забезпеченням надійності та довговічності роботи технологічного обладнання.

Гідродинамічні кавітаційні апарати (ГКА) є одним з найбільш перспективних пристроїв для інтенсифікації технологічних процесів у різних галузях промисловості. Результати практичного використання ГКА свідчать, що вони мають суттєві переваги порівняно з традиційним обладнанням. При своїй роботі вони реалізують явища, що супроводжують кавітацію: ударні хвилі, вібротурбулізацію, акустичне випромінювання тощо. Внаслідок цього створюються сприятливі умови для оброблення технологічних середовищ, але робочі вузли, передусім, - проточна камера, зазнають кавітаційно-ерозійного руйнування. Зношування деталей вищевказаного обладнання відбувається в умовах впливу мікроударного навантаження на їхню поверхню. Руйнування поверхневих деталей призводить до зміни геометрії робочих поверхонь, а це в свою чергу спричинює зміну динаміки потоку, робочих параметрів устаткування, коефіцієнту корисної дії, а також впливає на якість кінцевого продукту. Інтенсивність зношування робочих поверхонь залежить від гідродинамічних та технологічних параметрів гідравлічного потоку.

Конструкційні вуглецеві сталі – традиційні матеріали для виготовлення робочих елементів ГКА зазнають інтенсивного кавітаційно-ерозійного зношування і не відповідають вимогам щодо надійності та довговічності, не

завжди можуть використовуватись за санітарно-гігієнічними вимогами. Дорогі корозієстійкі та кольорові метали теж не завжди задовольняють вимогам по зносостійкості.

Пошук нових конструкційних матеріалів є важливою науково-прикладною проблемою. Так, використання полімерних матеріалів обмежено умовами експлуатації, а окремі з них, наприклад фторопласт, нестійкі до кавітаційного впливу [1].

Крім високих експлуатаційних властивостей конструкційні матеріали для вузлів ГКА повинні бути недорогими, добре оброблятись, а також нейтральними відносно оброблюваних середовищ. З перспективних конструкційних матеріалів таким вимогам задовольняють керамічні матеріали [2], однак, відомості про їх кавітаційну стійкість недостатні. Їх застосування для виготовлення робочих вузлів ГКА дозволить підвищити довговічність апаратів та розширити діапазон їх застосування. Крім того, керамічні матеріали зручні при виробництві виробів методом пресування і виключає подальше механічне оброблення.

Метою даної роботи було дослідження кавітаційно-ерозійної стійкості керамічних матеріалів. Дослідження кавітаційно-ерозійного зношування проводили на установці УЗДН-2Т з магнітострикційним вібратором (МСВ) при частоті 44 кГц, амплітуді коливань 20 мкм і відстані між зразком і торцем концентратора МСВ 0,5 мм. Інтенсивність зношування оцінювали ваговим методом. Вимірювання маси проводили на електронних вагах RADWAG WAA 210 з точністю 10^{-4} г. Отримувані значення втрати маси переводили в об'ємні втрати. Для дослідження застосовували зразки, фізико-механічні властивості яких наведено в таблиці.

Таблиця

Характеристика зразків

Показник	Вид кераміки			
	ZrY	799	786	110
№ зразка	1	2	3	4
Хім. склад	ZrO_2 + Y	Al_2O_3 – 99 %	Al_2O_3 – 92 %	Технічний фарфор
Густина	5,98	3,7	3,4	2,2
Міцність на прогин, МПа	950-1050	300	250	60
Модуль пружності, ГПа	210	300	220	60
Ударна в'язкість, кДж/м^2	-	4,0	4,0	1,8

Одержані результати наведено у вигляді графічних залежностей (рис. та рис. 2).

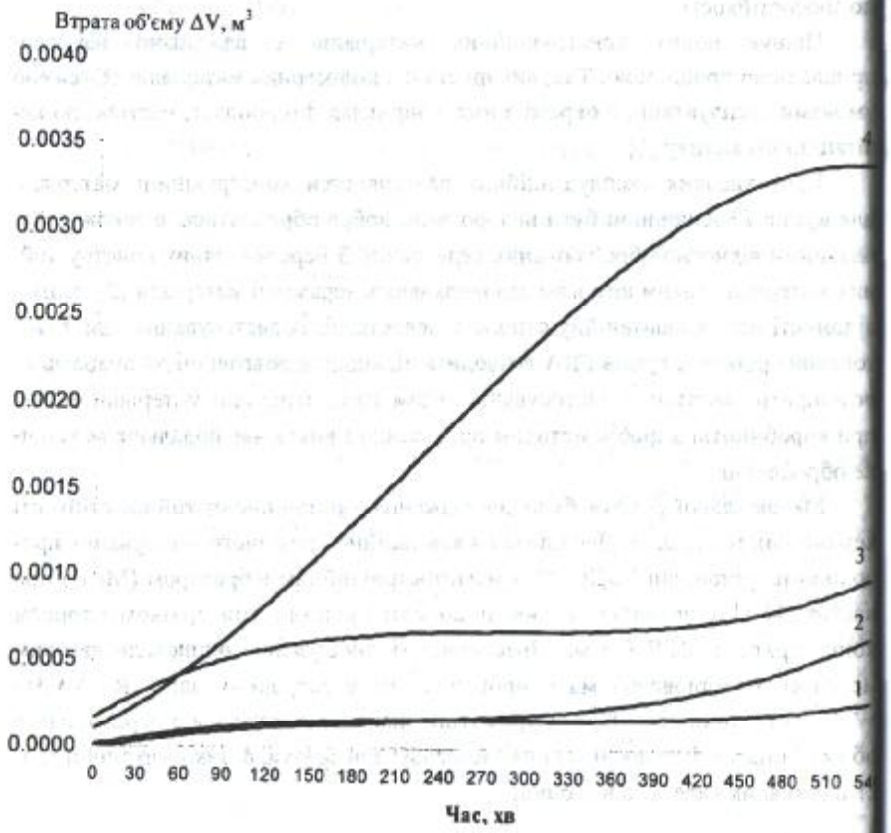


Рис. 1. Залежність сумарних втрат об'єму зразків ΔV
від часу випробувань τ (1, 2, 3, 4 – номери зразків за таблицею).

Аналіз даних свідчить (рис. 1), що найбільшої об'ємної втрати зазнає зразок № 4, а найменшої – зразок №1. На нашу думку, це пов'язано з характером і вмістом фазових складових та фізико-хімічними властивостями, зокрема, міцністю на прогин та густиною. Зразки № 2 та № 3 з приблизно однаковим властивостями мають схожу кінетику руйнування. Більш наочним є залежність швидкості втрати об'єму за період досліджень (рис. 2). Стосовно зразка №4 треба відмітити, що початкова швидка втрата об'єму з початку досліджень триває до 3,5 год., а потім різко зменшується і поступово починає

збільшуватись через 7,5 – 8 год. Це може бути пояснено руйнуванням дефектного шару, відділенням та виносом з поверхні матеріалу продуктів ерозії. При очищенні поверхні зразка від дефектного шару, його основна структура має більшу твердість і, відповідно, кращу кавітаційну стійкість.

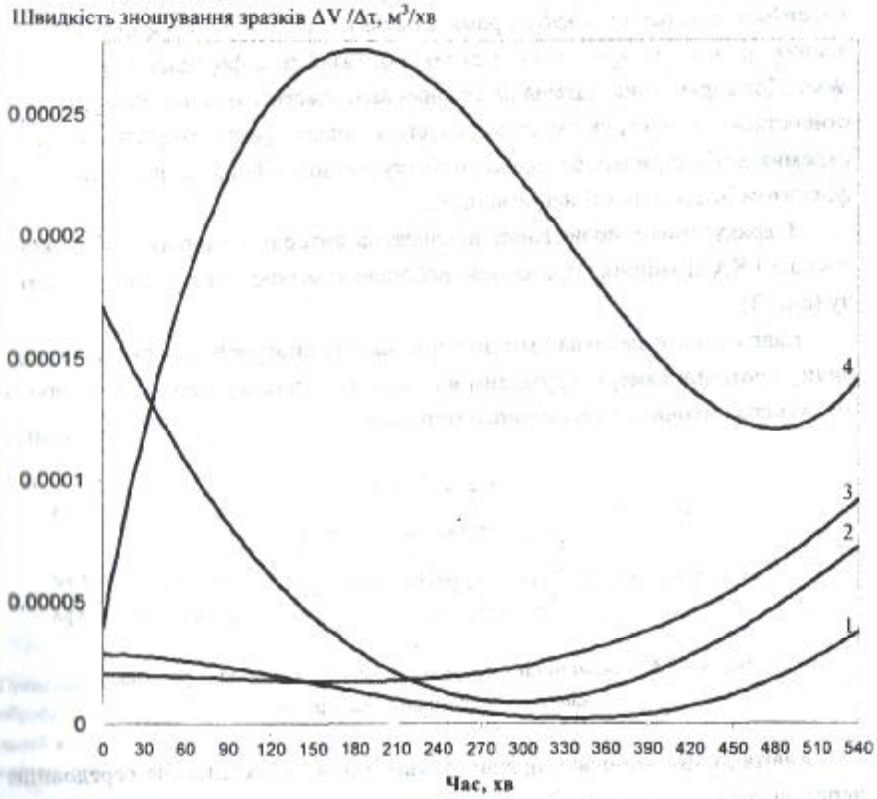


Рис. 2. Кінетичні залежності швидкості
зношування зразків, ΔV/Δτ (1, 2, 3, 4 – номери зразків за таблицею).

Зразок № 1 руйнується з набагато меншою швидкістю, мінімум якої припадає на 6 год. кавітаційної дії, а потім поступово збільшується.

Порівнюючи графіки для зразків № 4 та № 1 треба знову підкреслити суттєву залежність від фізико-механічних властивостей. Загалом, характер залежностей, наведених на рис. 2 показує циклічний характер поверхневого руйнування.

Подібний характер зміни властивостей поверхневих шарів встановлен Л.І. Погодаєвим і при гідроабразивному зношуванні [3].

Згідно структурно-енергетичної теорії зношування Л.І. Погодаєва [4 інтенсивність зношування матеріалів при динамічному навантаженні визна чається відношенням густини потоку енергії деформації (навантаження), як вноситься в матеріал мікроударами кумулятивних мікроструминок чи абр зивних часток, до критичної густини потужності деформації (руйнування Wкр. Для керамічних матеріалів остання визначається не лише складом і вла стивостями, а й структурою матеріалу і врешті решт енергією активац окремих актів стрибкоподібного розвитку дислокаційних мікротріщин і кое фіцієнтом інтенсивності напружень K_{1C}.

З врахуванням проведених досліджень авторами запропонована конс трукція ГКА зі змінною проточною робочою камерою з керамічного матеріа лу (рис. 3).

Кавітаційний змішувач містить послідовно сполучені конфузор, цилінд ричну проточну камеру з рухомим в осьовому напрямку кавітатором, прото чна камера виконана з керамічного матеріалу.

Рис. 3. ГКА (кавітаційний змішувач) зі змінною проточною робочою камерою з керамічного матеріалу

Кавітаційний змішувач працює таким чином: оброблюване середовище через патрубок підведення 2 надходить у проточну камеру 7 і натікає на роз мішений у ній конусоподібний кавітатор 6, за яким утворюються кавітаційні каверни, що генерують поле кавітаційних бульбашок, які насичують потік середовища за кавітатором 6. Захлопуючись, кавітаційні бульбашки утворю ють пульсуючі ударні хвилі і кумулятивні мікрострумки, що здійснюють ін тенсивне перемішування і спричинюють кавітаційно-ерозійний вплив на об роблюване середовище і проточну камеру. Крім того, переміщуючи кавітатор 6, закріплений на штоці 1, вздовж осі проточної камери 7, можна змінювати положення кавітатора 1 в робочій камері регулюючи тривалість її зношуван ня і, відповідно, експлуатації.

Застосування запропонованого технічного рішення для одержання ему льсій, суспензій у гідродинамічному кавітаційному полі дозволяє знизити ка вітаційне зношування робочої камери.

Список літератури: **1.** *Кавун В.П.* Дослідження ерозії неметалевих конструкційних матеріалів / *В.П. Кавун, О.А. Литвиненко, О.І. Некоз* // Наук. пр. Нац. ун-ту харч. технологій. – 2006. – № 18. – С. 57 – 59. **2.** *Лукасик К.* Научно-технические основы повышения эффективности работы и долговечности клапанных гомогенизаторов: дис. ... докт. техн. наук. / *К. Лукасик.* – Киев.: НУХТ, 2003. **3.** *Погодаев Л.И.* Режимы работы и долговечность деталей земленосных снарядов / *Л.И. Погодаев, Н.В. Лукин.* – М.: Транспорт, 1990. – 192 с. **4.** *Погодаев Л.И.* Структурно-энергетические модели надежности материалов и деталей машин / *Л.И. Погодаев, В.Н. Кузьмин.* – С-Пб.: Академия транспорта РФ, 2006. – 608 с.

Надійшла до редколегії 12.06.09

УДК 669.01: 621.9

Е.В. ШТЕФАН, канд. техн. наук, НУХТ, г. Киев, Украина

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Представлені основні принципи і методика побудови математичної моделі процесів механічної обробки дисперсних матеріалів. Розглянуті приклади практичного використання розроблених моделей в технологіях пресування керамічних мас, процесах обробки волого насичених дисперсних систем, формуванні та ущільненні сипких матеріалів.

The basic principles and technique of mathematical model construction of processes of machining disperse materials are submitted. The examples of practical application of the developed models in technologies of pressing of ceramic weights, processes of the sated by a moisture disperse systems processing, forming and condensation of loose materials are considered.

Постановка проблемы в общем виде и её связь с важными научными и практическими заданиями. Многие типы технологического оборудования горнорудной, энергетической, химической, фармацевтической и пищевой отраслей промышленности предназначены для измельчения, смешивания, разделения и уплотнения дисперсных материалов (ДМ) в зависимости от

назначения их переработки. Интенсификация соответствующих производственных процессов обуславливает все более жесткие требования к показателям эффективности роботы основных технологических систем. Поэтому при проектировании таких машин и аппаратов необходимо определение взаимосвязи между конструктивными (размеры рабочих зон машин, форма и скорости движения рабочих органов и т.п.) и технологическими (производительность машины, давление, температура, физико-механические характеристики обрабатываемого материала и т.п.) параметрами. Традиционный подход к проектированию такого типа оборудования основан на эмпирических зависимостях и экспериментальном опыте [1] и не позволяет дать количественную оценку взаимовлияния конструктивно-технологических параметров процессов обработки и структурно-механических характеристик сырья. Поэтому задача по использованию современных методов математического моделирования, позволяющих имитировать соответствующие процессы в реальных пространственно-временных измерениях, является актуальной.

Анализ последних исследований в области механической обработки (ДМ) свидетельствует, что для эффективного проектирования соответствующего технологического оборудования необходимо учитывать структурно-механические особенности обрабатываемых материалов и, в первую очередь, такие их реологические свойства, как упругость, пластичность, вязкость. В работах [1,2,4] заложены основные принципы построения математических моделей процессов механической обработки ДМ. Для повышения эффективности практического использования подобных математических моделей необходимо дальнейшее их совершенствование, направленное на возможность учета максимального количества конструктивно-технологических параметров.

Постановка задания заключается в разработке и апробации на конкретных примерах математических моделей процессов обработки ДМ.

В основу построения соответствующих математических моделей положена концепция представления ДМ в виде двухфазных смесей пористой или зернистой твердой деформированной структуры заполненной жидкостью или газом [1]. Для описания поведения ДМ использованы понятия напряжений, деформаций, плотности, а также скорости изменения этих параметров. Эти тензорные и скалярные характеристики имеют локальную природу и определяются при помощи операций предельного перехода, когда элементы пространства (объемы и поверхности) стягиваются к точкам. Поскольку каждая

дискретная частица дисперсной фазы взаимодействует с соседними частицами, распределение напряжений в ней неоднородно. Поэтому, для упрощения математического описания механического поведения ДМ будем использовать для соответствующих параметров пространственное осреднение по твердой и газо-жидкой фазам [5].

По аналогии с [1] общую методику разработки математической модели можно представить последовательностью следующих этапов:

1. Формулировка аналитических зависимостей, которые содержат параметры, описывающие расчетную схему объекта исследований. Эти соотношения должны иметь вид замкнутой системы уравнений, которая описывает поведение объекта исследований в реальных пространственно-временных измерениях (краевая задача математической физики).

2. Решение сформулированной задачи и разработка последовательности действий (алгоритма) по преобразованию входных параметров в выходные.

3. Реализация разработанного алгоритма в виде компьютерной программы, которая обеспечит автоматизацию проведения вычислительных экспериментов.

Каждый из вышеупомянутых этапов представляет собой отдельную, иногда, достаточно сложную задачу. Результатом выполнения каждого с данных трех этапов будем считать создание соответственно трех взаимосвязанных моделей - аналитической, алгоритмической и цифровой.

Таким образом, под математической моделью будем понимать теоретическую разработку в виде аналитической, алгоритмической и цифровой моделей, которая отображает все свойства объекта исследований в пределах разработанной расчетной схемы и позволяет автоматизировать её практическое использование с применением компьютерных технологий.

Аналитическая модель определяется свойствами объекта исследований и проблемной ориентации поставленной задачи [4]. В основу построения аналитической модели положены фундаментальные законы сохранения, которые описывают свойства объекта исследований. Конкретизация технологического процесса, для рассмотрения которого используется данная модель, реализуется заданием особенностей деформирования твердой фазы (реологии) и соответствующих режимов пространственно-временного изменения граничных условий. При этом учет движения жидкой фазы осуществляется заданием кинетики изменения объемных содержаний фаз, обусловленных фильтрационный механизмом [5].

праці НУХТ. – 2003. – № 14. – С. 32 – 35. 9. *Риндюк Д.В.* Розробка метода визначення оптимальних конструктивно-технологічних параметрів преса-гранулятора / *Д.В. Риндюк, Є.В. Штефан* // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – Одеса: 2006. – Вип. 28, Т. 2 – С. 202 – 205.

Поступила в редколлегию 15.06.0

УДК 664.7

Ю.І. БОЙКО, канд. техн. наук, НУХТ, г. Київ
Ю.Г. СУХЕНКО, докт. техн. наук, ВМУРОЛ "Україна"

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПОДРІБНЕННЯ В МІНІ-МЛИНАХ

Запропонований спосіб тонкого здрібнення відходів олійожирових культур, схему нового кулькового подрібнювача. Розглянуто будову та принцип роботи кулькового подрібнювача при тонкому здрібненні тонкого подрібнення відходів олійожирових культур.

The way of soft grinding of oil-fatty cultures wastes as well as sheme of new sphere grinder have been proposed. The construction and principle of working of sphere grinder in case of soft grinding of oil-fatty cultures wastes have been shown.

Постановка проблеми у загальному виді та її зв'язок з важливими науковими й практичними завданнями. Подрібнення зернової сировини – одна з основних технологічних операцій при виробництві борошна із зерна та зернопродуктів. Використання білкових добавок рослинного походження, в рецептурах хлібобулочних виробів дозволяє підвищити їх харчову та біологічну цінність, органолептичні та фізико-хімічні показники, дає змогу отримати якісний хліб з борошна пониженої якості. Перспективним джерелом білку для хлібопекарної галузі є вторинні продукти переробки круп'яної, борошномельної та олійножирової промисловості [1].

При цьому найбільший ефект досягається при комплексному застосуванні білкових добавок з урахуванням їх хімічного складу і дисперсності, які впливають на структурно-механічні властивості тіста та біохімічні процеси у ньому.

Аналіз останніх досліджень в харчовій промисловості використовується знежирене борошно з макух таких олійножирових культур зокрема

макухи амаранту, льону, сої. Його застосовують, як ферментативну функціональну добавку, що містить ліпоксигеназу, яка сприяє відбілюванню пшеничного хліба.

За кордоном харчове знежирене борошно із макух отримують методом пневматичного сепарування [2]. У вітчизняній промисловості знежирене борошно із макух одержують на технологічних лініях внаслідок рахунок подрібнення на вальцях та розсіювання на верстатах типу ЗРШ-6 [3]. Розмелювання макух на вальцьових верстатах приводить до залипання валків та абразивного пошкодження просіювальних сит розплющеними твердими пластинками продукту.

Постановка задачі є розроблення альтернативного способу тонкого подрібнення відходів олійожирових культур. Такий спосіб був запропонований і впроваджений авторами на виготовленому дослідному промисловому зразку нового кулькового подрібнювача [4].

Схема кулькового млина наведена на рисунку.

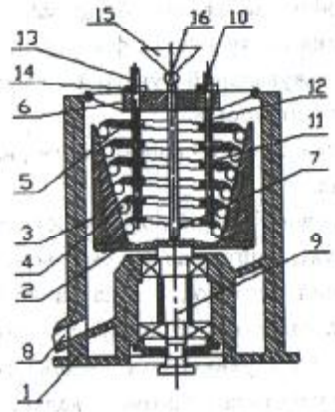


Рисунок – Схема кулькового подрібнювача:
1 – циліндричний корпус; 2 – обертовий стіл; 3 – конічне розмелювальне кільце; 4 – подрібнювальні кульки; 5 – притискні кільця; 6 – кришка; 7 – завантажувальний патрубок; 8 – розвантажувальний патрубок; 9 – вал; 10 – гайка; 11 – стяжні болти; 12 – дистанційні втулки; 13 – регулювальні болти; 14 – контр-гайка; 15 – завантажувальний бункер; 16 – дозатор.

Він складається із вертикального циліндричного корпуса 1, всередині якого на валу 9 закріплений обертовий стіл 2 з конічним розмелювальним

кільцем 3. Робоча поверхня розмелювального кільця виконана конічною для забезпечення рівномірного переміщення продукту вгору під час подрібнення та забезпечення складного осцилюючого руху розмелювальних кульок.

У верхній частині корпуса розміщена кришка 6, до якої за допомогою механізму регулювання, який складається з гайок 10, стяжних болтів 11, дистанційних втулок 12, прикріплений набір притискних кілець 5. Механізм регулювання забезпечує можливість зміни кута нахилу притискних кілець відносно вісі обертання вала 9 для регулюванні дисперсності помелу.

Нерухомі притискні кільця 5 збираються в пакет. Відстань між ними забезпечується дистанційними втулками 12, і є більшою за діаметр кульки, але меншою суми двох діаметрів кульки. Весь пакет стягується болтами 11, які, в свою чергу, закріплені за допомогою регулювальних болтів 13. Механізм регулювання нахилу притискних кілець працює таким чином. Послаблюється контр-гайка 14 і, за допомогою регулювального болта 13, змінюється його висота відносно кришки 6, що забезпечує необхідний кут нахилу. Після регулювання контр - гайка фіксується. До верхньої частини корпуса кріпиться завантажувальний бункер 15 з патрубком 7, а до нижньої - розвантажувальний патрубок 8.

Корпус подрібнювача є зварною конструкцією, на якій встановлюються всі вузли подрібнювача.

Подрібнення у кульковому подрібнювачі відбувається так.

Розмелюваний продукт, наприклад макуха льону, подається з бункера 15 через завантажувальний патрубок 7 і, за рахунок відцентрової сили, спочатку рівномірно розподіляється по дну обертового стола 2, а потім надходить на конічну робочу пóверхню розмелювального кільця 3 .

При обертанні на валу 9 стола 2 з розмелювальним кільцем 3 кульки 4, які знаходяться на поверхні розмелювального кільця та під дією відцентрової сили захоплюють продукт, який подрібнюється першим рядом кульок.

Шар продукту поступово рухається вгору по поверхні розмелювального кільця, проходячи послідовно сім рядів кульок.

Під час роботи млина кульки здійснюють сповільнений обертовий рух в горизонтальній площині і осцилюючий зворотно-поступальний рух у вертикальному напрямку, що викликає в подрібнюваній частинці одночасно

деформації стискання з зсувом. У верхній частині розмелювального кільця подрібнений продукт потрапляє у розвантажувальний патрубок 8 і виводиться з млина.

На кожному наступному ряді кульок збільшується кількості циклів навантаження на подрібнювальні частинки, що викликає додаткове їх руйнування за рахунок втоми. За рахунок цього питомі витрати електроенергії на подрібнення знижуються на 6 – 9 % у порівнянні з відомими способами розмелювання.

Висновки.

Конструкція дослідно-промислового млина забезпечила реалізацію нового способу подрібнення, який економічно ефективний, а сама машина виявилась достатньо надійною.

Такий ефект досягнутий за рахунок виключення відсутніх жорстких кінематичних зв'язків між робочими органами млина та завдяки автоматичному довільному регулюванню зазору між ними за принципами самоорганізації процесу.

Указані переваги роблять подрібнювач перспективним для отримання тонкодисперсних помелів макух з метою їх використання для покращення якості хлібобулочних виробів.

Використання кулькового подрібнювача в технологічній схемі дозволяє здійснювати більш повну переробку рослинної сировини, а також інтенсифікувати існуючі технологічні процеси і розширить межі їх використання.

В кульковому млині реалізовано новий спосіб здрібнення зернових продуктів кульками з одночасним використанням деформацій стиску та зсуву, що дозволяє розширити асортимент помелів і підвищити якість продуктів харчування на їх основі при зменшенні енерговитрат.

Список літератури: **1.** *Карнаушенко Л.І.* Використання рослинного білка в технології хлібобулочних виробів / *Л.І. Карнаушенко, Р.І. Шевченко* // Наукові праці ОДАХТ. – Одеса. – 1999. – Вип. 20. – С. 67 – 71. **2.** *Kenneth W. Becker.* Processing of Oilseeds to Meal and Protein Flakes / *Kenneth W. Becker* // Chemistry, Technology and Economics, French Lick, Indiana, 1969. **3.** *Лисицын А.Н.* Расширение переработки семян крестоцветых культур и льна для северных регионов России / *Лисицын А.Н., Григорьева В.Н.* // Масложировая промышленность. – 2000. – № 4. – С. 8 – 10. **4.** Пат. 65015А Україна, МКИ В 02 С 15/12, В 02 С 17/08. Спосіб тонкого подрібнення матеріалів і пристрій для його здійснення / *Ю.Г. Сухенко, Ю.І. Бойко, В.І. Білий.* № 2003043796; Заявлено 14.04.03; Опубл. 15.03.04, Бюл. № 3.

Надійшла до редколегії 18.06.09

УДК 666

Н.Д. ПИНЧУК, канд. тех. наук, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, г. Киев, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УПЛОТНЕНИЯ ПРИ ПРЕССОВАНИИ ГИДРОКСИАПАТИТА, СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СМЕСИ И СМЕСЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОКОМПОЗИТОВ

Вивчені насипна щільність, щільність утрясання, пористість утрясання й здатність до ущільнення при пресуванні порошків біогенного гідроксиапатиту, склотвірної й загальної суміші на їхній основі. Установлене, що саме шихта біокомпозиту має кращу здатність до ущільнення в порівнянні з її вихідними составляющими.

Bulk density, spillage density, spillage porosity and capacity for compacting under pressing of hydroxyapatite, glass forming mixture and their total mixture powders were studied. It was established that just biocomposite rowe have capacity for compacting comparing to their initial component.

На сегодня исследование гидроксиапатита и создание биокомпозитов на его основе занимают достойную нишу в области медицинского материаловедения [1 – 3]. Но в тоже время недостаточно изучены процессы уплотнения порошка биогенного гидроксиапатита и смесей на его основе, знание которых позволит объяснить физико-химические процессы, происходящие при получении композитов и усовершенствовать технологию их получения. Поэтому в данной работе основное внимание уделено исследованию процессов уплотнения порошков гидроксиапатита, стеклообразующей смеси и смесей на их основе для получения биокомпозитов.

Материалы и методы.

Для получения биокомпозитов на основе гидроксиапатита и стеклофазы в качестве исходных сырьевых материалов используют порошки биогенного гидроксиапатита и стеклообразующей смеси стекла системы $SiO_2 – Na_2O – B_2O_3$ с размером частиц меньше 160 мкм.

В ходе работы были определены насыпная плотность $\nu_{нас}$ и плотность утряски $\nu_{утр}$ порошков чистого биогенного гидроксиапатита, стеклообразующей смеси и общей смеси на их основе с соотношением компонентов 1 : 1. Исходя их насыпной плотности $\nu_{нас}$, объема утряски и плотности материала

порошков, были рассчитаны остальные объемные характеристики порошков, в том числе пористость, которая характеризует часть объема, который занимают поры в порошке.

Для исходной шихты композитов, так и двух ее основных составляющих были определены характеристики способности порошков к уплотнению при прессования и построены графические зависимости плотности прессовок одинакового сечения, которые спрессованы из одного порошка при разных удельных давлениях прессования.

Результаты и их обсуждение.

В таблице представлены результаты определения насыпной плотности и плотности утряски порошков двух основных составляющих шихты композитов – порошка биогенного гидроксиапатита и порошковой стеклообразующей смеси.

Таблица

Насыпная плотность, плотность утряски и пористость утряски исходных порошковых смесей для получения биокомпозитов

Материал	Плотность материала или смеси, г/см^3	Размер частиц, мкм	Насыпная плотность $\nu_{нас}$, г/см^3	Плотность утряски $\nu_к$, г/см^3	Плотность, %
Биогенный гидроксиапатит	3,00	< 160	0,53	0,78	74,0
Смесь стеклообразующих компонентов	2,34	< 160	0,39	0,55	76,5
Смесь биогенного гидроксиапатита и стеклообразующих компонентов (1 : 1)	2,62	< 160	0,52	0,77	70.6

Из таблицы можно сделать заключение, что порошок биогенного гидроксиапатита имеет как большую насыпную плотность, так и плотность утряски по сравнению со смесью стеклообразующих компонентов. Кроме того, насыпная плотность и плотность утряски смеси биогенного гидроксиапатита и стеклообразующих компонентов (1 : 1) очень близки к аналогичным характеристикам порошка чистого биогенного гидроксиапатита, несмотря на то

что указанная смесь содержит практически одинаковые количества гидроксиапатита и стеклообразующей смеси.

Интересным есть тот факт, что пористость утряски шихты композитов несколько ниже, чем пористость утряски ее отдельных составляющих. Это объясняется тем, что, возможно, именно при смешивании исходных порошков указанной шихты достигается более плотная укладка частиц порошка, чем для отдельных составляющих. Можно сделать вывод, что в результате более плотной укладки порошков именно для шихты композитов прессуемость и спекание будут лучше по сравнению с ее исходными составляющими.

Были установлены особенности прессования как исходной шихты композитов, так и двух ее основных составляющих – порошка биогенного гидроксиапатита и стеклообразующей смеси. Для шихты композитов и ее составляющих представлены в виде зависимости на рис. 1.

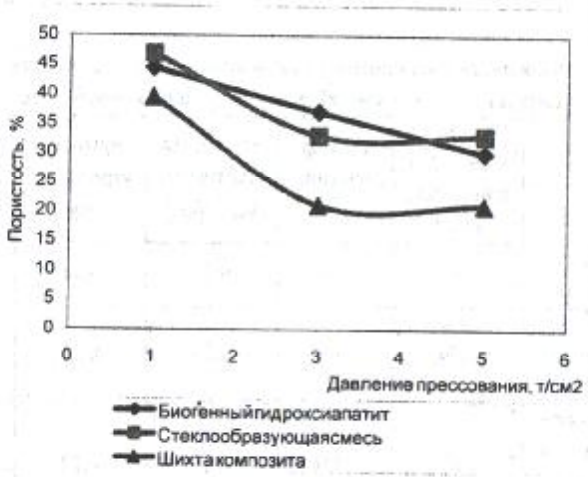


Рис. 1. Зависимость пористости прессовок исходных порошковых смесей для получения композитов от давления прессования.

Установлено, что наилучшая уплотняем ость наблюдается именно для шихты композитов, две основные составляющие которой уплотняются отдельно значительно хуже.

Возможно, это объясняется тем, что в данной смеси происходит взаимное усиление способности к уплотнению отдельных компонентов.

Уплотняемость порошка гидроксиапатита и отдельно стеклообразующей смеси близки, но их величины значительно меньше, чем уплотняемость их общей смеси – шихты композитов.

Шихта композитов при прессовании с использование давления прессования 5 т/см^2 не дает расслой в отличие от двух ее основных составляющих. Для порошка гидроксиапатита расслой наблюдается уже при использовании давления прессования 3 т/см^2, а для стеклообразующей смеси – 5 т/см^2.

Необычное поведение шихты композитов сохраняется и после спекания.

На рис. 2 представлено зависимость прессования исходной шихты композитов до спекания и измельченного композита после предварительного спекания. Предварительно спеченный материал измельчили и получили порошок композита. Композит после спекания также уплотняется значительно лучше, чем ее исходные составляющие. При давлении прессования до 2 т/см^2 порошок композита после спекания уплотняется даже лучше, чем до спекания. Кроме того, после предварительного спекания сохраняется свойство порошка композита сохраняет свойство порошка композитов не расслаиваться при прессовании.

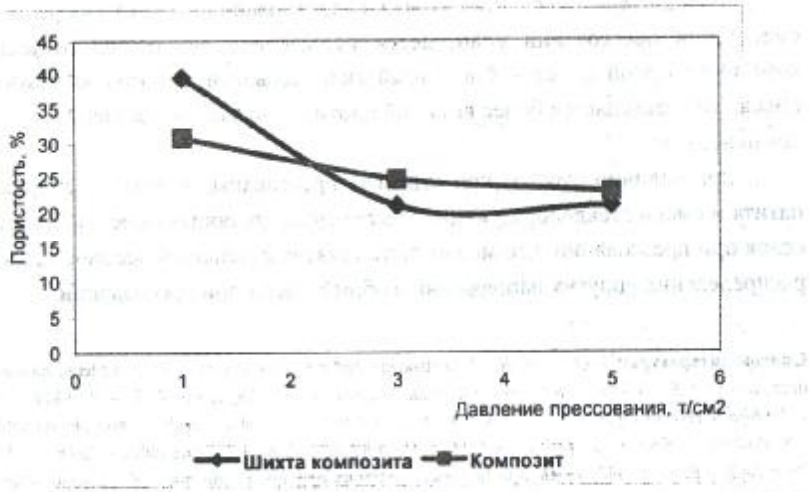


Рис. 2. Зависимость пористости прессовок шихты композита и спеченного при 800 °С

Объяснить тот факт, что шихта композитов при прессовании уплотняется значительно лучше, чем компоненты этой смеси, можно тем, что плот-

ность утряски указанной смеси значительно выше, чем плотность утряски гидроксиапатита и стеклообразующей смеси.

Так же, возможно в указанной смеси при прессовании существует большая однородность распределения упругих напряжений, чем при прессовании смеси порошков гидроксиапатита и стеклообразующей смеси.

Это объясняет тот факт, что их смесь не имеет расслоя при прессовании.

Установлено, что для порошка гидроксиапатита величина упругого последействия при прессовании может достигать 3 %, а в случае смеси стеклообразующих компонентов его значение может достигать и 4 %.

Можно сделать вывод, что исходные компоненты шихты композитов характеризуются достаточно высокими значениями упругого последействия, которые могут быть объяснены тем, что указанные материалы характеризуются высокой твердостью.

Выводы.

При исследовании прессования порошковых смесей биогенного гидрокснапатита и стеклообразующей шихты для получения биокомпозитов виявлены следующие особенности:

- порошковая смесь (биогенный гидроксиапатит и стеклообразующая смесь) при прессовании уплотняется значительно лучше, чем отдельные компоненты этой смеси – биогенный гидроксиапатит и стеклообразующая смесь, что объясняется более высокой плотностью утряски общей смеси всех компонентов;

- при наличии расслоя при отдельно прессованых порошках гидроксиапатита и смеси стеклообразующих компонентов их общая смесь не имеет расслоя при прессовании, что может быть связано с меньшей неоднородностью распределения упругих напряжений в общей смеси при прессовании.

Список литературы: **1.** *Oktar F. N.* Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite / *F.N. Oktar* // Acta Biomaterialia. – 2007. – Vol. 33, Issue № 7. – P. 1309 – 1314. **2.** *Padilla S.* Hydroxyapatite SiO_2 – CaO – P_2O_5 glass materials. In vitro bioactivity and biocompatibility / *S. Padilla, J. Roman, S. Sanchez-Salcedo, M. Vallet-Regi* // Acta Biomaterialia. – 2006. – Vol. 2, Issue № 3. – P. 331 – 342. **3.** *Alcaide M.* Biocompatibility markers for the study of interactions between osteoblasts and composite biomaterials / [*M. Alcaide, M.C. Serrano, R. Pagani et al.*] // Biomaterials. – 2009. – Vol. 30. – P. 45 – 51.

Поступила в редколлегию 12.06.09

УДК 662.46:678.742.2

Р.В. ЗАКУСИЛО, ГосНИИХП, г. Шостка
Е.А. ПАЩЕНКО, докт. техн. наук, ИСМ им. В.М. Бакуля, г. Киев

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКТОГЕНА ДЛЯ ДЕТОНИРУЮЩИХ ВОЛНОВОДОВ

Розглянуто проблеми, пов'язані з одержанням детонувального складу до детонуючого хвилеводу. Розрахунковим шляхом проаналізовані існуючі детонувальні склади низької щільності. Обґрунтовано необхідність використання методу фракційної перекристалізації октогену. Визначено технологічні параметри процесу одержання високодисперсного октогену з ацетонового розчину.

Problems related to the receipt of detonating composition for the shock-tube are considered. The necessity of the use method of fractional recrystallization of oktogen is grounded. The technological parameters of process for receipt of highly dispersible oktogen from acetone solution are experimentally proved.

Наиболее часто используемые в настоящее время в Украине средства инициирования, такие, как детонирующий шнур (ДШ) и электродетонаторы (ЭД), не только не понижают, но и увеличивают опасность проведения взрывных работ.

В настоящее время разработаны и применяются более безопасные иностранные неэлектрические системы инициирования (НСИ) с проводником детонационной волны низкоэнергетического типа – детонирующим волноводом (ДВ), такие, как: «Нонель» фирма Нитро Нобель Швеция, «Эксел» фирма Ай-Си-Ай Канада, «Примадет» фирма Инсайн-Бикфорд США, а также ряд других.

Была поставлена и выполнена задача разработки в Украине аналога вышеуказанных НСИ. Одним из важнейших элементов ДВ является детонирующий состав (ДС) на основе кристаллических бризантных взрывчатых веществ (ВВ) [1].

Для получения работоспособного мелкокристаллического ДС на основании имеющихся данных были проведены исследования рецептуры композиций, безопасности и эффективности существующих детонирующих составов разных типов волновода.

Проведена оценка следующих известных рецептур и методов нанесения детонирующего состава:

а) детонирующий состав [2] представляет собой смесь 91 % октогена

и 9 % порошка алюминия, размер частиц дс 10 – 30 мкм, количество наносимого ДС в полость трубки детонирующего волновода (поверхностная плотность заряда) – 2,7 г/м^2, диаметр полости трубки волновода 1,3 мм, тогда линейная плотность заряда:

$$P_{лин} = \rho_п s_п, \quad (1)$$

где $\rho_{лин}$ – линейная плотность заряда дс, г/м; $P_п$ – поверхностная плотность заряда дс, г/м^2; $S_п$ – площадь внутренней поверхности одного метра волновода, м^2.

$$S_п = 2\pi r_п l, \quad (2)$$

где $r_п$ – радиус полости волновода, м; L – длина, м (в нашем случае 1).

$S_п$= 0,004082 м^2; $P_{лин}$ = 0,011 г/м.

Ударная волна при данной плотности заряда достаточна для обеспечения стабильности срабатывания волновода;

б) первый детонирующий состав [3] представляет собой смесь порошка алюминия, бихромата калия и аммонированного сульфата, способ нанесения – продувание, поверхностная плотность заряда – 2,3 г/м^2, диаметр полости трубки волновода 3 мм, тогда линейная плотность заряда, согласно формулам (1) и (2):

$S_п$= 0,00942 м^2; $P_{лин}$ = 0,0254 г/м.

Получена скорость распространения фронта детонации 1000 м/с;

в) второй детонирующий состав [3] представляет собой смесь порошка алюминия, бихромата калия и аммонированного сульфата, способ нанесения – продувание, поверхностная плотность заряда – 2,3 г/м^2, диаметр полости трубки волновода 8 мм, тогда линейная плотность заряда, согласно формулам (1) и (2):

$S_п$= 0,02512 м^2; $P_{лин}$ = 0,0578 г/м.

Получена скорость распространения фронта детонации 1020 м/с;

г) третий детонирующий состав [3] представляет собой смесь порошка алюминия и бихромата калия, способ нанесения – продувание, поверхност-

ная плотность заряда – 0,239 г/м^2, диаметр полости трубки волновода 8 мм, тогда линейная плотность заряда, согласно формулам (1) и (2):

$S_п$= 0,02512 м^2; $P_{лин}$ = 0,006 г/м.

Волновод от КД-8 не срабатывает;

д) четвертый детонирующий состав [3] представляет собой смесь порошка алюминия, бихромата калия и сахара, способ нанесения – продувание, поверхностная плотность заряда – 2,1 г/м^2, диаметр полости трубки волновода 1,5 мм, тогда линейная плотность заряда, согласно формулам (1) и (2):

$S_п$= 0,00471 м^2; $P_{лин}$ = 0,0099 г/м.

Получена скорость распространения фронта детонации 1200 м/с;

е) детонирующий состав [4] представляет собой смесь ВВ – тэн или гексоген (52 – 92 %), окислителя (5 – 40 %) и клея – фторэластомерный клей viton^r, нитроцелюлоза, полиуретан, бутадиеннитриловая смола, фенолформальдегидная смола или их смесь (1,5 – 8 %), состав наносится методом приклеивания к несущей ленте, являющейся первым слоем волновода;

ж) детонирующий состав волновода к системе Нонель [5] представляет собой смесь октогена и алюминия, количество наносимого ДС в полость трубки детонирующего волновода (линейная плотность заряда) – 20 мг/м, диаметр полости трубки волновода 1,5 мм, тогда поверхностная плотность заряда, согласно формулам (1) и (2):

$S_п$= 0,00471м^2; $P_п$ = 4,25г/м^2.

Получена скорость распространения фронта детонации 2100 м/с.

Для получения стабильных детонационных характеристик детонирующего состава был разработан и предложен к использованию метод фракционной перекристаллизации октогена.

Для снижения опасности технологического процесса, в связи с тем, что октоген является бризантными ВВ, предложено использовать фракционную кристаллизацию из раствора [6].

Данный способ позволил получить кристаллы октогена необходимой формы и размеров – тетраэдральная форма, длина грани 50 мкм.

Были проведены исследования по определению физических параметров процесса получения данных кристаллов из ацетонового раствора.

При проведении экспериментальных работ по перекристаллизации было обнаружено большое расхождение в величине кристаллов октогена в зависимости от температурных условий окружающей среды, температуры ацетонового раствора октогена и температуры дистиллированной воды, использованной для осаждения кристаллов из раствора. Так, в зимнее время года, когда температура в лабораторном помещении не превышала 15 °С, насыпная плотность перекристаллизованного октогена не превышала 0,26 г/см^3, а в отдельных случаях составляла 0,14 г/см^3, что влекло за собой значительное ослабление чувствительности детонирующего состава. В тоже время летом, когда температура в лабораторном помещении достигала 33 °С, насыпная плотность возрастала и достигала 0,4 г/см^3. Если в первом случае взвесь выкристаллизовавшегося октогена образовывала на поверхности рабочего раствора пенку, что указывает на высокую дисперсность октогена, то во втором случае кристаллы практически полностью выпадали в осадок.

Поверхностная плотность кристаллов при перекристаллизации в холодных условиях составляла от 4200 до 5000 см^2, тогда как при перекристаллизации при повышенных температурах – не превышала 3300 см^2. С целью устранения такого разброса по величине кристаллов, а, следовательно, и в свойствах получаемого детонирующего состава, было принято решение о подогреве ацетонового раствора октогена не только во время растворения октогена, но и во время проведения процесса осаждения кристаллов. Также было решено подогревать дистиллированную воду, посредством которой осуществляется осаждение. При этом температура окружающей среды в лабораторном помещении должна поддерживаться в районе 20 °С, зимой за счет отопления, летом – кондиционирования. Выбор температур осуществлялся экспериментально, результаты эксперимента отражены на диаграмме рис. 1.

Эксперименты по перекристаллизации проводились при температурах, указанных на оси X, в интервале от 14 до 34 °С с шагом в 2 °С.

Из графика видно, что насыпная плотность детонирующего состава, а, следовательно, и величина кристаллов октогена, возрастает с ростом температуры среды, в которой данная перекристаллизация происходит. Однако, при температуре выше 30°С система приходит в равновесное состояние и рост кристаллов замедляется практически до остановки.

Исходя из расчетных данных, оптимальная насыпная плотность детонирующего состава находится в районе 0,36 г/см^3, чего, в соответствии с результатами экспериментов, отображенными на графике рис.1, можно добить-

ся перекристаллизацией при температуре раствора в интервале 26 – 27 °С.

Рис. 1. Зависимость насыпной плотности перекристаллизованного октогена от температуры раствора.

Выводы: исследования детонирующих составов для ДВ дали возможность разработать технологию фракционной кристаллизации октогена и разработать способ получения кристаллов с заданными характеристиками. ДС насыпной плотности 0,36 г/см^{3}можно получить перекристаллизацией при температуре раствора в интервале 26 – 27 °С.

Список литературы: **1.** Создание неэлектрической системы инициирования в Украине / [*Б.И. Шаров, В.Н. Филимонов, В.В. Баннишевский и др.*] // Сборник научных трудов Национальной горной академии Украины. – Днепропетровск: 2001. – № 11, Том 3. – С. 108 – 113. **2.** Пат. 4.493.261 США. Низкоэнергетический взрыватель, состоящий из пластиковой трубки, внутренняя поверхность которой покрыта взрывчатым веществом в виде порошка / *Л. Кристиансен.* – 11.05.1982. **3.** Пат. 4.660.474 США. Проводник ударной волны / *Д. Даниэль, Д. дос Сантос.* – 28.04.1987. **4.** Пат. 6.347.566 B1 США. Метод производства сигнал передающих взрывателей / *А.А. Работинский.* – 19.02.2002. **5.** Nonel system description // Nitro Nobel AB. – Gyttorp: Nora, 1998. – 32 с. **6.** *Закусило Р.В.* Фракционная кристаллизация октогена / *Р.В.Закусило, В.К. Лукашев, И.Н. Курганski* // Вісник Національного технічного університету України «КПІ». – Київ: ЗАТ "Техновибух", 2004. – (Серія "Гірництво"). – Вип. 11. – С. 20 – 23.

Поступила в редколлегию 23.06.09

УДК 621.762.214

Г.И. КРАПИВКО, соискатель, Институт восстанавливаемой энергетики, НАН Украины, г. Киев

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ SiO_2 ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ, ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКОЙ ОТХОДОВ РИСОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Досліджено можливість одержання порошків SiO_2 у процесі електронно–променевої обробки рисової лушпайки на установці, що містить прискорювач електронів із системою концентрованого випуску пучка електронів в атмосферу, випарну камеру, охолоджувач, електростатичний фільтр і бункер. Проведено процеси одержання порошків SiO_2 з рисової лушпайки в атмосфері повітря, перегрітої водяної пари та аргону. Показано, що мінімальний зміст вуглецю в порошку SiO_2 виходить при використанні водяної пари. Спектри фотолюмінісценції та комбінаційного розсіювання світла свідчать про те, що одержувані порошки SiO_2 містять нанокристали кремнію різного розміру.

The opportunity of reception of powders SiO_2 during electron beam processing a rice peel on the installation containing the electronic accelerator with system of concentrated release of a bunch electron in an atmosphere, the chamber, cooler, a electrostatic filter and the bunker is investigated. Processes of reception of powders SiO_2 of a rice peel in an atmosphere of air are spent, water pair and argon and is shown, that the minimal contents of carbon in powder SiO_2 turns out at use water pair. Spectra of a photoluminescence and combinational dispersion of light testify that received powders SiO_2 contain nanocrystal silicon of the various size.

Порошки SiO_2 высокой степени чистоты используются в фармацевтической, парфюмерной, керамической, электронной областях промышленности и перспективны для производства кремния, применяемого при изготовлении фотоэлектрических преобразователей солнечного излучения.

Основными методами получения порошков SiO_2 являются в настоящее время плазмохимическое осаждение и лазерная абляция чистого кремния. В настоящей работе исследуются возможности получения порошков чистого SiO_2 в процессе электронно-лучевой обработки рисовой шелухи, которая является отходом рисового производства. Суммарный объем этих отходов в мире достигает несколько миллионов тонн, т.к. рисовая шелуха составляет 20% от массы урожая риса.

Отличительной особенностью рисовой лузги является высокое содержание диоксида кремния, который содержится в виде гидратного аморфного кремнезема в форме опала. Содержание SiO_2 в сухом веществе составляет

около 20 %. Данная величина может изменяться, но незначительно. Она зависит от условий выращивания риса, типа почвы, содержания примеси в воде и др.

В таблице представлены содержания элементов таблицы Менделеева наиболее часто встречающиеся в рисовой шелухе различных стран, производителей риса [1 – 3]. Из анализа таблицы следует, что суммарное содержание примесных элементов в рисовой шелухе составляет около 0,6 %, при этом содержание электроактивных примесей переходных металлов составляет 0,054 %. Столь низкое содержание элементов примеси позволяет рассматривать рисовую шелуху в качестве перспективного сырья для получения высокочистого диоксида кремния, который может быть использован для изготовления полупроводникового кремния и в частности, кремния марки «солнечный», используемого для изготовления фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии.

Таблица

Содержание примесей в рисовой шелухе

Примесь %	Источники получения рисовой шелухи					
	США, Арканзас	Япония	Малайзия	Индия	Россия, Кубань	Украина, Херсонская область
Al	0,002	0,001	0,001	–	0,02	0,0009
B	0,002	0,0001	0,0001	–	–	–
Ca	0,1	0,1	0,1	0,704	0.1	–
Fe	0,002	0,002	0,002	0,946	0,09	0,02
K	0,4	0,8	0,12	1,175	0,3	–
Mg	0,09	0,02	0,03	0,256	0,3	0,0001
Mn	0,05	0,02	0,02	0,119	0,15	0,01
Na	0,002	0,005	0,002	0,51	0,03	0,002
P	0,1	0,02	0,005	–	0,007	0,0008
S	0,005	0,1	0,002	–	–	–
Ti	0,0002	0,00005	0,0001	–	0,002	0,00001
Cu	–	–	–	0,0031	0,0024	0,0005
Zn	–	–	–	0,0179	0,0018	0,00001

Цель и практические задачи. Целью работы является разработка методики получения SiO_2 высокой степени чистоты из рисовой шелухи в процессе ее обработки пучком электронов. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

– осуществить отбор и предварительную обработку рисовой шелухи;

– определить оптимальные параметры технологического процесса получения порошка SiO_2 из рисовой шелухи при облучении ее концентрированным пучком электронов;

– исследовать основные характеристики получаемого порошка SiO_2

Предварительная обработка рисовой шелухи включает:

1. Отмывку рисовой шелухи проточной водой для удаления поверхностных загрязнений.

2. Тщательную отмывку в дистиллированной и денонизованной воде.

3. Сушку в термическом шкафу при T = 60 – 70 °C.

В таблице представлены данные о свойствах рисовой шелухи, полученной при производстве риса на юге Херсонской области , после применения препарата «ФИТОП ФЛОРА–С». Однородность проб рисовой шелухи была достигнута аграрно–технологическими приемами, разработанными в Институте риса УААН (Херсонская область, Скадовский район, с. Антоновка).

Описание установки и методики получения порошка SiO_2. На рис. 1 представлена схема установки для получения порошков SiO_2 электронно-лучевым методом (ЭЛМ) из рисовой шелухи, которая состоит:

1– ускорителя электронов;

2 – системы выпуска луча в атмосферу;

3 – испарительной камеры с тиглем для размещения рисовой шелухи;

4 – охладителя в виде змеевика;

5 – бункера;

6 – электростатического фильтра.

Скорость испарения регулировалась с помощью изменения мощности электронного пучка, площадь которого на поверхности материала была около 1 $см^2$. При скоростях потока в охладителе 4 – 7 м/с (время пребывания частиц около 7 – 12 с.) происходит охлаждение испаряемых частиц и коагуляция их в конгломераты. Применение электростатического фильтра дает возможность сепарации конгломератов с размерами 1 – 5 мкм, что и обеспечивает улавливание их циклоном. В квазинепрерывном режиме производительность составила 1,6 г/мин при мощности в пучке 1,20 кВт. Загрузка реактора исходным материалом была периодическая, по 0,5кг. При мощности, потребляемой от сети, 5 кВт, затраты на испарение рисовой шелухи составили 3,5 кВт·ч/кг, КПД от мощности пучка – 45 %. Расчетная производительность, при номинальной мощности ускорителя 100 кВт, должна достичь 60 кг/час.

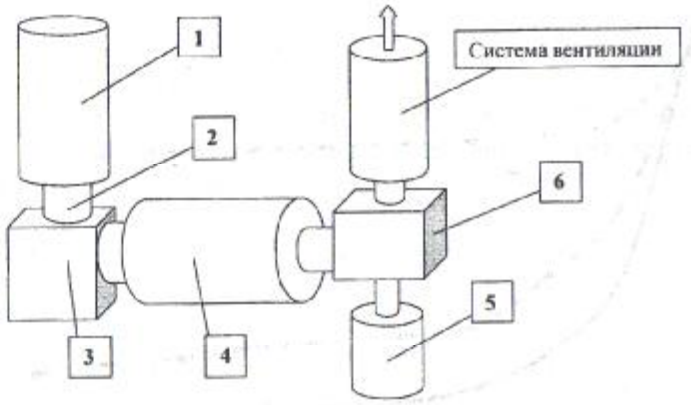


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Результаты и их обсуждение. Проведены эксперименты по изучению влияния скорости протока газа-носителя (воздуха, водяного пара, аргона), используемого для разбавления паров испаряемых материалов и мощности пучка электронов на удельную поверхность получаемого порошка SiO_2. Удельная поверхность порошка (измеренная по методу БЭТ), в экспериментах при скоростях продувки газа-носителя 10 – 40 л/с составила от 18 до 35 $м^2$/ г, а при потоке воздуха 250 л/с составляло 120 $м^2$/г.

Как следует из рис. 2, содержание углерода в получаемом порошке SiO_2 зависит от природы, времени подачи и скорости протекания газа-носителя (w), а также от коэффициента избытка газа–носителя (α).

Подача перегретого водяного пара при постоянных (α) и скорости подачи (w) – улучшает перемешивание частиц в слое, резко снижает остаточное содержание углерода в исследуемых образцах.

Оптимизация температуры процесса и коэффициента избытка газа–носителя позволило получить белую однородную золу с содержанием углерода меньше 0,0004 %, насыпным весом – 0,05 г/$см^3$, удельной поверхностью (0,2 – 0,4)$м^2$/г, удельным объёмом пор – (0,43 – 0,61) $см^3$/г, РН в 5 % водной суспензии – 6,9 – 7,1.

Порошки SiO_2 сформированные таким способом, были исследованы методами фотолюминесценции (ФЛ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). В спектрах ФЛ при комнатной температуре наблюдалась широкая полоса излучения, покрывающая диапазон длин волн от красного до голубого свечения (рис. 3).

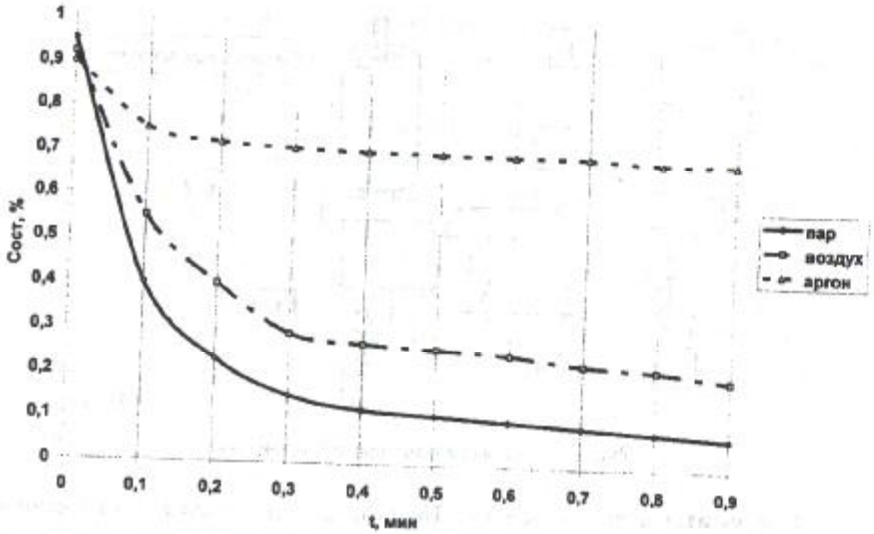


Рис. 2. Зависимость остаточного содержания углерода при α = 1,1; w – 0,11 м/сек.

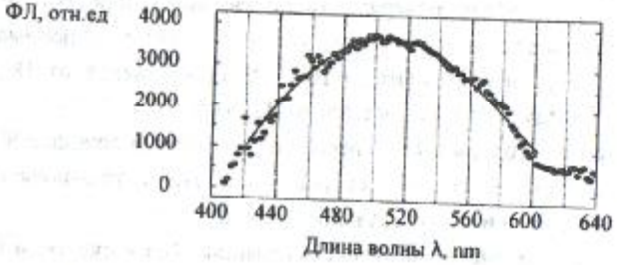


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции порошка SiO_2. ФЛ возбуждалась импульсным азотным лазером с длиной волны λ = 337нм. Температура Т=300 К.

Объяснить получение такого спектра ФЛ от порошка SiO_2 не представляется возможны, т.к. в этом диапазоне длин волн SiO_2 является прозрачным материалом. Подобный спектр наблюдается в пористом кремнии или нанокристаллическом порошке кремния и характеризует разброс нанокристаллов кремния по размерам: мелкие нанокристаллы дают голубое свечение, а большего размера излучают в красной области спектра [4]. Можно предположить, что в процессе испарения материала рисовой шелухи образуются нанокристаллы кремния, поверхность которых покрывается слоем естествен-

ного окисла в связи с наличием кислорода в газе-носителе. Полностью окисленные нанокристаллы не люминесцируют в данной области спектра. О наличии нанокристаллов кремния в порошке SiO_2 свидетельствуют спектры КРС, на которых сигнал от нанокристаллов кремния сдвинут по энергии от сигнала объемного монокристаллического кремния (рис. 4).

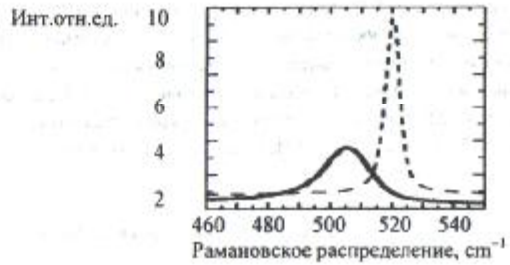


Рис. 4. Спектры КРС, сплошная линия – порошок SiO_2, пунктирная линия – объёмный кремний.

Выводы. Технологический процесс получения порошков диоксида кремния является непрерывным, экологически чистым, безотходным. В данной работе использовался оригинальный радиационный метод формирования порошков диоксида кремния с использованием испарения рисовой шелухи под воздействием мощного электронного пучка в атмосфере инертного газа (аргона) а также в атмосфере перегретого пара (Т = 100 – 110 °С) либо в потоке воздуха.

Преимущества выбранного метода формирования порошков, в сравнении с существующими заключаются в следующем.

Во-первых, это потенциально высокая производительность метода.

Так, эффективность методов использующих пиролиз – экологически вредны, применение мельниц приводит к внесению в порошок примесей, использование лазерной абляции, определяется средней мощностью лазера, но даже для современных, уникальных лазеров средняя мощность ограничена единицами киловатт. Мощность пучка электронов в ускорителях может достигать 100 киловатт.

Во-вторых, можно контролируемо управлять размерами нанокристаллов кремния, проводя их контролируемое окисление.

В-третьих, существует принципиальная возможность сепарации нанокристаллов по размерам, что очень важно для их потенциального применения.

Одним из таких применений (помимо производства оптоэлектронных приборов), в случае предварительного выщелачивания нанопорошок SiO_2 – идеальное сырье для гелиоэнергетики.

Список литературы: **1.** *Крапивко Г.И.* Получение и перспективы промышленного производства объемного солнечного кремния / *Г.И.Крапивко, Б.П.Масенко, В.В.Цыбуленко* // Вестник ХГТУ. – 2000. – № 3(9). – С. 85 – 90. **2.** *Крапивко Г.И.* Получение SiO_2 высокой степени чистоты из рисовой шелухи / [*Г.И.Крапивко, М.В.Повстяной, Б.П.Масенко и др.*] // Вестник ХГТУ. – 2004. – №2(20). – С. 153 – 159. **3.** Исследование физико-химических основ и оптимизация химико-технологических процессов извлечения кремния из содержащих кремний сырьевых источников региона: Отчет о НИР (заключительный) 1.86.0092078. / КубГУ. Руководитель *З.А. Темердашев.* – Краснодар. – 1988. – 144 с. **4.** *Ефремов М.Д.* Нанометровые кластеры и нанокристаллы кремния / [*М.Д. Ефремов, С.А. Аржанникова, В.А. Володин и др.*] // Вестник НГУ Серия: Физика – 2007. – Т. 2 – Вып. 2. – С.51 – 60.

Поступила в редколлегию 01.05.09

УДК 621.762

И.П. ФЕСЕНКО, докт. техн. наук, ***И.А. БОРИМСКИЙ***,
Т.И. СМИРНОВА, канд. техн. наук,
Д.А. СТРАТИЙЧУК, канд. техн. наук, ***В.И. ЧАСНЫК***,
Т.Б. СЕРБЕНЮК, ИСМ НАН Украины, г. Киев

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОГО РАЗМОЛА КАРБИДА КРЕМНИЯ

В представленной работе рассмотрены процессы высокоинтенсивного размола порошка карбида кремния. Используя гранулометрические исследования и электронную микроскопию, показано, что исходный микронный порошок карбида кремния измельчается до субмикронных фракций в результате трещинообразования и раскола частиц на несколько частей, что приводит к двухфракционному составу полученного порошка.

In this work the high intensity grinding processes of silicon carbide have been investigated. Granulometric and electron microscopy analysis showed that the initial powder of silicon carbide is ground up to sub micron fractions as a result of cracking and splitting of particles into several parts, this, in its turn, leads to bi-phase composition of the obtained powder.

Введение. При изготовлении композиционных материалов из тугоплавких соединений большое значение имеет получение высокоактивированных

исходных порошков определённого размера.

Для получения субмикронных фракций порошок карбида кремния (*SiC*) в состоянии поставки нуждается в предварительном размоле.

Карбид кремния кристаллизуется в двух основных модификациях: кубической со структурой сфалерита (*β-SiC*) до температуры 2093 °С и гексагональной плотноупакованной (*α-SiC*).

Модификация *α-SiC* образует большое количество гексагональных и ромбоэдрических политипов [1, 2]. Карбид кремния является веществом с сильными ковалентными связями, характеризуется высокой твердостью (30 – 32 ГПа) [3] и довольно низкой пластичностью [4].

Методика. Измельчение порошка карбида кремния проводилось в высокоэнергетической планетарной мельнице МПФ-1 (ЗАО ЦПМХ «Гефест», Санкт-Петербург, РФ). В планетарной мельнице центробежное ускорение, развиваемое мелющими телами, достигает значений 700 м/с^2, а энергонасыщенность – не менее 100 Вт/г.

Барабаны и мелющие тела (шары) изготовлены из высококачественных никелевых и титановых сплавов.

Объем барабанов планетарной мельницы составляет 800 см^3. Размол осуществляли в атмосфере воздуха без использования жидких сред. Соотношение (по массе) порошок обрабатываемого материала : мелющее тело было выбрано равным 1 : 5.

Гранулометрические исследования исходных порошков *SiC* проводили с помощью установки *LMS-30* (*SEISHIN ENTERPRISE*, Япония).

Установка *LMS-30* позволяет определять распределение частиц с размерами от 0,1 до 1000 мкм по размерам на основе дифракции и рассеяния излучения лазера.

Для калибровки установки применяли эталонную пластину *PPGP* (*Particle Pattern Glass Plate*), благодаря чему определяемые размеры частиц были близкими к их абсолютным значениям.

Для диспергирования проб порошка использовали ультразвуковой осциллятор. В качестве измерительной дисперсионной среды использовали дистиллированную воду.

Результаты исследования. Электронномикроскопические исследования на микроскопе *TESLA BS340* показали, что исходный порошок *SiC* состоит из неравноосных частиц осколочной формы с плоскими поверхностями огранки (рис. 1)

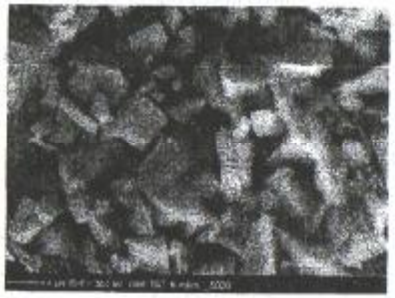


Рис. 1. SEM-изображение исходного порошка карбида кремния

Исходным порошком для исследования служил порошок производства ОАО «Запорожский абразивный комбината» (Украина) со средним размером частиц 3,226 мкм (рис. 2).

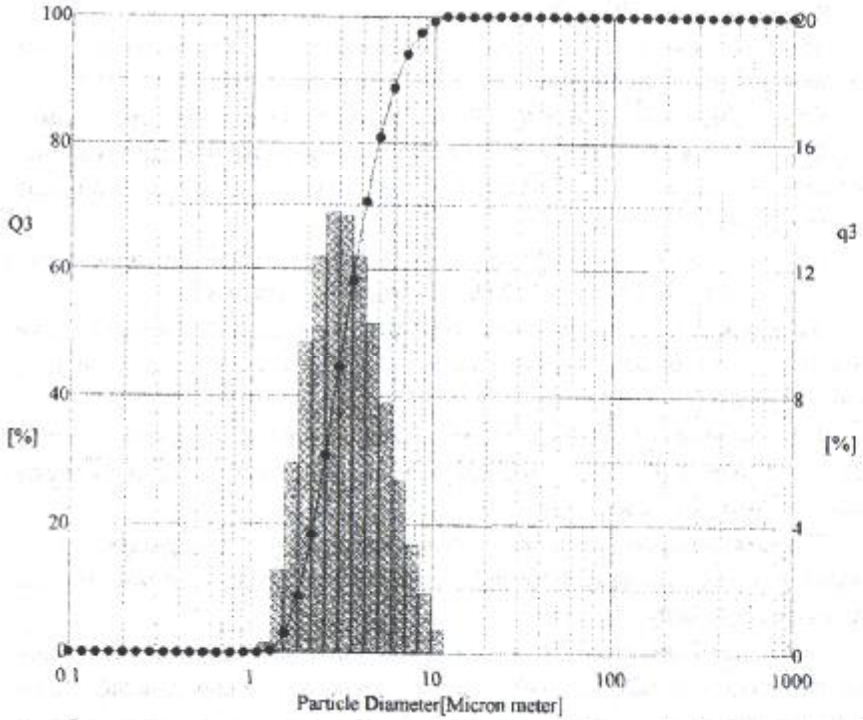


Рис. 2. Гранулометрический состав исходного порошка *SiC* Запорожского абразивного комбината

Гранулометрический анализ порошка *SiC* после размола свидетельствует об уменьшении среднего размера частиц до 2,533 мкм (рис. 3).

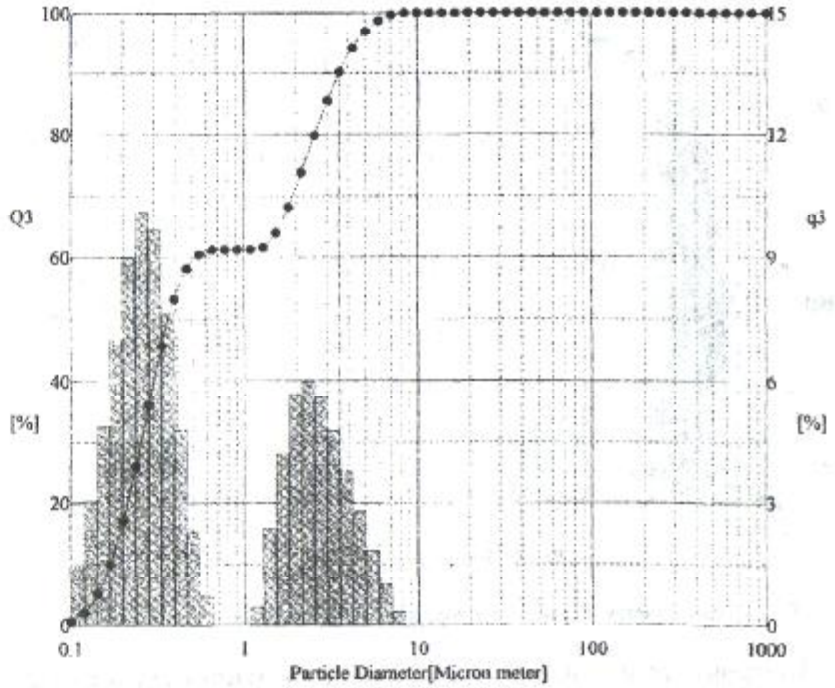


Рис. 3. Гранулометрический состав порошка *SiC* после размола в течение 30 с

При этом на графике распределения частиц по размерам имеется два максимума.

Увеличение времени размола до 45 с сопровождается уменьшением среднего размера частиц до 0,360 мкм (рис. 4).

На графике распределения частиц по размерам, как и в предыдущем случае, сохраняется два максимума.

Полученные результаты свидетельствуют об имеющем место расколе частиц карбида кремния в процессе дробления на две или больше частей в результате накопленных в процессе размола трещин.

Два максимума на графиках распределения частиц *SiC* по размерам остаются и при дальнейшем увеличении времени размола вплоть до 600 с.

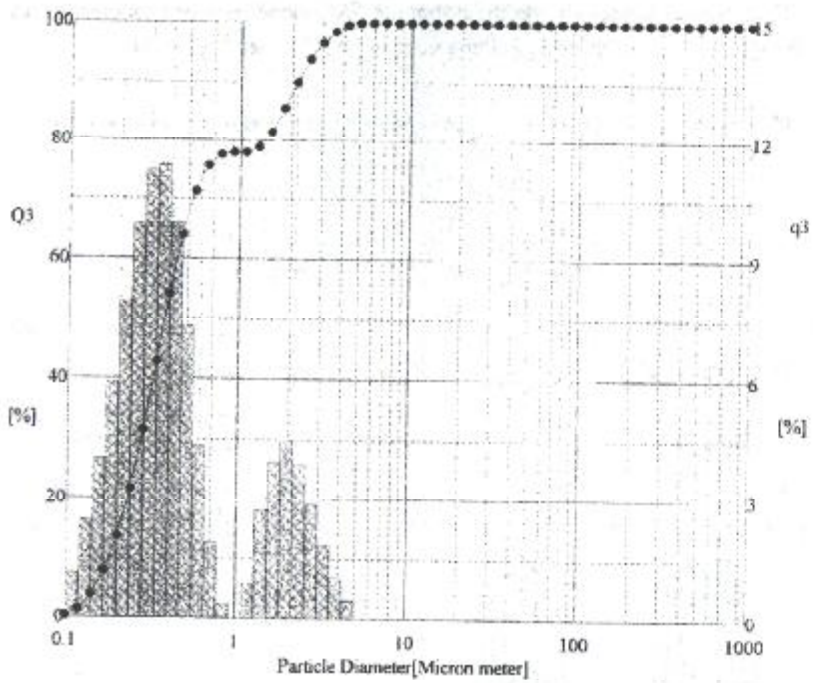


Рис. 4. Гранулометрический состав порошка *SiC* после размола в течение 45 с

Измерение среднего размера частиц и удельной поверхности частиц порошка *SiC* свидетельствует о скачкообразном увеличении более чем в 10 раз указанных выше параметров при времени обработки, превышающем 45 с, что доказывает эффективность использования метода высокоинтенсивного размола для получения мелкодисперсных порошков *SiC*.

Выводы. Размол микропорошка карбида кремния в планетарной мельнице сопровождается трещинообразованием и расколом частиц на несколько частей, что приводит к образованию субмикропорошка двухфракционного состава.

Список литературы: **1.** *Косолапова Т.Я.* Неметаллические тугоплавкие соединения / [*Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартницкая Т.С. и др.*]. – М.: Металлургия, 1985. – 224 с. **2.** *Гутман М.Б.* Материалы для электротермических установок : справочное пособие / *М.Б. Гутман.* – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 296 с. **3.** *Кислый П.С.* Карбид бора / [*П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарук, Б.Л. Грабчак*]. – Киев: Наукова думка, 1988. – 213 с. **4.** *Галанов Б.А.* Исследование механических свойств высокотвердых материалов методом индентирования / [*Б.А. Галанов, Ю.В. Мильман, С.И. Чугунова, И.В. Гончаров*] // Св. мат. – 1999. – № 3. – С. 25 – 38.

Поступила в редколлегию 20.05.09

УДК 621.921:547.639

А.Н. ЧЕРНЕНКО, ИСМ им. В.М. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ОСОБЕННОСТИ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ПОРОШКАМИ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА И МОНТМОРИЛЛОНИТА

В статті представлена модель що дозволяє оцінювати ефективну площу міжфазного контакту отвердженого зв'язуючого з наповнювачами. Експериментально підтверджено наявність кореляції розрахункового параметру – долі площі поверхні часток наповновача поза межами міжфазового контакту – з фізико механічними показниками композиту.

The model allowing estimating the effective square of interfacial area of hardened binding with filling compounds is presented. The correlation of a part of surface area of filling compound particles outside the limits of interfacial contact with physical-mechanical properties of a composite is experimentally confirmed.

Направленное регулирование структуры абразивных композиционных материалов на основе порошков синтетического алмаза и полимерных связующих предлагает использование мелкодисперсных порошков наполнителей. Значительный интерес в качестве наполнителя для алмазосодержащих инструментальных композитов представляет слоистый алюмосиликатный минерал – монтмориллонит. Особенности межфазного взаимодействия в наполненных системах, содержащих жидкие мономеры в сочетании с порошками алмаза и монтмориллонита, представляют интерес с точки зрения разработки нового поколения абразивных инструментальных композитов.

Формирование границы раздела порошка наполнителя с жидким мономером нужно рассматривать с учетом реологических факторов, а также тепловых эффектов при формировании контактной поверхности. При постоянстве свойств смачивающей жидкости межфазное взаимодействие поверхности наполнителя с винильным мономером достаточно полно описывается ха-

рактеристиками лиофильности системы такими, как смачиваемость при натекании и удельная работа смачивания. Если же контактирующая с поверхностью наполнителя жидкость находится в процессе полимеризации, то характеристики лиофильности становятся переменными величинами.

Для того, чтобы установить зависимость между лиофильностью исходной системы и свойствами отвержденной композиции, была сделана попытка найти простую модель, которая каким-то образом связала бы, например, удельную работу смачивания порошков полимеризующейся жидкостью с кинетикой полимеризации. Рассмотрим тонкую прослойку мономера вблизи поверхности кремнезема. Часть ее толщины приходится на адсорбированные молекулы метилметакрилата. Поскольку подвижность адсорбированных молекул ограничена, процесс полимеризации наиболее эффективно протекает в более удаленных от поверхности слоях мономера. По мере полимеризации уменьшение концентрации мономера в удаленном от поверхности слое компенсируется за счет части молекул адсорбционного слоя, таким образом, существует определенное распределение мономерных молекул между граничными и объемными слоями. При этом активные центры поверхности, освобождающиеся в результате перехода адсорбированных молекул в объем, образуют адгезионную связь с отдельными фрагментами формирующихся макромолекул. При высокой степени наполнения этот анализ можно распространить на весь реакционный объем. Изложенные соображения относятся к случаю, когда смачивание осуществлялось исходным мономером, который затем, после установления равновесия, подвергался отверждению.

Если же рассматривать смачивание адгезивом, находящимся на определенной стадии полимеризации то первоначально субстрат контактирует только с мономером. Растекающаяся капля "подстилает под себя дорожку" из более подвижных мономерных моле́кул [1]. Затем, однако, наступает своеобразная релаксация, когда некоторые молекулы мономера десорбируются с поверхности зерна и переходят в энергетически более выгодное положение внутри глобул, образованных макромолекулами. При использовании олигомера с относительно небольшой вязкостью процесс установления равновесия может происходить очень быстро. В этом случае также может существовать постоянное распределение молекул между граничным слоем и объемом. Предположим, что величина удельной работы смачивания прямо пропорциональна количеству мономерных молекул, находящихся в адсорбционном слое. Тогда должна существовать корреляция между суммарной концентрацией в полимеризующейся системе и удельной работой смачивания, измеренной капиллярным методом для олигомеров на разных стадиях полимеризации. Конверсия мономера экспериментально определялась путем калориметрического измерения тепла, выделяющегося при полимеризации.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные, отражающие зависимость степени конверсии β от времени в виде $1 - \beta = f(t)$

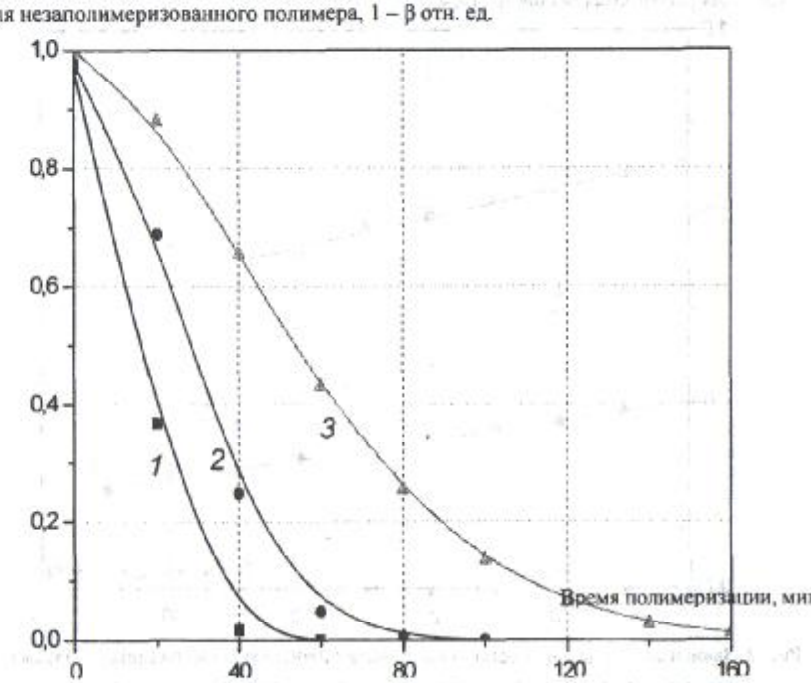


Рис. 1. Временная зависимость степени полимеризации метилметакрилата, наполненного:
1 – порошком синтетического алмаза АСМ 40/28 (объемная концентрация 50 %);
2 – порошком монтмориллонита (объемная концентрация 50 %);
3 – порошком монтмориллонита (объемная концентрация 70 %)

К числу факторов, влияющих на кинетику процессов в системе наполненной порошками синтетического алмаза и монтмориллонита, относятся, как и следовало ожидать, температура, концентрация инициатора, величина площади поверхности наполнителя на единицу объема мономера. Кроме того, скорость полимеризации можно регулировать путем модифицирования

поверхности порошка различными аппретами или оксидными покрытиями.

Экспериментальное определение работы смачивания проводилось капиллярным методом. При этом замеры удается сделать только на начальной стадии процесса, так как начиная со времени, соответствующего степени конверсии 15...20 %, резко возрастает вязкость. Соответствующие экспериментальные данные приведены на рис. 2.

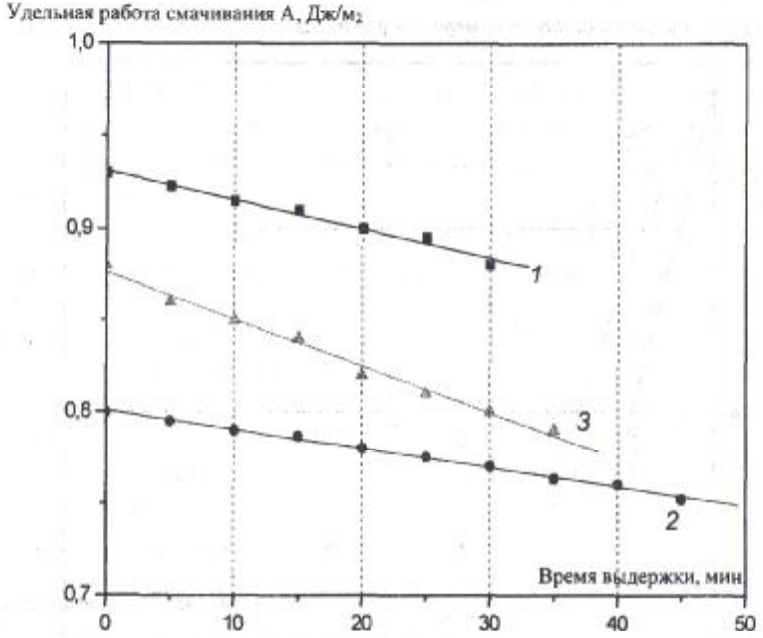


Рис. 2. Зависимость удельной работы смачивания наполнителя метилметакрилатом от времени выдержки системы при температуре полимеризации мономера:
1 – порошок синтетического алмаза АСМ 40/28 (объемная концентрация 50 %);
2 – порошок монтмориллонита (объемная концентрация 50 %);
3 – порошок монтмориллонита (объемная концентрация 70 %)

Изменение степени конверсии в процессе отверждения мономера хорошо описывается кинетическим уравнением $1-\beta = e^{-kt}$.

Следовательно, если верны изложенные выше соображения, связывающие лиофильность порошков наполнителей с кинетикой полимеризации жидкого мономера, то изменение работы смачивания по ходу процесса должно описываться выражением:

$$A = B \cdot e^{-kt} + C$$

где B и C – постоянные для данных условий полимеризации удельной поверхности и объемной доли наполнителя.

В соответствии с изложенной моделью удельная работа смачивания как функция времени полимеризации смачивающей жидкости монотонно убывает, асимптотически стремясь к некоторому пределу.

Результаты представлены на рис. 3 в виде зависимости:

$$A(t) = B \cdot F(t) + C$$

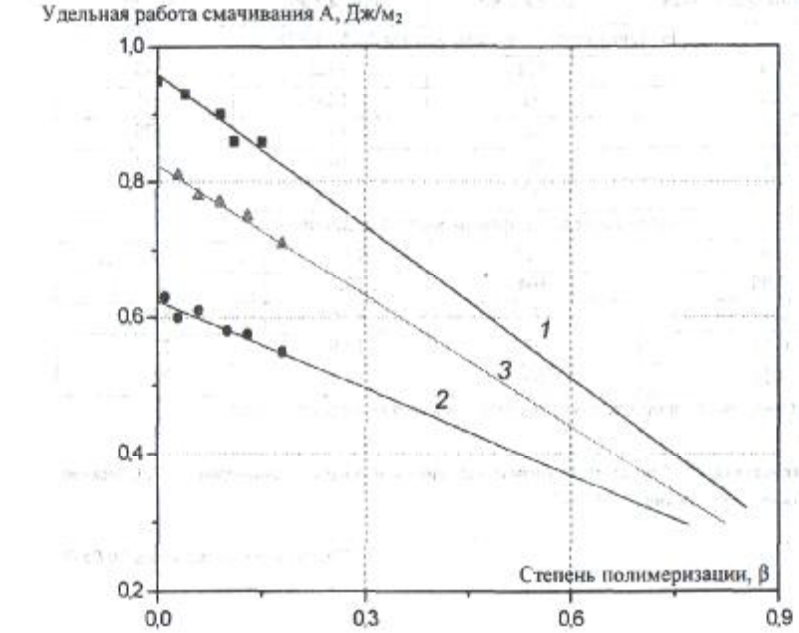


Рис. 3. Зависимость удельной работы смачивания наполнителя метилметакрилатом от степени полимеризации мономера:
1 – порошок синтетического алмаза АСМ 40/28 (объемная концентрация 50%);
2 – порошок монтмориллонита (объемная концентрация 50%);
3 – порошок монтмориллонита (объемная концентрация 70%)
Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – результат экстраполяции

Конечный результат вычислений – постоянная C. Величина соотношения C/A_0, где A_0 – удельная работа смачивания субстрата мономером, представляет собой долю поверхности порошка наполнителя, остающуюся вне контакта с полимером после полного отверждения системы. Подтверждением этого может служить корреляция величины отношения C/A_0 с различными физико-механическими свойствами композиции.

Результаты анализа приведены в таблице.

Таблица

Влияние реальной площади межфазного контакта на физико-механические свойства композитов

Доля поверхности вне адгезионного контакта	Предел прочности, МПа		Твердость, усл.ед.
	при сжатии	при изгибе	
Наполнитель – порошок алмаза АСМ 40/28			
0,04	131	13,0	83
0,09	91	12,0	75
0,12	65	11,0	70
0,15	60	10,1	62
0,17	57	9,9	61
Наполнитель – порошок монтмориллонита			
0,06	122	14,3	94
0,08	104	13,0	85
0,13	79	12,0	80
0,17	72	10,9	75
0,21	56	10,1	71

В качестве связующего в обоих случаях использовался метилметакрилат.

Список литературы: 1. *Вакула В.Л.* Физическая химия и адгезия полимеров / *В.Л. Вакула, Л.М. Притыкин.* – М.: Химия, 1984. – 222 с.

Поступила в редколлегию 20.05.09

УДК 546.185.732'46:543.226.

Н.М. АНТРАПЦЕВА, докт. хим. наук,
Н.В. ТКАЧЕВА,
А.А. КЛЮГВАНТ, НУБиП Украины, г. Киев

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИФОСФАТОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$

Встановлено послідовність термічних і структурних перетворень, що відбуваються під час термообробки дифосфатів твердого розчину $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ ($0 < x \le 0.69$). Конкретизовано склад, інтервали утворення та термічної стабільності продуктів їх часткового і повного зневоднення, що визначають зміну кольорової гами.

The sequence of thermal and structural transformations occurring during heat treatment of diphosphates of solid solution $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ ($0 < x \le 0.69$) is established. Composition, intervals of formation and thermal stability of products of their partial and full dehydration change of color scale are concretized.

Введение. Фосфаты кобальта (II) являются перспективными высококачественными термочувствительными пигментами, служат составной частью разнообразных термофосфатных декоративных покрытий [1]. Способность гидратированных фосфатов кобальта(II) изменять свой цвет при определенных температурах является следствием сложных термических и структурных превращений, сопровождающих термообработку кристаллогидратов [2].

В научной литературе имеются сведения о синтезе пигмента кобальта фиолетового темного обжигом $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ при 900 – 1000 °С.

Термическое поведение твердого раствора $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$, содержание кобальта (II) в кристаллической структуре которого возможно изменять в широких пределах $0 < x \le 0.69$, не изучено.

Цель данной роботы – установить состав, интервалы образования и термической стабильности продуктов обезвоживания $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$, определяющих изменение цветовой гаммы при его термообработке.

Экспериментальная часть. Твердый раствор дифосфатов состава $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ ($0 < x \le 0.69$) получали взаимодействием смеси водных растворов сульфатов кобальта(II) и магния с раствором калий дифосфата, аналогично описанному в [3]. В качестве основного объекта исследования

использовали дифосфат с максимальной степенью замещения кобальта (II) магнием – $Co_{1,31}Mg_{0,69}P_2O_7{\cdot}6H_2O$. Последовательность термических и структурных превращений изучали с использованием динамического (дериватограф Q-1500D) режима нагревания. Продукты его термообработки, полученные при температурах, соответствующих тепловым эффектам на кривых ДТА, анализировали, используя комплекс физико-химических методов анализа и количественную хроматографию на бумаге. Методическая часть работы аналогична изложенной в [4].

Результаты и их обсуждение. Термоаналитическими исследованиями установлено, что процессы, происходящие при нагревании $Co_{1,31}Mg_{0,69}P_2O_7{\cdot}6H_2O$ со скоростью 5 град/мин регистрируются на кривой ТГ двумя четкими ступенями потери массы в интервалах 323 – 485 К і 575 – 668К (рис. 1).

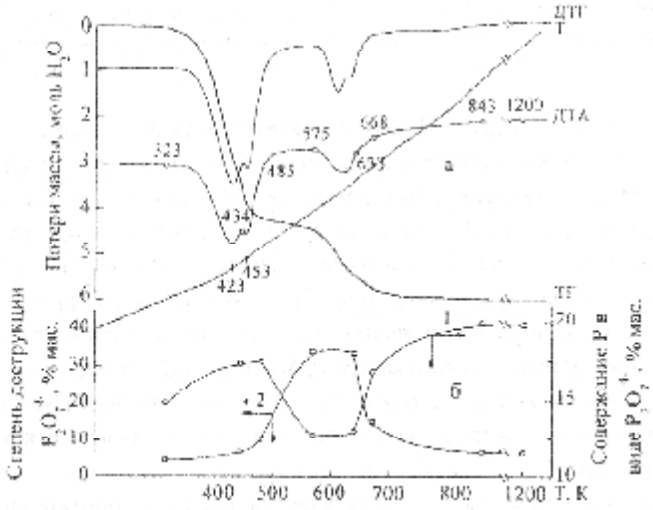


Рис. 1. Результаты комплексного исследования обезвоживания $Co_{1,31}Mg_{0,69}P_2O_7{\cdot}6H_2O$: а – кривые термического анализа; б – температурная зависимость содержания дифосфата в продуктах термообработки (1) и степени его деструкции (2); –о– – место отбора проб образца для анализа.

Кристаллическая структура $Co_{1,31}Mg_{0,69}P_2O_7{\cdot}6H_2O$ при нагревании до 434 и 485 К полностью не разрушается. Удаление воды при термообработке

$Co_{1,31}Mg_{0,69}P_2O_7{\cdot}6H_2O$ в этом температурном интервале приводит к образованию дифосфата меньшей гидратности – $Co_{1,31}Mg_{0,69}P_2O_7{\cdot}2H_2O$, который четко фиксируется, наряду с исходным гексагидратом, рядом новых интенсивных дифракционных отражений (рис. 2), характерных для $Co_2P_2O_7{\cdot}2H_2O$ [5]. Неэквивалентность ионов $P_2O_7^{4-}$, присутствующих в продуктах термообработки, регистрируется в их ИК спектрах появлением дополнительных полос в области диагностических частот P_2O_7-групп [6].

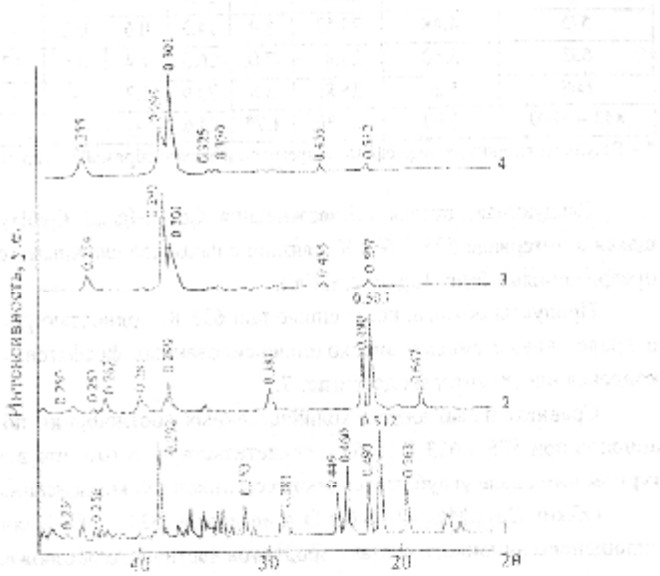


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов термообработки $Co_{1,3}Mg_{0,7}P_2O_7{\cdot}6H_2O$, полученных при 323 (1), 434 – 485 (2), 668 (3), 843 – 1200 К (4)

Повышение температуры обжига $Co_{1,31}Mg_{0,69}P_2O_7{\cdot}6H_2O$ с 485 до 575 К приводит к частичной аморфизации твердой фазы, что четко наблюдается на рентгенограммах и ИК спектрах образцов.

Согласно результатам хроматографического анализа, разрушение кристаллической структуры является следствием двух одновременно протекающих твердофазных процессов: один из них – деструкция дифосфатного аниона до монофосфатного. Второй – анионная конденсация, сопровождающаяся образованием полифосфатов линейного строения со степенью поликонденсации (n) 3 – 4 (таблица).

Таблица

Анионный состав продуктов термообработки $Co_{1.31}Mg_{0.69}P_2O_7{\cdot}6H_2O$

Температура, К	Потери массы, моль H_2O	$P_{общ.}$, % мас.	Содержание фосфора, % мас., в виде фосфата						
			моно-	ди-	три-	тетра-	пента-	гекса-	гепта-
323	-	18.01	0.8*	17.2	-	-	-	-	-
434	3.85	22.56	1.5*	21.1	-	-	-	-	-
485	4.18	23.05	2.3	20.7	-	-	-	-	-
575	4.48	23.53	8.4	14.3	0.6	0.2	-	-	-
633	5.50	25.89	7.0	16.3	1.4	0.6	0.3	<0.1	<0.1
668	5.80	25.86	3.8	20.9	1.2	-	-	-	-
843 – 1200	6.00	26.30	1.7*	24.6	-	-	-	-	-

* – Результат гидролиза дифосфата во время подготовки образца к анализу.

Следующая стадия обезвоживания $Co_{1.31}Mg_{0.69}P_2O_7{\cdot}6H_2O$, реализующаяся в интервале 575 – 668 К, связана с наиболее сложными структурными превращениями (рис. 1, рис. 2, табл.).

Продукты обжига, полученные при 633 К, полностью ретгеноаморфны и представлены смесью высококонденсированных фосфатов, степень поликонденсации (n) которых достигает 7.

Сравнительный анализ количественных соотношений полифосфатных анионов при 575 и 633 К (табл.), свидетельствует о том, что в этом температурном интервале углубляются процессы анионной конденсации.

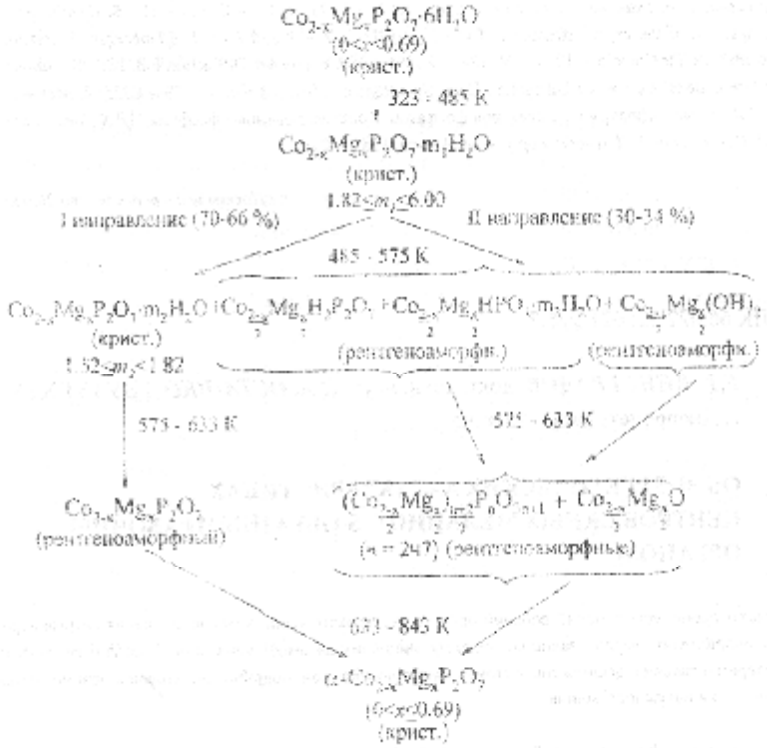
Обжиг $Co_{1.31}Mg_{0.69}P_2O_7{\cdot}6H_2O$ в интервале 633 – 668 К сопровождается упрощением анионного состава продуктов частичного обезвоживания (табл.).

Они представлены гетерофазной смесью моно-, ди- и трифосфата, основным компонентом которой является дифосфат (содержание его достигает 20.9 % мас.). Рентгенофазовым анализом в составе продуктов, полученных при 668 К, фиксируется образование кристаллической фазы – безводного дифосфата состава α-$Co_{1.31}Mg_{0.69}P_2O_7$, дифракционные отражения которого (рис. 2) аналогичны известным для α-$Co_2P_2O_7$ [6].

В ИК спектре полученного образца образование α-$Co_{1.31}Mg_{0.69}P_2O_7$ регистрируется появлением полос поглощения, аналогичных для α-$Co_2P_2O_7$: $\nu_{as}(PO_3)$ 1176 $см^{-1}$, $\nu_{as}(POP)$ 982 $см^{-1}$, $\nu_s(POP)$ 730 $см^{-1}$, $\nu(PO)$ 590, 429 $см^{-1}$ [7].

Полное обезвоживание $Co_{1.31}Mg_{0.69}P_2O_7{\cdot}6H_2O$ завершается при 843 К образованием α-$Co_{1.31}Mg_{0.69}P_2O_7$. Кристаллизуется α-$Co_{1.31}Mg_{0.69}P_2O_7$ в моноклинной сингонии (пр. гр. P21/c, Z = 8) с параметрами элементарной ячейки,

нм: a = 0.7020, b = 1.8312, c = 0.6032, β = 112.9, V = 0.350 $нм^3$. Общую схему последовательности физико-химических и структурных превращений, сопровождающих обезвоживание $Co_{1.31}Mg_{0.69}P_2O_7{\cdot}6H_2O$ ($0 < x \leq 0.69$), можно представить в виде:



Выводы.

Установлены состав, температурные интервалы образования и термической стабильности продуктов обезвоживания $Co_{1.31}Mg_{0.69}P_2O_7{\cdot}6H_2O$, которые определяют изменение его цвета.

По мере удаления воды из $Co_{1.31}Mg_{0.69}P_2O_7{\cdot}6H_2O$ поликристаллы розового цвета принимают фиолетовый оттенок при 485 К, который сохраняется до 633 К. Безводный α-$Co_{1.31}Mg_{0.69}P_2O_7$, образующийся при 668 К, представляет собой мелкодисперсные кристаллы темно-синего цвета, которые стабильны при нагревании до 1200 К.

Список литературы: 1. *Белецкий Е.Ф.* Химия и технология пигментов / *Е.Ф. Белецкий, И.В. Рыскин.* – Л.: Химия, 1974. – 656 с. 2. *Павлов О.Б.* Фосфатное связующее и его применение в изобразительном искусстве / *О.Б. Павлов* // Изв. АН СССР – 1979. – Сер. Неорган. материалы. – Т. 15, № 6. – С. 985 – 988. 3. *Антрапцева Н.М.* Об условиях синтеза твердого раствора $Zn_{1-x}Co_xP_2O_7{\cdot}5H_2O$ / *Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачова* // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007, № 6. – С. 7 – 12. 4. *Антрапцева Н.М.* Твердофазні термічні перетворення $Mn_2P_2O_7{\cdot}5H_2O$ / *Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачова* // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, № 10. – С. 104 – 111. 5. *Effenberger H.* Comparison of the crystal structures of $Co_3(XO_4)_2{\cdot}2H_2O$, X = P and As / *H. Effenberger, F. Pertlik* // Monatshefte für Chemie. – 1993. – V. 124. – P. 381 – 389. 6. Powder Diffraction File. JCPDS. Published by International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, USA. – 1986. – k. 79. – 0825. 7. *Мельникова Р.Я.* Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты / [*Р.Я. Мельникова, В.В. Пучковский, Б.Л. Дашбо и др.*]. – М.: Наука, 1985. – 240 с.

Поступила в редколлегию 20.05.09

УДК 66.022.32: 621.926.3

Б.В. ВИНОГРАДОВ, докт. техн. наук, ***И.А. ОСТАШКО***, ГВУЗ УГХТУ
г. Днепропетровск, Украина

ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ МЕЛЬНИЦ С S-ОБРАЗНЫМ РАБОЧИМ ОРГАНОМ

В статті пропонується новий робочий орган відцентрового млина, з метою зниження енерговитрат при подрібненні твердих залишків пролізу зношених автомобільних шин. Наведені результати експериментальних досліджень питомих енерговитрат при подрібненні, запропонований метод обчислення потужності млина.

New structural solution of centrifugal mills of shock action is offered in the article, with the purpose of increase of efficiency of their using for grinding down of hard tailings of pirolizis of threadbare motor-car tires. Conclusions are done on the basis of theoretical and experimental researches about efficiency of S-similar working organ and directions of subsequent researches are indicated.

Актуальность работы. Процессы измельчения широко используются во многих отраслях промышленности. В частности, химической промышленности при производстве минеральных удобрений, наполнителей красок, сырья при производстве вяжущих материалов и многих других видов продукции. Процессы измельчения являются весьма энергоемкими. В ряде работ отмечается, что в настоящее время на измельчение затрачивается 5 – 10 %

производимой в мире энергии [1]. Особо энергоемкими являются процессы тонкого и сверхтонкого измельчения, поэтому вопросы снижения удельных энергозатрат на измельчение того или другого материала являются наиболее актуальными.

Постановка цели и задачи исследования. Высокие энергозатраты процесса измельчения, прежде всего, связаны с тем, что используемые для измельчения машины имеют низкий КПД, который составляет несколько процентов [2]. Для тонкого измельчения материалов все более широкое применение находят среднеходные и центробежные мельницы, у которых удельный расход электроэнергии на измельчение материала почти в два раза ниже по сравнению с барабанными мельницами [2]. Удельные энергозатраты центробежно-ударных мельниц в значительной степени определяются конструкцией рабочего органа. В настоящее время наиболее широкое распространение в центробежных мельницах ударного действия получили рабочие органы, содержащие дисковый ротор с билльными элементами в виде полаток на периферии. При работе мельницы с таким рабочим органом энергия в основном расходуется на лобовое сопротивление среды и преодоление сил трения. Доля энергии, расходуемая непосредственно на разрушение материала, поэтому определенный интерес представляют исследования процесса измельчения материалов в мельницах, оборудованных рабочим органом с сравнительно небольшим лобовым сопротивлением и поверхностью трения.

В данной работе оценивается эффективность измельчения в центробежной мельнице оборудованной рабочим органом S – образной формы, одна из двух симметричных частей которого представлена на рис. 1.

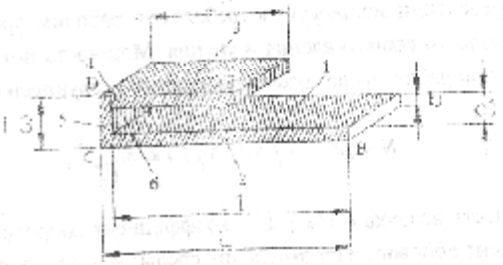


Рис. 1. Исследуемый S-образный рабочий орган

Предлагаемый рабочий орган обладает минимальным лобовым сопро-

тиванием и поверхностью трения. Тонкому измельчению подвергались твердые остатки пиролиза изношенных автомобильных шин, что необходимо для использования их в качестве наполнителя эластомеров.

Изложение основного материала и результаты исследований. Измельчение проводилось в лабораторной мельнице оборудованной S-образным рабочим органом длиной 69 мм и шириной 10 мм при частоте вращения ротора 8000 об/мин. После обработки материал извлекался и подвергался анализу на адсорбцию дибутилфталата (ДБФ), как показателя структурности.

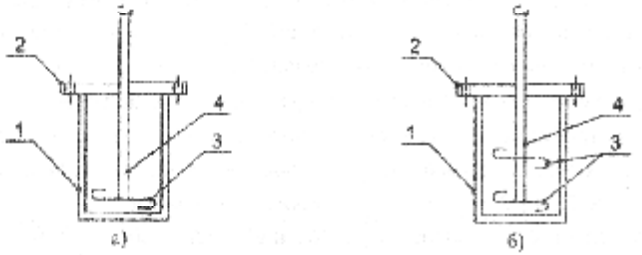


Рис. 2. Схема лабораторной установки.
Рабочие органы: а – S - образной формы; б – два S-образных рабочих органов;
1 – корпус; 2 – крышка; 3 – рабочий орган; 4 – вал.

На рис. 3 показано влияние удельных энергозатрат на показатель ДБФ для рабочих органов, (рис.2) соответственно.

Результаты экспериментов показали, что при измельчении твердых остатков пиролиза изношенных шин можно получить достаточно высокие показатели структурности при относительно небольших удельных энергозатратах. При определении мощности потребляемой рабочим органом, учитывались силы лобового сопротивления и трения. Мощность потребляемая рабочим органом при работе на воздухе определяется следующей формулой

$$N = \rho(C \cdot A_1 + \xi \cdot A_2) \cdot (k \cdot \omega_p)^3, \qquad (1)$$

где ρ – плотность воздуха (кг/м^3); C – коэффициент сопротивления трению; ξ – коэффициент лобового сопротивления среды; ω_p – угловая скорость ротора (рад/с); k – коэффициент, учитывающий действительное движение воздуха относительно рабочего органа (k<1); A_1, A_2 – коэффициенты учитывающие геомертические параметры рабочего органа.

$$A_1 = (b \cdot L^3 + L_1^3) \cdot \frac{3}{4} L + (b_1 \cdot L_3^2 + b_1 \cdot (L_3 - 2b)^2 \cdot L +$$
$$+ (b_1 \cdot \frac{L^3}{3} - b_1 \cdot \frac{(L - L_2)^3}{3} - b \cdot \frac{L^3}{3} - b \cdot \frac{(L - L_2)^3}{3} + \qquad (2)$$
$$+ b_1 \cdot \frac{(L-b)^3}{3}) \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{L^4 - (L - L_1)^4}{L^3 - (L - L_1)^3},$$

$$A_2 = \frac{3}{4} \cdot L^3 + L^3 + \frac{3}{4}(\frac{L^3}{3} - \frac{(L - L_1)^3}{3}) \cdot \frac{L^4 - (L - L_1)^4}{L^3 - (L - L_1)^3} \qquad (3)$$

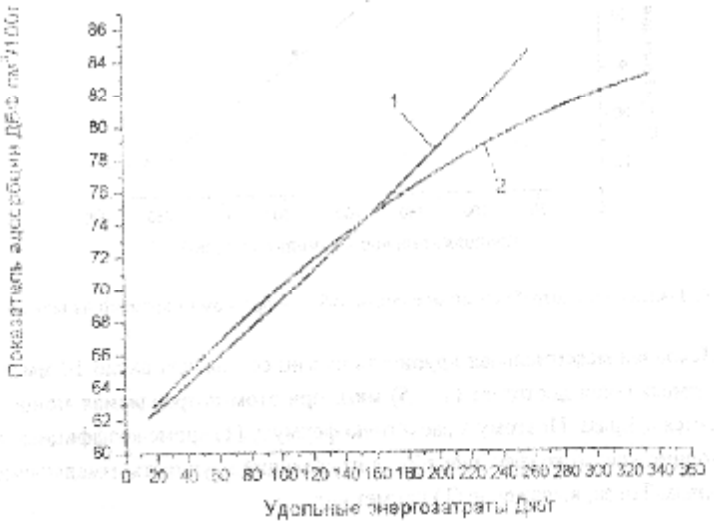


Рис. 3. Влияние удельных энергозатрат на показатель ДБФ
1,2 – для рабочих органов, представленных на (рис. 2) а, б, – соответственно.

В существующих методиках при расчете мощности принимают плотность смеси воздуха с измельчаемым материалом равномерно распределенную по всему объему. В действительности, в результате действия центробежных сил, плотность среды неравномерно распределена по рабочему объему и зависит от крупности измельчаемых частиц.

Кроме того от крупности частиц зависит относительная скорость смеси, чем крупнее частицы, тем меньше относительная скорость и больше потребляемая мощность. Последнее подтверждает экспериментальная зависимость потребляемой мощности от времени при измельчении твердых остатков пиролиза изношенных шин (рис. 4).

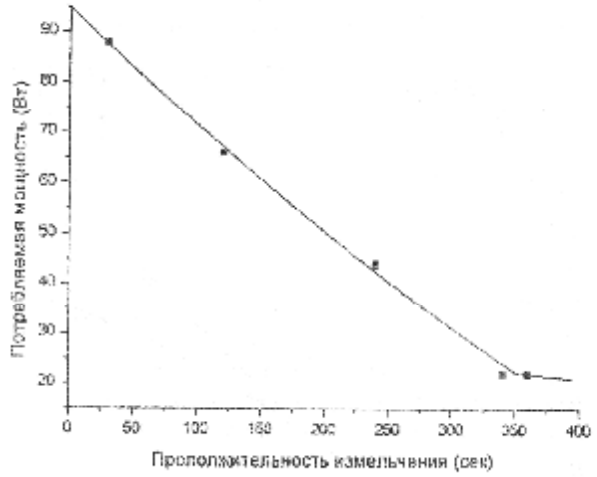


Рис. 4. Зависимость потребляемой мощности рабочим органом от времени измельчения

Исходная максимальная крупность частиц составляла около 10 мм и по мере измельчения достигает (1 – 5) мкм, при этом потребляемая мощность снижается в 4 раза. Поэтому в расчётную формулу (1) кроме коэффициента k, необходимо ввести коэффициент k_1, учитывающий крупность измельчаемого материала. Тогда, выражение (1) примет вид:

$$N = k_1 \rho (C \cdot A_1 + \xi \cdot A_2) \cdot (k \cdot \omega_p)^3, \qquad (4)$$

На рис. 5 представлена расчетная и экспериментальная зависимость потребляемой мощности от частоты вращения ротора. Сравнение расчетной и экспериментальной зависимости показало, что в условиях эксперимента $k^3 \cdot k_1 = 0{,}12$. Предполагая, что в конце процесса измельчения, при крупности частиц (1 – 5) мкм твердые частицы движутся с воздухом с одинаковой скоростью, получим коэффициент $k_1 = 1$. В этом случае $k = \sqrt[3]{0{,}12} / k_1 = 0{,}49$

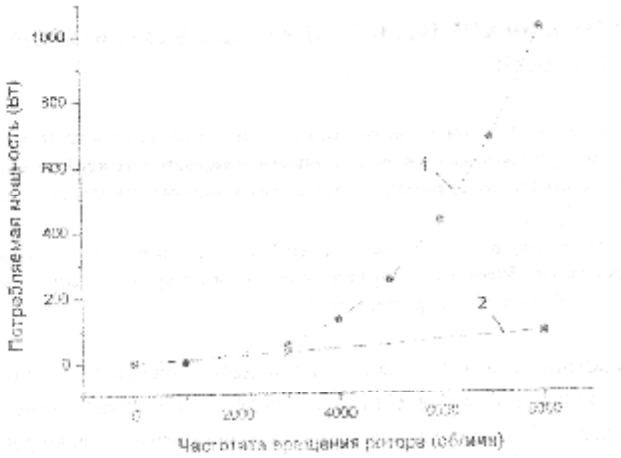


Рис. 5. Зависимость потребляемой мощности рабочим органом от частоты вращения: 1 – расчетные данные; 2 – экспериментальные данные.

Выводы:

1. Предложена формула, определяющая мощность потребляемую S-образным рабочим органом, которая зависит от геометрических параметров рабочего органа, плотности смеси, крупности твердых частиц, скорости относительного движения рабочего органа $k \cdot \omega_p$. Экспериментально установлено, что при измельчении твердых остатков пиролиза изношенных шин коэффициент, учитывающий действительное движение воздуха k, приблизительно равен 0,5.

2. Оборудование центробежной мельницы S-образным рабочим органом позволяет измельчать твердый остаток процесса пиролиза шин при относительно низких удельных энергозатратах.

Список литературы: 1. *Лопанов Л.А.* Среднеходные и тихоходные мельницы / Л.А. Лопанов, К.Ф. Родионов. – М.: 1961. – 366 с. 2. *Сергун Б.Е.* Дробление, измельчение и грохочение полимерных материалов / Б.Е. Сергун. – М.: 1985. – 285 с.

Поступила в редакцию 16.06.09

УДК 624.016:678:552.323

А.О. ТРЕТЯКОВ, канд. техн. наук, ДХТУ,
В.Ф. ГАНКЕВИЧ, канд. техн. наук, *Т.В. МАСЛОВА*, студент, ДНГУ

ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ АРМОВАНІ БАЗАЛЬТОВИМИ ВОЛОКНАМИ

Розглянуто питання армування полімерних композиційних матеріалів з базальтовими волокнами. Отримано полімерні композиції, армовані базальтовими волокнами антифрикційного призначення, які відрізняються високою працездатністю у широкому інтервалі навантажень.

The issues of reinforcing polymeric composite materials with basalt fibers have been considered. Polymeric compositions reinforced with basalt fibers of antifrictional purpose characterised with high performability in a wide range of exchings have been obtained

У волокнистих композитах армуючий наповнювач сприймає основні напруги, що виникають в композиції при дії зовнішніх навантажень. Матриця, яка заповнює собою простір між волокнами, забезпечує спільну роботу окремих волокон за рахунок власної твердості і взаємодії, що існує на границі розподілу матриця-волокно. Отже, механічні властивості композита визначаються трьома основними параметрами [1]:

- міцністю армуючих волокон;
- твердістю матриці;
- міцністю зв'язку на границі матриця-волокно.

Співвідношення цих параметрів характеризують весь комплекс механічних властивостей матеріалу і механізм його руйнування. Працездатність композита забезпечується як правильним вибором вихідних компонентів, так і раціональною технологією виробництва, що забезпечує міцний зв'язок між компонентами при збереженні первісних властивостей.

З ростом вмісту в композиті армуючого наповнювача міцністні властивості пластику зростають.

Однак, існує межа, після якої, зі збільшенням ступеня наповнення композиції волокнистим наповнювачем міцністні властивості різко погіршуються. Цей факт можна пояснити тим, що при збільшенні вмісту волокон у композиції не вдається забезпечити їхнє рівномірне просочення зв'язуючим, у результаті чого, міцність зв'язку між волокном і полімерною матрицею знижується і, як наслідок, знижуються міцністні характеристики композита.

Для вивчення впливу складу композита на механічні, теплофізичні і триботехнічні властивості ступінь наповнення зв'язуючого базальтовими і рослинними волокнами змінювали від 40 до 70 мас. % [2].

Властивості отриманих пластиків наповнених базальтовими волокнами представлені в таблиці. Аналізуючи отримані дані можна зробити висновок, що найбільш оптимальне співвідношення механічних і теплофізичних властивостей мають пластики, які містять 60 мас. % базальтових волокон.

Таблиця

Вплив вмісту базальтових волокон на механічні і теплофізичні властивості базальтопластиків на основі фенолоформальдегідного зв'язуючого СФ-010

Властивості	Вміст у композиті базальтових волокон, мас. %						
	40	45	50	55	60	65	70
Густина, кг/м³	1615	1682	1664	1678	1707	1728	1736
Міцність, МПа:							
при вигині	29,6	37,5	68,1	75,6	93,3	78,6	73,7
при стиску	12,4	21,4	54,4	58,3	60,9	47,3	31,4
Ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м²	26,0	26,2	26,3	27,2	39,0	35,4	35,9
Теплостійкість за Мартенсом, °С	141	145	170	179	185	180	165

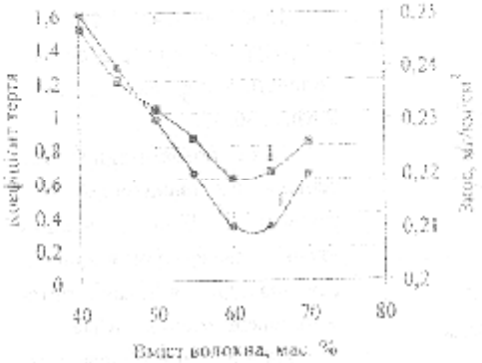


Рис. 1. Залежність коефіцієнта тертя (I) і інтенсивності зносу (II) базальтопластиків (без змащення) від вмісту армуючих волокон у композиті.

На рис. 1 зображені залежності коефіцієнта тертя та інтенсивності зносу базальтопластиків від вмісту волокон у композиті.

Виходячи з даних, представлених на рис. 1, можна зробити висновок, що найменше значення коефіцієнта тертя та інтенсивності зносу притаманне базальтопластикам, що містять 60 мас. % армуючого наповнювача.

Порівнюючи дані таблиці з даними рис. 1 слід за-

значити, що базальтопластики, які містять 60 мас. % базальтових волокон мають найвищі фізико-механічні показники та найкращі антифрикційні властивості і здатні з вуглепластиками [3]. Для базальтопластика, що містить 60 мас. % базальтового волокна було досліджено вплив питомого навантаження і швидкості ковзання на триботехнічні характеристики.

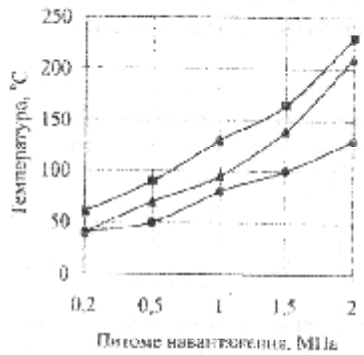


Рис. 2. Залежність температури в зоні тертя базальтопластика від швидкості ковзання (• - 0,3 м/с, ▲ - 0,5 м/с, ■ - 1,0 м/с) і питомого навантаження

На рис. 2 представлена залежність температури в зоні тертя базальтопластика від швидкості ковзання і питомого навантаження.

Виходячи з даних рис. 2 можна зробити висновок, що при швидкості 0,3 м/с температура в зоні тертя базальтопластика зростає, але при навантаженні 2 МПа залишається досить прийнятною (130°С) для роботи матеріалу, тому що теплостійкість базальтопластика дорівнює 185°С.

Для швидкості ковзання 0,5 м/с по досягненні питомого навантаження 2 МПа температура в зоні тертя досягає 210 °С, що значно вище теплостійкості матеріалу.

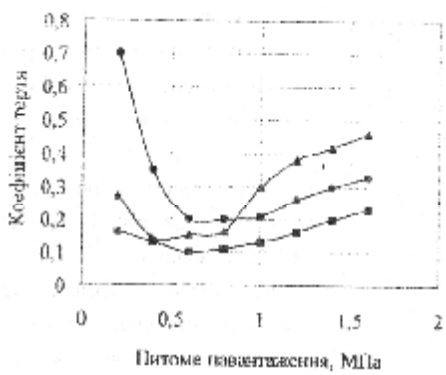


Рис. 3. Залежність коефіцієнта тертя базальтопластика від питомого навантаження при швидкостях ковзання: • – 0,3 м/с, ▲ – 0,5 м/с, ■ – 1,0 м/с

При швидкості 1,0 м/с температура в зоні тертя базальтопластика під навантаженням 2 Мпа 230 °С.

Отже працездатність матеріалу для швидкостей ковзання 0,5 і 1,0 м/с у наслідку високої температури в зоні тертя знаходиться нижче питомого навантаження 2 МПа.

На рис. 3 представлені залежності коефіцієнта тертя базальтопластика від швидкості ковзання і питомого навантаження. З даних рис. 3 видно, що для швидкості ковзання 0,3 м/с найнижчий коефіцієнт тертя притаманний базальтопластикам, які працюють при навантаженні 0,5 – 1,0 МПа; для швидкості ковзання 0,5 м/с зі збільшенням питомого навантаження коефіцієнт тертя змінюється не так значно як для швидкості 0,3 м/с; для швидкості ковзання 1,0 м/с зі збільшенням питомого навантаження коефіцієнт тертя змінюється різко і найменше значення приймає в інтервалі 0,3 – 0,5 МПа.

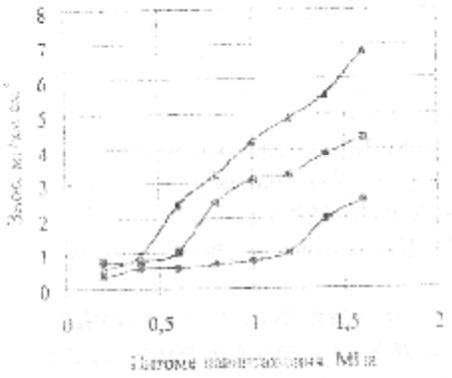


Рис. 4. Залежність інтенсивності зносу базальтопластика від питомого навантаження при швидкостях ковзання: • - 0,3 м/с, ▲ - 0,5 м/с, ■ - 1,0 м/с

На рис. 4 представлена залежність інтенсивності зносу базальтопластика від швидкості ковзання і питомого навантаження.

Для швидкості ковзання 0,3 м/с з підвищенням питомого навантаження до 1,0 МПа знос матеріалу збільшується плавно і повільно, а потім швидко зростає. Положиста ділянка на кривій для швидкості ковзання 0,3 м/с відповідає зміні навантаження від 0,2 МПа до 1,0 МПа.

Для швидкості ковзання 0,5 м/с цей інтервал складає 0,2 – 0,6 МПа, а потім спостерігається різке збільшення зносу матеріалу.

Для швидкості ковзання 1,0 м/с – 0,2 – 0,4 МПа, а починаючи з 0,4 МПа знос різко збільшується.

Основною характеристикою, що визначає граничні умови експлуатації матеріалу є фактор *PV* (добуток питомого навантаження на швидкість ковзання) [4]. У результаті досліджень встановлено, що базальтопластики можуть працювати при значеннях критерію PV не більш 0,6 МПа·м/с.

Список літератури: 1. *Михайлин Ю. А.* Связующие для полимерных композиционных материалов / *Михайлин Ю. А., Кербер М. Л., Горбунова И. Ю.* // Пластические массы. – 2002. – № 2. – С. 14 – 21. 2. *Третьяков А.О.* Влияние состава на физико-механические свойства базальтопластиков на основе фенолоформальдегидного связующего / *Третьяков А.О., Гришина Т.Л., Бащенко П.Н.* // 1 Регіональної конференції молодих вчених, та студентів з актуальних питань хімії і тези доповідей. – Дніпропетровськ – 1999. – С. 94. 3. *Treljakov A.O.* Untersuchung der Verarbeitung und Eigenschaften der mit Fasern verstärkten Phenoplaste / *A.O. Treljakov, P.I. Baschtanik*

M.W. Barmaier // Tecknomist 2001. – Chemnix. – 2001. – P. 195. 4. Основы трибологии / Под ред. *А. В. Чичинадзе.* – М.: Наука и техника, 1995. – 778 с.

Поступила в редколлегию 17.06.2009

УДК 622.73

П.И. ПИЛОВ, докт. техн. наук, ДНГУ,
Л.Ж. ГОРОВЕЦ, докт. техн. наук, ДНГУ, г. Днепропетровск,
В.И. БОВЕНКО, докт. техн. наук, МГТУ, г. Москва,
Н.С. ПРЯДКО, канд. техн. наук, ИТМ НАН Украины,
И.В. ВЕРХОРОБИНА, ИГТМ НАН Украины, г. Днепропетровск

О ПОВЫШЕНИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА СТРУЙНОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКУСТИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

Встановлено акустичні параметри, які характеризують ефективність струменевого подрібнення, що дозволяє їх використовувати для регулювання процесу.

The acoustic parameters describing efficiency of jet crushing that allows to use them for management of processare established

Введение.

К числу показателей эффективности измельчения относят удельную производительность мельницы, затраты энергии на единицу образованной поверхности или массы готового продукта. Струйные измельчительные установки рационально используются при получении высокодисперсных порошков, когда важна не только величина образованной поверхности, но и энергетическое состояние частиц измельченного продукта, предназначенного для последующего технологического передела (растворения, спекания, изготовления высокопрочных изделий и т.д.) [1 – 3].

При струйном измельчении наблюдается значительное повышение реакционной способности измельченных частиц, обусловленное тем, что свежеобразованная поверхность диспергированного вещества содержит активные функциональные группы А атомов; причем, их содержание по отношению к

числу структурных единиц В остова кристаллической решетки частицы пропорционально параметру S/V: $\frac{A}{B} \approx \frac{S}{V} \approx d^{-1}$ (V – объем разрушенной частицы, S – площадь образованной поверхности, d – обобщенный размер частиц измельченного продукта) [1]. Прирост удельной поверхности ΔS/V ($\Delta S \equiv S$) называют параметром дисперсности и используют для прогнозной оценки степени механоактивации измельченных частиц менее 100 мкм.

Установлена теоретическая взаимосвязь между параметром дисперсности ΔS/V и энергетическими свойствами измельчаемого материала, характеризуемыми величиной γ удельной поверхностной энергии, коэффициентом $\eta_д$ полезного действия диспергирования, критической плотностью энергии WV при разрушении и локальной плотностью WΔV энергии в зоне диспергирования разрушаемого тела: $\Delta S/V \approx (W\Delta V\, в_д\, \eta_д) / \gamma$; $WV \approx \gamma / (d\, \eta_д)$. В указанных формулах – $WV = \sigma_в \varepsilon_в /2$, МДж/м3, $\sigma_в$ – предел прочности на сжатие; $\varepsilon_в$, $\varepsilon_д$ – соответственно относительная деформация на пределе прочности и на стадии диспергирования [1].

Из этого следует, что повышение эффективности измельчения возможно в результате увеличения плотности энергии при разрушении WV измельчаемых частиц. В частности, при струйном измельчении возможно варьирование параметра WV за счет изменения скорости встречных ударов и соответственно скорости динамической деформации при разрушении частиц в зависимости от степени загрузки струй твердой фазой.

В этой связи актуальной проблемой является поиск и поддержание эффективного режима измельчения частиц в струях, при котором достигается высокий уровень WV и в результате максимальная производительность струйной мельницы по готовому продукту при соблюдении требуемой дисперсности порошка.

Цель работы.

В данной работе решалась задача исследования акустического излучения зоны помола в различных состояниях загрузки струй и определение связи производительности мельницы с акустическими параметрами процесса. Для измельчения использовалась противоточная струйная установка лабораторного типоразмера производительностью 2 – 30 кг/ч. Производительность мельницы рассчитывалась на основе взвешивания готового продукта, осажденного в циклоне. Масса порций загружаемого материала составляла m = 0,5 – 1,0 кг, интервал их загрузки – 3 – 8 мин. Измельче-

нию подвергался шамот крупностью менее 2,5 мм; частота вращения ротора классификатора типа КОВ составила n = 600 мин$^{-1}$; давление сжатого воздуха – P = 0,3 МПа.

На рис. 1 показано изменение производительности струйной мельницы в различных режимах загрузки струй (подача порций исходного материала обозначена стрелками; пунктир – к графику 1; сплошная линия – к графику 2). При этом параметры энергоносителя, режим классификации, крупность исходного материала поддерживались на неизменном уровне.

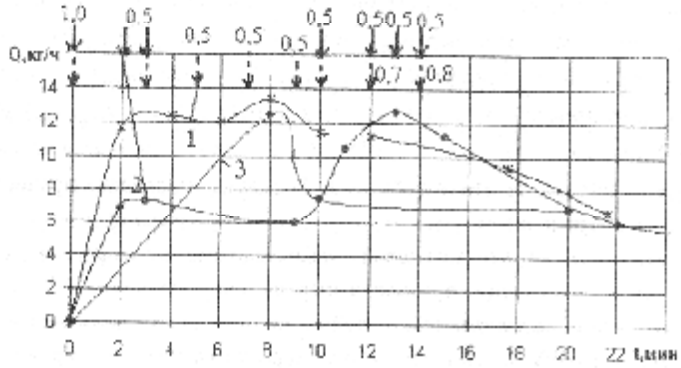


Рис. 1. Зависимость производительности Q мельницы от загрузка струй материалом:
– оптимальный режим загрузки струй материалом ($Q_{ср}$=10,36кг/ч);
– режим с перегрузкой мельницы ($Q_{ср}$=7,58 кг/ч);
– режим без догрузки ($Q_{ср}$=9,11 кг/ч).

Опытами установлена необходимость своевременного контроля момента достижения оптимальных условий измельчения (график 1 рис.1) для подачи очередной порции исходного материала.

В случае задержки подачи материала (кривая 3 рис. 1) струя разгружается, что обусловливает снижение числа и вероятности встречных ударов частиц в зоне помола, и соответственно уменьшение производительности мельницы.

В процессе измельчения возможна некоторая перегрузка струй материалом, при которой также происходит отклонение производительности от максимального уровня по другой причине, в результате уменьшения скорости разгона частиц из-за превышения их оптимальной концентрации в струе

(график 2 на рис. 1). Если не прекратить подачу материала, может наступить недопустимый аварийный "завал" помольной камеры. В последнем случае в системе мельницы вместо измельчения происходит непрерывное или пульсирующее пневмотранспортирование, с резким падением производительности, а далее – длительным восстановлением (после отключения подачи материала) оптимального режима измельчения. Акустическая эмиссия измерялась в зоне помола с помощью широкополосного апериодического датчика, смонтированного на торце латунного волновода [4]. Другой конец волновода размещался внутри помольной камеры мельницы. Датчик соединяли с аналого-цифровым преобразователем акустических сигналов (АС) и компьютером.

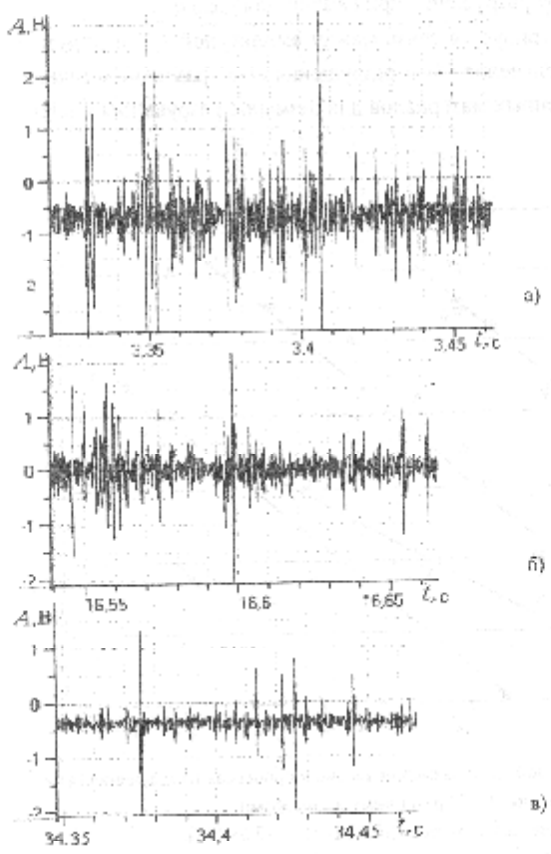


Рис. 2. Кинетика амплитуд АС в различных режимах измельчения.
а) загрузка; б) рабочий режим, в) – разгрузка

На рис. 2 показана кинетика величин амплитуды АС в зависимости от стадии загрузки струй материалом (загрузка, рабочий режим, разгрузка). Видно, что на стадии загрузки струй материалом амплитуды АС могут отличаться на порядок, тогда как в рабочем режиме измельчения и на стадии разгрузки струй в результате удаления наиболее

тонких частиц продукта различие амплитуд уменьшается до 2 – 3 раз.

Анализ амплитудных спектров позволяет считать характеристикой крупности исходного материала – распределение амплитуд АС на стадии загрузки, тогда как акустические сигналы на стадии разгрузки могут характеризовать размеры частиц циркулирующей нагрузки (возврата продукта классификатора в инжекторы). Полагаем, что контроль значений амплитуд АС целесообразен в акустическом мониторинге крупности измельчаемых частиц, поскольку согласно опытным данным работ [5, 6] величина амплитуды АС пропорциональна размеру разрушения при сжатии или ударах.

На рис. 3. иллюстрируется связь между амплитудой АС и размером частиц в процессах измельчения (4) и разрушения (1-3) различными способами различных гетерогенных материалов для размеров разрушения в диапазоне 0,04 – 2мм.

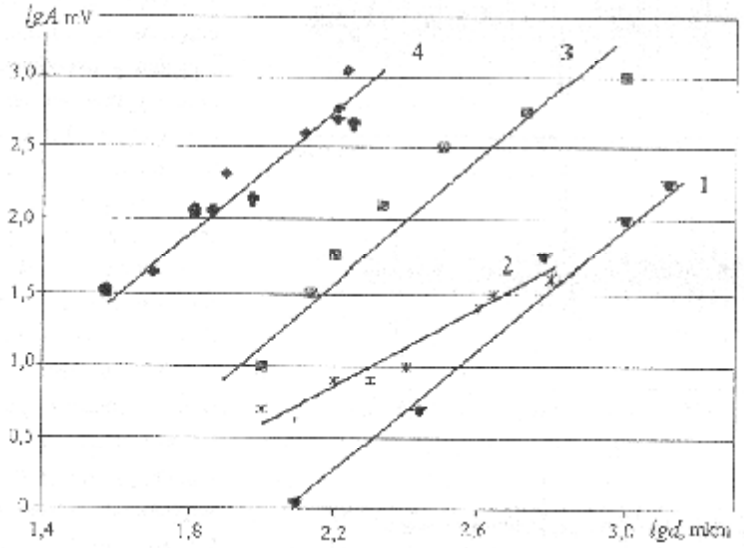


Рис. 3. Связь между амплитудой АС и размером частиц в процессах измельчения (4) и разрушения (1 – 3) различными способами:
1 – разрушение сжатием зерен диабаза, (0,1 – 2 мм) [5];
2 – разрывы стеклянных волокон (0,1 – 2 мм) [5];
3 – разрушение сжатием перемычек между порами в пористом стекле (0,1 – 1 мм) [6];
4 – струйное измельчение частиц шамота (•), кварцевого песка (+), цемента (о) (0,04 – 1,1 мм).

Рис. 4. характеризует влияние крупности измельчаемых в струях частиц в диапазоне максимального размера от 0,63 до 2,5 мм на кинетику амплитуд АС, из которого следует вывод об увеличении амплитуд как максимальных, так и средних значений при накоплении в струе частиц большей крупности.

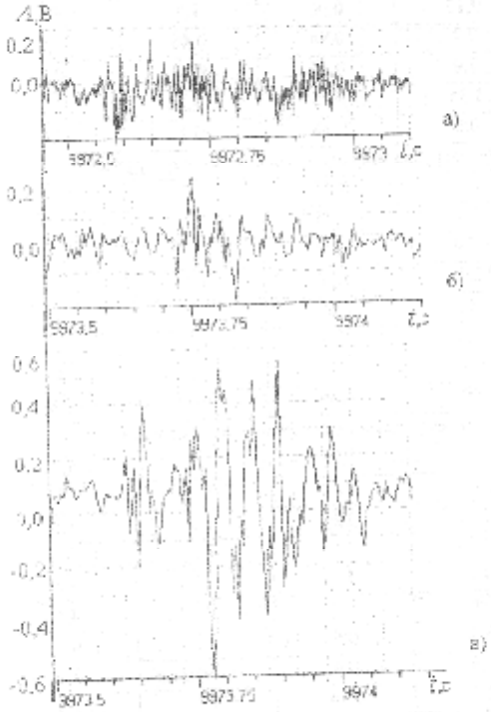


Рис. 4. Характеристики амплитуд АС в рабочем режиме при различной крупности измельчаемого материала: в) менее 0,63 мм; б) 0,63 – 1,6 мм; в) менее 2,5 мм.

Результаты проведенного исследования струйного измельчения показали, что с началом разгрузки струй наблюдается уменьшение не только величины амплитуды (средней $A_{ср}$ и максимальной A_{max}) АС, но и акустической активности N (скорости счета) акустических сигналов зоны помола.

Результаты проведенного исследования струйного измельчения показали, что с началом разгрузки струй наблюдается уменьшение не только величины амплитуды (средней $A_{ср}$ и максимальной A_{max}) АС, но и акустической активности N (скорости счета) акустических сигналов зоны помола.

В таблице приведены опытные данные, показывающие изменение во времени производительности мельницы Q и параметров акустического излучения зоны помола при работе мельницы в различных режимах заполнения струй материалом.

Таблица

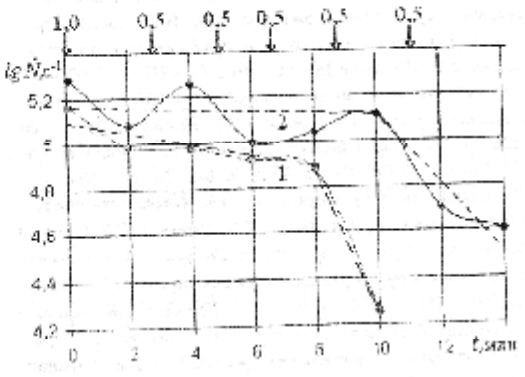
Результаты анализа кинетики производительности струйной мельницы и параметров акустического излучения

t текущ, мин	Q, кг/ч	$\bar{N} \cdot 10^5$ имп/с	$A_{ср}$, В	$A_{макс}$, В
ОПЫТ 1 – $Q_{ср}$ – 6,4 кг/ч: загрузка однократная				
0,1	-	1,56	2	6,5
2	9,15	0,96	1,5	4,5
4	7,2	0,94	0,46	2,5
6	3,0	0,46	0,22	0,6
8	1,35	0,75	0,2	0,5
10	0,6	0,18	0,1	0,4
ОПЫТ 2 – $Q_{ср}$ – 8,4 кг/ч: загрузка многократная с одной перегрузкой				
0,1	-	0,86	2,5	6
2	9,0	1,75	1	3
4	8,24	1,29	1	4,5
6	12,45	1,30	1,5	4
8	12,6	1,60	1,4	4
10	15,0	1,79	1,2	4
12	3,9	1,45	1,5	4
14	0,9	0,45	0,7	2,5
ОПЫТ 3 $Q_{ср}$ – 8,5 кг/ч: загрузка многократная – оптимальная				
0,1	-	1,95	1,5	4,0
2	10,5	1,2	1,0	2,75
4	11,25	1,8	1,2	3,5
6	10,86	1,0	1,3	4,2
8	10,35	1,1	1,1	3,6
10	10,65	1,3	1,3	4,5
12	10,35	0,5	1,1	4,4
14	6,0	0,4	0,4	2,5
16	2,4	0,14	0,2	1,5

На рис. 5 проведено сравнение кинетики акустической активности $\bar{N}$ зоны помола при одноразовой загрузке и порционной подаче измельчаемого материала. Из графиков следует, что изменение угла наклона зависимости $\lg N = f(t)$ является признаком начала разгрузки струй, сопровождающейся уменьшением эффективности струйного измельчения.

Выводы.

Проведенные исследования позволили установить следующие закономерности изменения технологических и акустических параметров в процессе



1 – опыт 1; 2 – опыт 3

Рис. 5. Кинетика акустической активности зоны помола в условиях разовой (1) и многократной (2) загрузки материала

струйного измельчения:

– производительность мельницы изменяется в зависимости от степени загрузки струй материалом, причем, как перегрузка, так и недогрузка струи материалом приводит к уменьшению производительности;

– величина амплитуды АС изменяется в зависимости от технологической стадии измельчения (загрузка, рабочий режим, разгрузка);

– в зависимости от крупности частиц, содержащихся в струе, изменяются амплитуды АС в зоне помола, причем на стадии загрузки средняя и максимальная величина амплитуд отличается на порядок, тогда как в рабочем режиме и на стадии разгрузки это различие уменьшается до 2 – 3 раз;

– отклонение скорости счета АС в зоне помола от диапазона $\lg \bar{N} = 5{,}0 - 5{,}3$ характеризует понижение эффективности измельчения, при этом изменение угла наклона графика зависимости $\lg N = f(t)$ является признаком начала разгрузки струй и уменьшения эффективности струйного измельчения.

Таким образом, основными акустическими характеристиками при мониторинге струйного измельчения является кинетика счета и амплитуды АС [7], а технологическими характеристиками – кинетика производительности при заданной дисперсности продукта, параметрах энергоносителя и режима классификации.

Алгоритм управления процессом струйного измельчения должен учитывать требования достижения максимальной эффективности процесса путем оптимальной загрузки струй материалом на основе мониторинга указанных акустических параметров.

Список литературы 1. *Горобец Л.Ж.* Развитие научных основ измельчения твердых полезных ископаемых: автореф. дисс. на соискание науч. степени докт. техн. наук: НГУ: Днепропетровск. – 2004. – 35 с. 2. *Пилов П.И.* Параметры акустического излучения промышленной газоструйной установки // [*П.И. Пилов, Л.Ж. Горобец, В.Н. Бовенко и др.*] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2007. – № 27. – С. 33 – 41. 3. *Пилов П.П.* Акустическое исследование измельчаемости гетерогенных материалов струйным способом // [*П.И. Пилов, Л.Ж.Горобец, В.Н. Бовенко, Н.С. Прядко*] // ЗКК. – 2008. – № 3(75). – С. 67 – 74. 4. А.с. 512602 СССР. Акустический датчик для регистрации акустических сигналов: / *В.Н. Бовенко, В.И. Полунин* (СССР); Опубл. 30.08.76, Бюл. № 16. 5. *Фролов Д.И.* Связь между параметрами акустических сигналов и размерами разрывов сплошности при разрушении гетерогенных материалов / [*Д.И. Фролов, Р.П. Киньсеев, В.С. Куксенко, С.В. Новиков*] // Механика композитных материалов. – 1980. – № 5. – С. 907 – 911. 6. *Статнику С.А.* Исследование временных параметров акустических сигналов при образовании трещин отрыва / *С.А. Статнику, И.Г. Тамазин* // Прогноз землетрясений. – 1984. – № 4. – С. 31 – 45. 7. *Горобець Л.Ж.* Застосування акустоемісійного моніторінгу шляхів струменевого подрібнення / *Л.Ж. Горобець, Н.С. Прядко, Г.О. Стрельников, І.В. Верхоробіна* // Автоматизація виробничих процесів у машинобудуванні та приладобудуванні. – 2006. – Вип. 40. – С. 69 – 74. 7. *Пилов П.И.* Мониторинг изменений технологических и режимных параметров в процессе струйного измельчения строительных материалов / [*П.И. Пилов, Л.Ж. Горобец, Н.С. Прядко и др.*] // Применение дисперсных и ультра- (нано-) дисперсных порошковых систем в промышленной технологии: матер. научно-техн. конф. – С.-Пб. – 2008. – С. 112 – 127.

Поступила в редколлегию 16.06.09

УДК 622.776

И.К. МЛАДЕЦКИЙ, докт. техн. наук, ДНГУ, г. Днепропетровск,
Ю.С. МОСТЫКА, докт. техн. наук, ДНГУ, г. Днепропетровск

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБОГАТИМОСТИ ВКРАПЛЕННОЙ РУДЫ ПРИ ЕЕ ОБОГАЩЕНИИ

На підставі текстурно-структурних ознак залізної руди і показника досконалості збагачувальної технології знайдено потрібне значення крупності помелу руди з метою досягнення потрібних показників якості концентрату.

On the basis of texture and structural signs of iron-stone and index of perfection of concentrating technology the required function of distributing of conglomerates and required largeness of grade of ore is found for achievement of the required indexes of enriching.

Проектирование обогатительных технологий для глубокого обогащения вкрапленных полезных ископаемых первую очередь требует определения количества стадий измельчения. Для этого необходима оценка начального и

конечного значений крупности частиц руды. Начальным значением крупности частиц для глубокого обогащения является крупность частиц мелкого дробления и его оценка не вызывает значительных трудностей. Конечное значение средней крупности помола связывают с требуемым значением качества концентрата. Поэтому для этого первоначально ориентируются на среднюю крупность вкрапления ценного минерала, а затем экспериментальными исследованиями по обогатимости полезного ископаемого оценивают окончательное значение средней крупности помола.

Для использования компьютерных технологий по исследованию обогатимости руды необходимы функциональные зависимости между требуемой конечной крупностью помола и параметрами руды, поступающей на обогащение.

Данная работа посвящена поиску упомянутой зависимости и решается при условии, что качество концентрата является заданной величиной β_{K3}, а на потери ценного компонента в хвостах наложено ограничение, требующее, чтобы потери ценного компонента в хвостах были бы не более допустимого значения $\gamma_x \le \gamma_{x доп}$. Известной величиной является также средняя крупность вкрапления ценного минерала $d_{вк}$ и содержание ценного компонента в исходной руде $\alpha_и$. Поиск зависимости будем вести на примере усредненных показателей железных руд Криворожского железорудного бассейна..

В работе [1] предложена формула, позволяющая в некоторой степени прогнозировать качество концентрата β, если известно содержание ценного минерала в исходной руде $\alpha_и$, показатель раскрытия К и показатель совершенства технологии разделения К

$$\beta_K = \alpha_и + RK(1 - \alpha_и). \qquad (1)$$

Коэффициенты К и R зависят от технологии переработки полезного ископаемого и совместно определяют трудность обогащения полезного ископаемого. Коэффициент К определяет совершенство разделения, поэтому связан с видом сепарационных характеристик аппаратов, применяемых в технологии. Определим значения показателей, характеризующих технологию обогащения.

Показатель совершенства технологии разделения зависит от применяемых сепараторов и технологии их соединения. Экспериментально этот показатель может быть определен по результатам опробования технологических потоков.

Исследование фракционного состава твердой фазы пульпы хвостов и концентрата показало, что распределение сростков в этих продуктах имеют вид, приведенный в табл. 1.

Среднее значение выхода концентрата $\gamma_\beta = 0{,}4$.

Таблица 1

Зависимости распределения сростков в выходных продуктах обогатительной фабрики

α	0	0,125	0,375	0,625	0,875	1
F_β	0,01	0,02	0,04	0,09	0,6	1
F_γ	0,25	0,8	0,9	0,98	0,99	1

Соотношения между узкими фракциями в обогащенном продукте имеет вид $\Delta\gamma_\beta = \Delta F_\beta \gamma$, а в обедненном $\Delta\gamma_\gamma = \Delta F_\gamma (1-\gamma)$. Баланс узких фракций в продуктах разделения $\Delta\gamma_\alpha = \Delta\gamma_\gamma + \Delta\gamma_\beta$.

В соответствии с определением сепарационной характеристики она представляет собой отношение содержания фракции в концентрате к содержанию фракции в исходном продукте, т.е.

$$P = \frac{\Delta\gamma_\beta}{\Delta\gamma_\alpha} = \frac{\Delta F_\beta \gamma}{\Delta F_\beta \gamma + \Delta F_\gamma (1-\gamma)}. \qquad (2)$$

В результате получена сепарационная характеристика (табл. 2).

Откуда видно, что она близка к идеальной.

Поэтому принимается предположение, что разделение происходит ступенчато при значении $\alpha = \alpha_и$ и коэффициент совершенства технологии разделения на этом основании К = 1.

Таблица 2

Сепарационная характеристика ТЛО

α	0	0,125	0,375	0,625	0,875	1
P	0,024	0,012	0,17	0,29	0,97	0,96

Таким образом, исходное выражение (1) принимает вид

$$\beta_{KЗ} = \alpha_и + R(1-\alpha_и), \qquad (3)$$

Из последнего соотношения определяется требуемое раскрытие для достижения желаемого качества концентрата

$$R_т = \frac{\beta_{KЗ} - \alpha_и}{1-\alpha_и}. \qquad (4)$$

На основании требований к качеству концентрата и потерям ценного минерала в хвостах можно записать

$$\gamma_т = \frac{\alpha_и - \nu_{ХЗОШ}}{\beta_{КЗ} - \nu_{ХЗОШ}}. \qquad (5)$$

Показатель раскрытия может быть выражен через параметры раскрытия [2], открытые рудные $P_{РЗ}$ и рудные зерна $P_{РС}$, богатые $P_{НЗ}$ и бедные $P_{НС}$ сростки:

$$R = \frac{P_{РЗ} + P_{РС}\alpha_{РС}}{P_{РЗ} + P_{РС}} - \frac{P_{НС}\alpha_{НС}}{P_{НС} + P_{НЗ}} = \alpha_р - \alpha_и \qquad (6)$$

где $\alpha_{НС} = \frac{\alpha_и}{2}$, $\alpha_{РС} = \frac{1+\alpha_и}{2}$.

При сформулированных условиях разделения можно предположить, что

$$P_{РЗ} + P_{РС} = \gamma_т \quad и \quad P_{НС} + P_{НЗ} = 1 - \gamma_т, \qquad (7)$$

а также, что

$$\alpha_р = \beta_{КЗ} \quad и \quad \alpha_л = \nu_{ХЗОШ}. \qquad (8)$$

Используя соотношения (6) ...(8) имеем

$$\frac{P_{НС}\alpha_{НС}}{1-\gamma_т} = \nu_{ХЗОШ},$$

откуда

$$P_{НС} = \frac{(1-\gamma_т)\nu_{ХЗОШ}}{\alpha_{НС}}. \qquad (9)$$

На основании требований к качеству концентрата имеем:

$$\frac{P_{P1}+P_{PC}\alpha_{PC}}{\gamma_T}=\beta_{KT},$$

Откуда

$$P_{PC}=\frac{2\gamma_T(1-\beta_{KT})}{1+\alpha_H}. \qquad (10)$$

Содержания открытых фракций составят:

$$P_{P2}=\alpha_H-P_{PC}, \quad P_{H3}=1-\alpha_H-P_{HC}. \qquad (11)$$

Оценим численно показатели раскрытия ценного минерала при таких исходных данных:

$$\alpha_H=0{,}4;\ \beta_{KT}=0{,}95;\ \nu_{хлоп}=0{,}05.\ \alpha_{HC}=0{,}2;\ \alpha_{PC}=0{,}7.$$

Показатели раскрытия оказались следующие:

$$R_T=\frac{0{,}95-0{,}4}{1-0{,}4}=0{,}917, \qquad \gamma_T=\frac{0{,}4-0{,}05}{0{,}95-0{,}05}=0{,}389,$$

$$P_{PC}=\frac{(1-0{,}389)0{,}05}{0{,}2}=0{,}153, \qquad P_{H3}=1-0{,}4-0{,}153=0{,}444,$$

$$P_{PC}=\frac{1-0{,}458-0{,}153-0{,}95\times0{,}389}{0{,}3}=0{,}065; \qquad P_{P3}=0{,}335.$$

Вычисленное по этим показателям раскрытие дает значение $R_T=0{,}902$.

Далее для определения требуемой крупности помола выберем одно из уравнений для аналитического расчета параметров раскрытия, например такое [2]:

$$P_{P3}=\frac{\alpha_H}{d}\int_0^d(1-\frac{d}{d_{HC}})exp(-\frac{d}{d})\partial d$$

и с его помощью определим среднюю крупность помола $\bar{d}$.

С этой целью представим интегральное выражение конечной суммой:

$$P_{P3}=\alpha_H\sum_{i=1}^{k}(1-\frac{d}{d_{HC}})(exp(-\frac{d_{i-1}}{d})-exp(-\frac{d_i}{d})).$$

Задаваясь значениями средней крупности помола и вычисляя количество открытых рудных зерен, путем сравнения его с необходимым, которое вычислено ранее, определим необходимую крупность помола руды.

Приняв значение средней крупности вкрапления $d_{HC}=0{,}2$ мм было получено:

- для $\bar{d}=0{,}2$, $P_{P3}=0{,}13$;
- для $\bar{d}=0{,}1$; $P_{P3}=0{,}27$;
- для $\bar{d}=0{,}03$, $P_{P3}=0{,}33$.

Последнее значение содержания открытых рудных зерен соответствует решению задачи.

Таким образом, требуемая крупность помола руды составляет 0,03 мм. При этом содержание класса –0,07 мм, составляет

$$P_{-0{,}07}=1-exp(-\frac{0{,}07}{0{,}03})=0{,}903.$$

Следовательно, для получения требуемых показателей качества концентрата необходимо измельчать руду, в которой содержание ценного компонента 40 % и вкрапление его 0,2 мм до 90 % класса – 0,07 мм, что соответствует показателям измельчения для железной руды средней обогатимости.

Список литературы: 1. *Карманов В.И.* Современные методы обогащения руд черных металлов / *В.И. Карманов*. – М.: Госортехиздат, 1964. – 363 с. 2. *Медведський І.К.* Технологічні розрахунки показників збагачення корисних копалин: навч. посібник / *І.К. Медведський, О.І. Попов*. – Дніпропетровськ: НГУ, 2005. – 156 с.

Поступила в редколлегию 22.06.09

УДК 666.26.342

В.В. ШЕЧАНСЬКА, канд. техн. наук, ***І.О. СОЛОВЙОВА***, аспірант,
Ю.А. ОНАСЕНКО, аспірант,
Національна металургійна академія України

ПРОБЛЕМИ УЩІЛЬНЕННЯ ВОГНЕТРИВКИХ БЕТОНІВ

У статті наведено результати досліджень щодо впливу кількості пластифікуючих добавок та частоти вібраційного формування на властивості низькоцементних вогнетривких бетонів. Встановлено оптимальну кількість пластифікаторів, вологості маси і частоти віброформування в низькоцементних бетонів корундового складу.

In the article the results of researches of the influence of the quantities of plasticizers and frequency of vibrating formation on the properties of low-cement of refractories concrete. The optimum amount of plasticizers, molding-moisture content and frequency of vibrating formation in low cement castables corundum structure is established.

Постановка проблеми. Функціональна залежність властивостей виробів з вогнетривких бетонів нового покоління від природи і якості мінеральних компонентів, речовинного і зернового складу заповнювача та матриці, вологості і режиму приготування маси, параметрів віброформування і термічної обробки визначає необхідність подальшого дослідження впливу технологічних параметрів виробництва бетонів на їх якісні показники [1, 2].

Однією з основних задач у технології виготовлення бетонів є отримання бетонів з гранично щільною упаковкою компонентів для забезпечення мінімальної пористості бетону і високої міцності [1 – 4]. Це потребує досягнення певного компромісу при виборі вологості маси, яка забезпечує необхідну рухливість і легкоукладаємість маси, та параметрів віброформування, які обумовлюють додаткову активуючу дію на текучість суміші. Ефективним способом спрямованого регулювання реологічними властивостями бетонних мас є застосування хімічних добавок (пластифікаторів, диспергаторів, дефлокулянтів), які знижують водопотребу сумішей, позитивно впливають на ущільнення бетонних мас, і як наслідок зменшують пористість бетонів та покращують їх міцнісні характеристики у широкому діапазоні температур.

Враховуючи багатофакторну індивідуальну залежність реологічних властивостей низькоцементних бетонів від параметрів їх виготовлення, важливим завданням є вибір виду і кількості добавок та вологості сумішей у поєд-

нанні із визначенням ефективних для ущільнення бетонних мас параметрів вібраційного формування [1, 3].

Аналіз останніх досліджень. До хімічних добавок, що впливають на текучість бетонних сумішей, а також дозволяють регулювати терміни тужавлення і твердіння композиційних матеріалів, відносяться фосфати натрію (пірофосфат, безводний поліфосфат натрію, триполіфосфат), добавки групи полікарбоксилатних ефірів, добавки на основі солей натру (продукт конденсації нафталінсульфокислоти і формальдегіду, та ін.) [5 – 10]. Використання комплексних добавок поліфункціональної дії, які складаються з неорганічної та органічної складової, наприклад, гексаметафосфат натру та полікарбоксилатний ефір, суперпластифікатор марки С6 та триполіфосфат натру, підвищує розріджуючий ефект і подовжує тужавлення цементу [11 – 13]. Слід зазначити, що в літературі відомості щодо впливу параметрів віброформування на властивості бетонів обмежені, і проведення досліджень в цьому напрямку має практичне значення в технології виготовлення бетонних виробів.

Постановка задачі. Метою даної роботи є визначення впливу виду індивідуальних та комплексних добавок поліфункціональної дії, кількості вологи, що вводиться в суміш, і частоти віброформування на показники властивостей низькоцементних корундових бетонів.

Виклад основного матеріалу. Компоненти бетонної суміші, яка складалася з 75 % заповнювача (електрокорунд фр. 6 – 0 мм) і 25 % матриці (тонкодисперсна суміш електрокорунду та цементу Secar-71), змішували протягом 2 хв., і після затвору водопровідною водою, що вводилась понад 100 %, перемішували масу 5 хв. Хімічні добавки - триполіфосфат натру (ТПФН) і суперпластифікатор С-3 вводили водним розчином в кількості 0,1 % ТПФН від маси бетонної суміші і 0,14 % та 0,27 % С-3 від маси цементу.

Експериментальні зразки-куби з ребром 40 мм виготовляли методом вібраційного формування в розбірні металеві форми при частоті 60 Гц і 85 Гц, які після тверднення на повітрі протягом 3-х діб термообробляли при 110 °С (24 год.) і 1000 °С (3 год.). Визначення показників властивостей бетонів здійснювали згідно вимог стандартів: уявну щільність і відкриту пористість відповідно до ГОСТ 2409-95, границю міцності при стиску – ГОСТ 4071.1-94.

Результати визначення показників властивостей бетонних зразків після термічної обробки наведено в таблиці

Незалежно від частоти віброформування введення в бетонну суміш хімічних добавок сприяє зменшенню води затвору, підвищує текучість і рухо-

мість маси, покращує ущільнення маси при формуванні і позитивно впливає на показники властивостей бетону після термічної обробки.

Таблиця

Показники властивостей низькоцементних корундових бетонів

Частота, Гц	Добавка		Кількість води (понад 100%)	Уявна щільність, г/см³	Відкрита пористість, %	Границя міцності при стиску, Н/мм²
	вид, марка	кількість, %				
60	ТПФН	0,1	5,8	3,28 3,20	10,10 15,97	44,0 45,7
	С-3	0,14	5,7	3,21 3,11	13,05 18,27	20,5 30,2
	С-3	0,27	5,6	3,22 3,13	12,63 17,81	24,4 34,2
	ТПФН С-3	0,1 0,14	5,4	3,28 3,21	11,03 16,41	40,3 42,3
	ТПФН С-3	0,1 0,27	5,2	3,29 3,23	10,62 16,21	53,8 49,0
	-	0	6,2	3,12 3,07	14,55 19,33	13,3 23,1
85	ТПФН	0,1	5,3	3,25 3,20	11,68 15,83	25,6 29,0
	С-3	0,14	5,5	3,24 3,17	12,10 16,31	25,1 32,8
	С-3	0,27	5,2	3,23 3,15	12,70 16,88	17,1 26,7
	ТПФН С-3	0,1 0,14	4,8	3,31 3,24	9,74 14,87	45,4 60,0
	ТПФН С-3	0,1 0,27	4,6	3,31 3,20	9,93 15,90	46,7 53,3
	-	0	5,7	3,22 3,14	14,02 17,55	10,0 22,5

Чисельник – 110 °С (24 години), знаменник – 1000 °С (3 години).

За рахунок водоредукуючої дії та пластифікуючого ефекту хімічних добавок кількість води, що вводиться в суміш, зменшується на 0,2 – 1,1 % і на 0,4 – 1,0 % для частот формування 85 Гц та 60 Гц відповідно. Порівняльний аналіз показників властивостей бетонів з індивідуальними добавками, які сформовано при частоті 60 Гц, підтверджує ефективність використання ТПФН в якості дефлокулянта цементу Secar-71 [14].

Використання ТПФН обумовлює підвищення щільності бетону на 0,06 – 0,07 г/см³ і на 0,7 – 0,9 г/см³, механічної міцності на 19,6-23,5 Н/мм² і на 11,5 – 15,5 Н/мм², зниження відкритої пористості на 2,53 – 2,95 % і 1,84 – 2,3 % для температур термообробки 110 °С і 1000 °С відповідно. Підвищення кількості добавки С-3 знижує кількість води затвору на 0,1 – 0,2 %, підвищує легкоукладальність бетонної маси, але не забезпечує необхідного ущільнення і погіршує показники властивостей бетонних зразків.

Суттєве зниження водопотреби (до 5,2 % і 5,4 %) забезпечує використання комплексних добавок ТПФН і С-3, при цьому ефект їх використання збільшується у порівнянні з ефективністю дії індивідуальних добавок.

Підвищення кількості С-3 у складі комплексної добавки до 0,27 % обумовлює досягнення мінімальної пористості 10,32 % і 16,21 %, максимальної механічної міцності 53,8 Н/мм² і 49 Н/мм² при температурах 110 °С і 1000 °С відповідно.

Значне зменшення водопотреби та змінення формувальних властивостей мас спостерігається при частоті вібрації 85 Гц. Легкоукладаємість бетонних мас при використанні індивідуальних добавок досягається при кількості води затвору 5,3 % (ТПФН) і 5,5 % та 5,2 % (С-3). Змінення структурно-реологічних властивостей мас з добавкою С-3 в умовах високої частоти вібрації призводить до погіршення властивостей бетонів з підвищенням вмісту суперпластифікатору. Так, збільшення кількості С-3 з 0,14 % до 0,27 % супроводжується зменшенням уявної щільності на 0,01 – 0,02 г/см³ та границі міцності при стиску на 8 – 6,1 Н/мм², збільшенням пористості 0,6 – 0,57 % зразків після термообробки при 110 °С і 1000 °С відповідно (таблиця). Рівень властивостей бетонів, які містять добавку ТПФН, незначно відрізняється від відповідних показників бетонних зразків з вмістом С-3 0,14 %.

Звертає увагу той факт, що підвищення частоти вібрації при формуванні бетонів з добавкою ТПФН, незважаючи на зменшення кількості води затвору з 5,8 % до 5,3 % призводить до підвищення пористості бетону та зменшенню механічної міцності в 1,7 – 1,6 рази. Аналогічна тенденція має місце для бетонів, що містять добавку С-3 у кількості 0,27 %.

Використання комплексних добавок при частоті 85 Гц сприяє виявленню синергетичного ефекту, який обумовлює значне зниження води затвору бетонних сумішей до 4,8 % і 4,6 %, досягнення при температурах 110 °С і 1000 °С мінімальної пористості 9,74 – 9,93 % і 14,87 – 15,90 %, високої міцності 45,4 – 46,7 Н/мм² і 60 – 53,3 Н/мм² відповідно.

Таким чином, для даних умов досліджень доцільно використовувати комплексні добавки поліфункціональної дії: 0,1 % ТПФ і 0,27 % С-3 при частоті віброформування низькоцементного корундового бетону 60 Гц; 0,1 % ТПФ і 0,14 % С-3 при частоті 85 Гц.

Висновки. Проведеними дослідженнями показано ефективність використання комплексних добавок поліфункціональної дії – триполіфосфату натру та суперпластифікатору С-3. Оптимальне поєднання складу комплексної добавки і параметрів вібраційної дії на бетонні маси дозволяє інтенсифікувати реологічний ефект і є ефективним інструментом спрямованого регулювання структурно-реологічними властивостями бетонних мас, що дозволяє отримати бетони з заданими показниками властивостей.

Список літератури: 1. *Пивинский Ю.Е.* Неформованные огнеупоры: справоч. изд. в 2 т. / *Ю.Е. Пивинский.* – М.: Теплоэнергетик, 2005. – Т. 1: Книга 1. Общие вопросы технологии. – 2005. – 448 с. 2. *Семченко Г.Д.* Неформованные огнеупоры: учеб. пособие / *Г.Д. Семченко.* – Харьков: НТУ "ХПИ", 2002. – 304 с. 3. *Урьев Н.Б.* Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / *Н.Б. Урьев.* – М.: Химия, 1988. – 256 с. 4. Влияние технологических параметров на свойства корундовых низкоцементных бетонов / [*И.А. Вакуленко, В.В. Песчанская, Н.В. Шабанова и др.*] // Вісник НТУ "ХПІ". – 2006. – № 20. – С. 63 – 67. 5. *Кащеев И.Д.* Регуляторы реологических свойств неформованных огнеупоров / *И.Д. Кащеев, К.Г. Земляков* // Новые огнеупоры. – 2005. – № 9. – С. 44 – 48. 6. *Пивинский Ю.Е.* Диспергирующие (дефлокулирующие) глиноземы / *Ю.Е. Пивинский, Н.В. Дякин* // Новые огнеупоры. – 2004. – № 3. – С. 29 – 38. 7. *Парр К.* Алюминатвяжущие цементы для бетонов с пониженным содержанием цемента / [*К. Парр, Ф. Сиченко, В. Мука и др.*] // Новые огнеупоры. – 2006. – № 4. – С. 135 – 141. 8. *Васильев Н.Г.* Новые диспергаторы (дефлокулянты) для производства огнеупорных бетонов / *Н.Г. Васильев* // Новые огнеупоры. – 2003. – № 8. – С. 28 – 31. 9. *Хаммер Х.* Применение поликарбоксилатных эфиров в качестве дефлокулянтов в огнеупорных бетонах / *Х. Хаммер, К. Вутц, Й. Зайерль* // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 12. – С. 43 – 47. 10. *Байкина Л.А.* Влияние вида и количества пластифицирующих добавок на свойства корундового и шамотного бетонов с содержанием CaO более 3 мас. % / [*Л.А. Байкина, Л.Н. Солошенко, Н.В. Ханчик и др.*] // Зб. наук. праць ВАТ "УкрНДІВ ім. А.С. Бережного". – Харків: Каравела, 2006. – № 106. – С. 63 – 70. 11. *Отрой С.* Факторы, влияющие на свойства алюмоплинтовых самораспекающихся бетонов / [*С. Отрой, Р. Мазбан, М.Б. Адиби и др.*] // Новые огнеупоры. – 2006. – № 6. – С. 54 – 58. 12. *Пивинский Ю.Е.* О влиянии разжижающих добавок на реотехнологические свойства ВКВС бокситов / [*Ю.Е. Пивинский, Ю.Н. Ермак, А.В. Черевашина и др.*] // Новые огнеупоры. – 2003. – № 5. – С. 91 – 97. 13. *Денисов Д.Е.* Дефлокулированные огнеупорные бетоны с высоким содержанием цемента / *Д.К. Денисов, М.Е. Попова, М.В. Максимов* // Новые огнеупоры. – 2008. – № 1. – С. 44 – 48.

Надійшла до редакції 13.06.09

УДК 666. 3/6

Ю.А. ОНАСЕНКО, аспирант
Национальная металлургическая академия Украины

ВЛИЯНИЕ ЗЕРНОВОГО СОСТАВА ВЫГОРАЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ЛЕГКОВЕСНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Проведено експериментальні дослідження щодо вивчення впливу гранулометричного складу вигоряючої домішки із застосуванням симплекс-гратчатого методу планування експерименту. Наведено результати оптимізації зернового складу добавки для виробництва легковагих шамотних вогнетривких виробів.

Experimental researches have been conducted to study the influence of granularity of burning admixtures by using simplex method of experiment planning. The results of optimization of granularity of burning of light-weight heat-resistant wares production are shown.

Постановка проблемы. Перспективным направлением в решении задач экономии топливно-энергетических ресурсов является использование высокоэффективных способов изоляции тепловых агрегатов, позволяющих снизить потери тепла в окружающую среду, и как следствие, уменьшить потребление тепловой энергии на проведение высокотемпературных процессов [1, 2].

В настоящее время наряду с использованием новых видов теплоизоляционных материалов (пенобетонов, волокнистых огнеупоров и т.д.) применяют шамотные теплоизоляционные изделия, обладающие высоким тепловым сопротивлением [1 – 3]. Шамотные легковесные огнеупоры марок ШЛ-1,0 и ШКЛ-1,3 изготавливают по методу введения выгорающих добавок. Существенным недостатком этих огнеупоров является их низкая механическая прочность, что определяет недостаточную конструкционную прочность теплоизоляционной футеровки агрегатов. Учитывая это, совершенствование технологии производства легковесных огнеупоров, направленное на повышение механической прочности изделий при сохранении их теплофизических характеристик является актуальным.

Анализ последних исследований. К известным технологическим способам регулирования плотности и свойств теплоизоляционных изделий относятся: подбор вида выгорающей добавки, использование пористых заполни-

телей, применение различных добавок, способствующих упрочнению каркаса внутри изделия [3, 4].

Механическая прочность и теплопроводность легковесных изделий в значительной степени определяется их структурными характеристиками: размером и формой пор распределением пор по размерам. Учитывая роль выгорающих добавок в формировании структуры огнеупора, необходимое сочетание низкой плотности и теплопроводности, требуемой механической прочности может быть достигнуто путем оптимизации гранулометрического состава выгорающих добавок.

Постановка задачи. Целью данных исследований явилось изучение влияния зернового состава выгорающей добавки на изменение свойств шамотных легковесных огнеупоров с использованием симплекс – решетчатого метода планирования эксперимента и установление оптимального зернового состав выгорающей добавки [5].

Изложение основного материала и результаты исследований. Для проведения исследований использовали следующие сырьевые материалы: шамот марки ШКВ-2 (ТУУ 322-7-00190503-083-97); глина марки ДН-2 (ГУУ 322-7-00190502-145-93); каолин марки КВ-2 (ТУУ 322-7 00190503-037-95); коксовая мелочь (ТУУ 322-00190043-011-96).

Шамотную массу влажностью 8 % готовили из шихты следующего состава: смесь совместного помола шамота и глины фр. < 0,088 мм – 40 %; глина фр. 2 – 0 мм – 7,5 %; каолин фр. 2 – 0 – 7,5 %; коксовая мелочь фр. 3 – 0 мм - 45 %.

Область исследуемых зерновых составов выгорающей добавки ограничивалась содержанием зерен выгорающей добавки – коксика фр. 2 – 1 мм (X_1) – 15 – 29 %, фр. 1 – 0,5 мм (X_2) – 20 – 31 %, фр. 0,5 – 0 мм (X_3) – 40 – 65 %. Количество выгорающей добавки с размером зерен 3 – 2 мм составляло 4 %, и было постоянным для всех исследуемых составов.

Экспериментальные образцы-кубы размером 50×50 мм формовали при удельном давлении прессования 55 Н/мм^2, сушили до постоянной массы при температуре 105 – 110 °С и затем обжигали при максимальной температуре 1440 °С с выдержкой 8 часов.

Определение показателей свойств образцов проводили в соответствии с ГОСТами по утвержденным методикам: кажущуюся плотность определяли в соответствии с ГОСТ 24468-80 , предел прочности при сжатии – по ГОСТ

4071.2-94. Определение теплопроводности проводили в соответствии с ГОСТ 12170-85.

Матрица планирования эксперимента и результаты определения кажущейся плотности и предела прочности при сжатии экспериментальных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Матрица планирования эксперимента и результаты определения показателей свойств образцов

Номер композиции	Факторы: кодовое обозначение X_1	X_2	X_3	Факторы: натуральные % X_1	X_2	X_3	Параметры: Кажущаяся плотность (ρ), г/см^3	Предел прочности при сжатии (σ), Н/мм^2
1	1	0	0	24	24	52	1,12	10,9
2	0	1	0	15	20	65	1,1	10,8
3	0	0	1	29	31	40	1,14	8,6
4	2/3	1/3	0	21,03	22,68	56,29	1,22	10,5
5	2/3	0	1/3	25,65	26,31	48,04	1,13	11,0
6	0	2/3	1/3	19,62	23,63	56,75	1,12	9,4
7	1/3	2/3	0	17,97	21,32	60,71	1,13	10,8
8	1/3	0	2/3	27,35	28,69	43,96	1,15	10,8
9	0	1/3	2/3	24,38	27,37	48,25	1,12	10,3
10	1/3	1/3	1/3	22,77	25,08	52,15	1,13	10,9
11	1/4	1/4	1/2	24,25	26,5	49,25	1,11	10,3
12	1/4	1/2	1/4	20,75	23,75	55,5	1,11	8,3
13	1/2	1/4	1/4	23	24,75	52,15	1,13	11,1

По результатам обработки экспериментальных данных (программное обеспечение выполнено С.А. Мироненко) получены следующие уравнения регрессии в системе "состав-свойство":

$$\rho = 1{,}122X_1 + 1{,}095X_2 + 1{,}14X_3 + 1{,}228X_1X_2 + 0{,}013X_1X_3 - 0{,}674X_2X_3 + 0{,}381X_1X_2X_3 + \\ + 0{,}213X_1X_3(X_1 - X_3) - 0{,}101X_1X_3(X_1 - X_3) - 0{,}222X_2X_1(X_2 - X_3); \qquad (1)$$

$$\sigma = 10{,}9X_1 + 10{,}775X_2 + 8{,}575X_3 + 5{,}175X_1X_2 + 11{,}81X_1X_3 - 8{,}325X_2X_3 + 0{,}225X_1X_2X_3 + \\ + 18{,}9X_1X_2(X_1 - X_3) - 13{,}05X_1X_3(X_1 - X_3) - 23{,}40X_1X_3(X_2 - X_3); \qquad (2)$$

На основании полученных математических моделей были построены изолинии их значений в концентрационных треугольниках (рисунок), рас-

Бабуллин М.Г. Взаимосвязь структуры и теплофизических свойств пористой керамики / *М.Г. Габидуллин, Р.А. Хаюмов, Р.З. Рахимов, А. В. Темляков* // Строительные материалы. – 2005. – № 6. – С. 62 – 65 5. *Пинчук С. И.*, Организация эксперимента при моделировании и оптимизации технических систем : учеб. пособ / *С.И. Пинчук*. – Днепропетровск: ООС Независимая издательская организация "Дава", 2008. – 248 с.

Поступило в редколлегию 13.06.09

УДК 085.55.66.021.2

Б.В. ЕГОРОВ, докт. техн. наук, ОНАПТ, г. Одесса
А.В. МАКАРИНСКАЯ, канд. техн. наук, ОНАПТ, г. Одесса

ОЦЕНКА ОДНОРОДНОСТИ СМЕСЕЙ И СТАБИЛЬНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СМЕШИВАНИЯ

В статті розглянуті питання, пов'язані з визначенням однорідності сумішей сипких матеріалів, та проведено аналіз способів оцінки стабільності технологічного процесу змішування. Запропоновано оцінювати стабільність технологічних процесів за ступенем відтворення дисперсії розсіювання в часі.

In clause the questions connected to definition of uniformity of mixes of loose materials are considered, the analysis of ways of an estimation of stability of technological process mixing is lead. It is offered to estimate stability of technological processes on a degree of renewal of a dispersion of dispersion in time.

Вступление.

Производство однородных смесей или предварительных композиций компонентов твердых материалов, находящихся в зернистом или порошкообразном состояниях является актуальной проблемой во многих отраслях.

Так, например, в тяжелой промышленности при подготовке композитных сплавов, горных обогатительных смесей и пылей [1, 2]; различных тугоплавких неметаллических силикатных материалов и готовых строительных смесей; в сельском хозяйстве при производстве комплексных удобрений; в пищевой промышленности – комбинированных пищевых продуктов (сухие завтраки, смеси специй) [3, 4]; в комбикормовой промышленности – комбикормов, обогатительных смесей [5, 6]; в химической и химико-фармацевтической промышленности при производстве различных лекарственных препаратов, состоящих из двух и более компонентов и т.д. [7, 8].

Во многих отраслях качество смеси, т.е. ее однородность, обеспечивается точным весовым дозированием всех компонентов и последующим их смешиванием. Твердые материалы перерабатываются в промышленности с незапамятных времен и почти во всех ее отраслях, но технологический процесс смешивания сыпучих материалов и в настоящее время остается мало изученным физическим процессом [9 – 12]. Теоретически смесь компонентов может быть получена из отдельных частиц с различными физическими свойствами. Влияние различий в физических свойствах частиц компонентов на однородность их смеси весьма значительно, причем, чем больше эти различия, тем хуже смешиваемость [13, 14]. Поэтому с практической точки зрения представляют интерес смеси частиц отдельных компонентов, устойчивые к самосортированию.

Решение проблемы.

В процессе смешивания в микрообъемах смеси возможно бесконечное разнообразие взаимного расположения частиц компонентов. В этих условиях соотношение компонентов в произвольных точках смеси – величина случайная. Повременных методов оценки качества смеси (ее однородности) основаны на методах статистического анализа и наиболее просто анализируется по одной случайной величине. При этом готовую смесь условно считают двухкомпонентной, далее выбирают один компонент, входящий в наименьшем количестве (ключевой), а все остальные компоненты объединяют во второй условный компонент. Тогда случайная дискретная величина X (распределение ключевого компонента) может быть полностью охарактеризована, если известны: закон ее распределения, математическое ожидание M, дисперсия D или среднее квадратичное отклонение S. Поэтому в теории производства сыпучих смесей однородность принято оценивать по коэффициенту вариации

$$Vc = \frac{1}{\bar{x}}\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}\cdot 100\ ,\ \% \qquad (1)$$

и степени однородности смеси

$$\Theta = 1 - \frac{Vc}{100} \qquad (2)$$

Формулы 1 и 2 учитывают содержание в пробе i-го компонента, выбранного в качестве ключевого (x_i, г/т, %), его среднее содержание и количество проб, отобранных для анализа (n не менее 10) [5, 6]

Поскольку производимые смеси не всегда являются конечным продуктом для применения, то представляет интерес, на сколько стабилен их состав в процессе последующего транспортирования, хранения, смешивания и использования. Также необходимо учитывать, что однородность смеси зависит от стабильности функционирования технологических процессов ее производства и системы в целом.

Обобщая наработки таких известных ученых, как В.Афанасьев, Н. Бусленко, И. Железнов, В. Кафаров, В. Панфилов, А. Орлов, С. Саркисян, В. Хубка и др. сравнительная оценка эффективности функционирования технологических систем приведена в таблице 1

При внедрении методов контроля качества НАССР на предприятиях различного профиля наблюдались колебания качественно-количественных характеристик технологических систем. В связи с этим весьма важным является рассмотрение основ оценки стабильности функционирования технологических систем, которая представлена в таблице 2

Поскольку дисперсия рассеивания какого-либо параметра технологического процесса как системы характеризует его способность достигать поставленную цель: заданный диапазон рассеивания и заданное абсолютное значение искомой величины Xi, то представляется возможным оценить стабильность технологического процесса по степени возобновления дисперсии рассеивания с течением времени t.

Учитывая важность учета возможных отклонений показателей качества готовых смесей, нами предложено оценивать стабильность функционирования технологических систем по формуле [10]:

$$St = 1 - \frac{D[x_i]_{max} - D[x_i]_{min}}{D[x_i]_{max}} = \frac{D[x_i]_{min}}{D[x_i]_{max}}, \qquad (10)$$

где $D[x_i]_{max}$, $D[x_i]_{min}$ – максимальная и минимальная дисперсии распределения случайной величины x_i, как параметра оценки стабильности функционирования технологической системы, который измеряется на протяжении интервала времени, позволяющего получать достоверные результаты измерений.

Таблица 1

Оценка эффективности функционирования технологических систем

Автор, источник	Показатель оценки
В. Кафаров и др. [15]	Функционал: $R = R(\overline{P}, \overline{W})$, (3) где $\overline{P} = [P_1, P_2 \dots P_n]$ – вектор параметров элементов технологической системы; $\overline{W} = [W_1, W_2 \dots W_m]$ – вектор параметров внешнего воздействия.
В. Хубка [16]	Функционал: $E = E(T_e, E_e, C_e)$, (4) где T_e – технологическая эффективность; E_e – экономическая эффективность; C_e – потребительская эффективность.
Н. Бусленко и др. [17]	Показатель надежности, качества управления и устойчивости системы: $\Delta R = R^o - R^*$ (5) где R^o – показатель эффективности в нормальных условиях функционирования системы: $R^o = R(\alpha_1^o, \alpha_2^o \dots \alpha_n^o; \beta_1^o, \beta_2^o \dots \beta_m^o)$; R^*_e – показатель эффективности в условиях воздействия на систему внешних и внутренних факторов при реализации управляющего воздействия. $R^* = R(\alpha_1^*, \alpha_2^* \dots \alpha_n^*; \beta_1^*, \beta_2^* \dots \beta_m^*), \alpha_i^*, \alpha_i^*$ – показатели функционирования системы; β_i^o, β_i^* – параметры внешнего воздействия.
С.А. Саркисян и др. [18]	$K = F\left[[S_0] [C_n] [K_n] [P_m] \right] \le f\left[[R] [T] \right]$ (6) где S_0 – стратегия поведения при использовании технологической системе i-го типа в j-й технологической операции; C_n – матрица, которая характеризует затраты на выполнение операций; K_n – параметр, который характеризует потенциал выполнения последовательности технологических операций; R – ресурсные ограничения; T – ограничение времени.
В. Панфилов [3]	$S_t = 1 - \frac{H}{H_{max}}$, (7) где H – энтропия, которая соответствует данному распределению величины показателя, который анализируется; H_{max} – максимально возможная энтропия, которая соответствует нормальному закону распределения. $H = P \log_2 P - (1 - P) \log_2 (1 - P)$, (8) где P – вероятность удовлетворительного результата опыта измерения.
С. Ахназарова, В. Кафаров	$S[X] = \sum_{i=1}^{N} (X_i - m_x)^2 \cdot p_i$ (9) где m_x – математическое ожидание случайной величины X_i

Таблица 2

О стабильности функционирования технологических систем

Автор, источник	Определение
В.Е. Власов и др. [19]	Под стабильностью технологического процесса или системы в целом принято понимать их способность сохранять достигнутую точность во времени
А.А. Воронов и др. [20]	Стабильность какого-либо явления – это его способность достаточно долго и с достаточной точностью сохранять те формы своего существования, при потере которых явление перестает быть самим собой
А.М. Цырлин и др. [21]	Устойчивость (стабильность) – это условие, которое заключается в том, что при сколько-нибудь малых изменениях условий задачи столь же мало изменяются ее решения
В.А. Панфилов и др. [3]	Стабильность – свойство технологической системы сохранять точность показателей качества продукции во времени, а стабильность – как показатель качественной и количественной изменчивости технологического процесса.
ГОСТ 15895-77 "Статистические методы управления качеством продукции"	Стабильность – это свойство технологического процесса, которое обуславливает стойкость распределения характеристик его параметров на протяжении некоторого интервала времени без вмешательства извне.

Данное выражение является справедливым, в случае, если структура технологического процесса в течение промежутка времени τ между двумя измерениями не изменялась. В этом случае отклонение в оценке дисперсии будет связано с проявлением влияния возмущающих воздействий как в отношении однородности характеристик используемого сырья, так и в отношении постоянства значений конструктивно-технологических и других факторов.

Выводы и рекомендации.

1. Применение предложенного подхода позволяет контролировать технологические процессы пищевых производств не только с помощью методов НАССР, но и оценивать воспроизведение дисперсии исследуемых показателей качества.

2. Компоненты смесей должны быть подобраны таким образом, чтобы наряду с регулируемыми факторами, например, размером частиц, их плотность была практически одинаковой.

3. Для получения обогатительных предварительных смесей возможно

применение уплотнения компонентов и порционного принципа получения высокооднородных смесей.

4. Для получения смесей и обогатительных предварительных смесей следует использовать смесители лопастного типа.

Список литературы: **1.** *Коузов П.А.* Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / *П.А. Коузов.* – М.: Химия, 1974. – 280 с. **2.** *Коузов П.А.* Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей / *П.А. Коузов, Л.Я. Скрябина.* – Л.: Химия, 1983. – 143 с. **4.** *Остапчук М.В.* Система технологий / *М.В. Остапчук, Л.В Сердюк, Л.К. Овсянникова.* – К.: Центр учебной литературы, 2007. – 358 с. **3.** *Панфилов В.А.* Научные основы развития технологических линий пищевых производств / *В.А. Панфилов.* – М.: Агропромиздат, 1986. – 245 с. **5.** *Чернявв П.П.* Технология комбикормового производства / *П.П. Чернявв.* – М.: Агропромиздат, 1985. – 256с. **6.** *Мысченский П.Н.* Производство комбикормов: учебник / *П.Н. Мысченский, Л.С. Кожарова.* – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Агропромиздат, 1991. – 288 с. **7.** *Кафаров В.В.* Системный анализ процессов химической технологии. Процессы измельчения и смешения сыпучих материалов / *В.В. Кафаров, В.Н. Дорохов, С.Ю. Арутюнов.* – М.: Наука, 1985. – 440 с. **8.** *Макаров Ю.И.* Проблема смешения сыпучих материалов / *Ю.И. Макаров* // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1988. – Т. 33, № 4. – С. 384 – 389. **9.** *Макаров Ю.И.* Аппараты для смешения сыпучих материалов / *Ю.И. Макаров.* – М.: Машиностроение, 1973. – 216 с. **10.** *Мядзетов Б.С.* Метод оптимального выбора дозирующего, смесительного и размольного оборудования для переработки сыпучего материалов химической промышленности с учетом их физико-механических свойств / *Б.С. Мядзетов* // Механика сыпучих материалов: 3 Всесоюзн. конф.: тезисы докл. – Одесса, 1975. **11.** Определение физико-механических характеристик сыпучего материала: метод. указания / [сост. *В.П. Таров, В.П. Назров*]. – Тамбов: Тамб. ин-т хим. машиностроения, 1991. – 12 с. **12.** *Свиридов М.М.* Причины случайности структуры смеси сыпучих материалов / *М.М. Свиридов* // Моделирование САПР, АСНИ, ГАП: Всесоюзн. конф.: тезисы докл. – Тамбов, 1989. **13.** *Ермакова В.А.* Параметрическая модель смешивания сыпучих компонентов / *В.А. Ермакова, П.П. Ермаков* // Хранение и переработка зерна. – 2006. – № 11. – С. 34 – 35. **14.** *Горшинский В.В.* Процессы сепарирования на зерноперерабатывающих предприятиях / [*В.В. Горшинский, А.Г. Демский, М.С. Борисык и др.*]. – М.: Колос, 1980. – 304 с. **15.** *Кафаров В.В.* Моделирование и системный анализ биохимических производств / *В.В. Кафаров, А.Ю. Винаров, Л.С. Гордеев.* – М.: Лесн. пром-сть, 1985. – 280 с. **16.** *Хубка В.* Теория технических систем: [Пер. с нем.]. – М.: Мир, 1987. – 208 с. **17.** *Бусленко Н.П.* Лекции по теории сложных систем / [*Н.П. Бусленко, В.В. Калашников, И.Н. Коваленко и др.*]. – М.: Сов. радио, 1973. – 440 с. **18.** *Саркисян С.А.* Анализ и прогноз развития больших технических систем / *С.А. Саркисян, В.М. Ахундов, Э.С. Мишин.* – М.: Наука, 1982. – 280 с. **19.** *Власов В.Е.* Системы технологического обеспечения качества компонентов микроэлектронной аппаратуры / *В.Е. Власов, В.Н. Захаров, А.И. Коробов.* – М.: Радио и связь, 1987. – 160 с. **20.** *Воронов А.А.* Устойчивость, управляемость, наблюдаемость / *А.А. Воронов.* – М.: Наука, 1979. – 336 с. **21.** Оптимальное управление технологическими процессами / *А.М. Цырлин.* – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 400 с. **22.** *Егоров Б.В.* Математические основы оценки стабильности технологических процессов производства премиксов и комбикормов / *Б.В. Егоров, А.В. Макаренская, И.С. Кац* // Зернові продукти і комбікорми. 2008. – № 2. – С. 35 – 40.

Поступила в редколлегию 22.06.09

УДК 668.98

М. ЦИЛАК, канд. техн. наук, ***С. КОВАЛЬ***, докт. техн. наук,
Университет Варминского-Мазурский в Ольштыне, Польша

КОМПРОМИССНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ САМОУПЛОТНЯЮЩЕГОСЯ БЕТОНА

Побудовані та проаналізовані експериментально-статистичні моделі для оптимізації впливу модифікуючих добавок та параметрів зернового складу на показники якості бетонів, що самоущільнюються.

Created and analyzed experimental-statistical models for optimization of modificative add-mixtures influence and granulometric composition parameters to quality index of self-compacting concrete.

Введение.

Самоуплотняющийся бетон – *Self-Compacting Concrete* (SCC) – бетон из смесей, способных уплотняться без вибрации, полностью заполняющих форму в густоармированных конструкциях [1]. Высокая эффективность SCC способствовала созданию рабочей группы RILEM (1996) для разработки рекомендаций по использованию SCC. В 2004 году организован технический комитет 205-DSC "Долговечность самоуплотняющегося бетона". В результате исследований была разработана классификация самоуплотняющихся бетонов (*Specification and Guidelines for SCC*), определяющая их назначение и области применения.

Как правило, для выполнения условий самоуплотнения состав обычного бетона должен быть существенно усложнен за счет введения специальных химических и минеральных добавок (с размером дисперсных частиц < 0, 125 мм – микрокремнезем, зола-унос, молотый кварцевый песок и др.), многофракционного заполнителя. Характерно, что в случае SCC требования к прочности не всегда являются первостепенными (так как обеспечиваются высокой водоредуцирующей способностью поликарбоксилатных и других «мощных» суперпластификаторов, снижающих В/Ц до 0,3 – 0,4); приоритетными становятся показатели диаметра и времени расплыва смеси под собственной массой, водоотделения, вытеснения воздуха и сегрегации. Пылевидные компоненты, присутствующие в количестве не менее 35 % объёма смеси, стабилизируют и повышают её вязкость, удерживая зерна крупного заполнителя; при этом смесь в присутствии СП расплывается без вибрации.

Пока не существует общепризнанной методики подбора состава SCC, требования к его качеству сформулированы в общем виде, существующие рекомендации построены на новых экспериментальных тестах («L-Box Test», «U-Funnel Test» и др.), имитирующих поведение смеси в конструкции [2, 3]. Разработки составов и испытания, применимые к обычным бетонам, не отражают всех свойств SCC (что приведёт, вероятно, в будущем к противоречию с существующими нормативными документами).

Принимая концепцию проектирования самоуплотняющегося бетона как грубодисперсного композиционного материала, теоретический анализ можно вести в отношении двухкомпонентной системы – минеральная матрица и «каркас» заполнителей. Факторы, влияющие на свойства каркаса – форма, поверхность и рельеф зерен, плотность, соотношение и др. Факторы, определяющие свойства «матрицы» – химические добавки, состав и дисперсность цемента, минеральных добавок, их совместимость и др.

Многокомпонентность состава и значительное количество критериев качества определяют бетоны типа SCC как «удачный» объект для моделирования и многопараметрической оптимизации [10], особенно при оценке возможности использования новых компонентов и необходимости уменьшения интеллектуальных, материальных и временных затрат на проектирование. При исследовании моделей выявляются оптимальные концентрации добавок $z_{опт} = f(x_i)$, области экстремумы значений свойств $Y_i max$ и $Y_i min$, допустимых $\Omega_д$ и компромиссных $\Omega_к$ решений при нормированных показателях $Y_{i\,норм}$ и решаются другие инженерные задачи [4].

Для анализа влияния факторов и оптимизации состава SCC использованы экспериментально-статистические модели (ЭС-модели), полученные при реализации 27 опытных точек (составов) по D-оптимальному плану эксперимента Ha_5: В группе факторов управления свойств «матрицы» изменялись на трех уровнях дозировка поликарбоксилатного суперпластификатора BV-10 (SP = X_1 – 1,4 ± 0,4 % от массы цемента), содержание наполнителя (Н) – золы уноса фильтров ТЭС, «popiół lotny», в диапазоне (Pop = 30 ± 10 %) и водоцементное отношение (C/W = 0,43 ± 0,03). Свойства «каркаса» регулировались долей песка в смеси заполнителя (Pp = 50 ± 5 %) и содержанием мелкой фракции щебня 4 – 8 мм в крупной 8 – 16 мм: (z_4 = 50 ± 10 %). Водосодержание смесей менялось от 172 до 196 dm/m^3, расход дорожного цемента CEM I 42,5 HSR/NA постоянный C = 400 кг/м^3.

В соответствии с рекомендациями **EFNARC** [3] экспериментально опреде-

лялись диаметр расплыва бетонной смеси D, см, время T_{50} и T_{70} расплыва до D_1 = 50 см и D_2 = 70, показатель сегрегации SR (как процентное отношение растворной части смеси в нижней и верхней части вибрированного вертикально трубчатого образца), воздухововлечение ВВ, а также прочность затвердевшего бетона R в возрасте 3 и 28 суток нормального твердения.

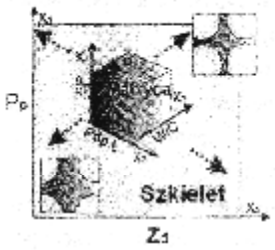


Рис. 1. Схема поиска рецептурных решений

Схема на рис. 1 отражает один из принципов поиска оптимальных составов по ЭС-моделям [4]. В ходе компьютерного анализа поле свойств «матрицы» в координатах факторов СП, Н и В/Ц, перемещается по локальному полю, формируемому факторами управления «каркасом» заполнителя.

С позиций анализа структуры, в этом случае, меняются условия модификации матрицы, объем межзернового пространства, крупность зерен и т.п.

Так, для расплыва конуса смеси получена (при ошибке эксперимента s_5 = 1,7 см и одностороннем риске α = 0,2) структурированная модель второго порядка, в которой выделены блоки двух подсистем факторов:

D= 69,1	$+6{,}8x_1$	$\pm0{,}0x_1^2$	$+4{,}6x_{12}$	$+5{,}3x_{13}$	$-1{,}7x_{14}$
	$\pm0{,}0x_2$	$-6{,}5x_2^2$		$+0{,}0x_{23}$	$+2{,}8x_{15}$
	$+9{,}3x_3$	$\pm0{,}0x_3^2$		(a)	$+1{,}8x_{24}$
	$-4{,}1x_4$	$-4{,}7x_4^2$	$-1{,}0x_{45}$		$\pm0{,}0x_{35}$
	$-1{,}9x_5$	$+0{,}0x_5^2$	(b)		$+2{,}3x_{34}$
					$+1{,}3x_{35}$ (c)

Блок (a), включающий оценки влияния на D трех факторов «матрицы» при среднем уровне факторов «каркаса», описывает локальное поле $D(x_1,x_2,x_3)$ при $x_4,x_5 = 0$; изменение этого поля с изменением количества песка и крупного заполнителя отражают блоки (b) и (c).

С другой стороны, блок (b) соответствующий локальному полю $D(x_4,x_5)$ при $x_1,x_2,x_3 = 0$, оценивает влияние доли песка и крупности щебня при средних уровнях дозировки СП, Н и В/Ц. Блок (c) представляет изменения в эффектах взаимодействий.

Максимальный уровень поля (1) D_{max} = 79 см, минимум D_{in} = 23 см, т.е.

изменение этого свойства в исследуемой области составов более чем трехкратное.

На рис. 2 показано влияние пяти факторов в области минимума и максимума D, что моделирует условия «хорошей» и «плохой» рецептуры бетона [4]. Введение СП в любом случае приводит к увеличению расплыва, как и повышение водосодержания бетонной смеси. Концентрация дисперсной минеральной добавки имеет оптимум Pop_{opt} = 32,9 %, как и содержание песка в смеси Pp_{opt} = 48 %. Аналогичный анализ T_{50} указал на удлинение времени расплыва при повышении количества песка и минеральной добавки, быстро адсорбирующих жидкую фазу.

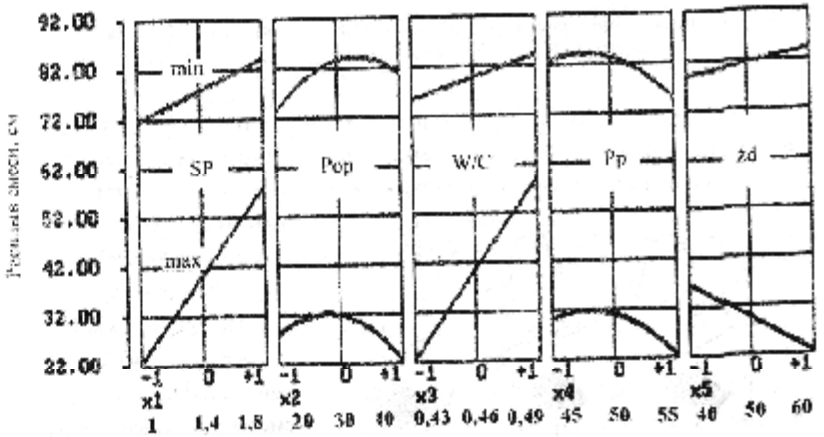


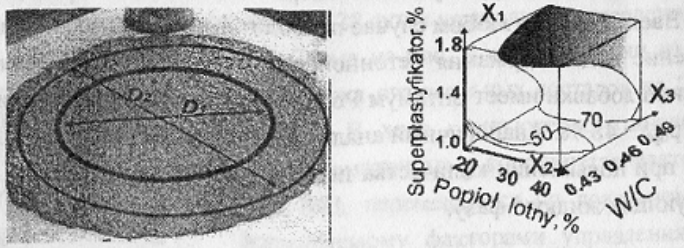
Рис. 2. Зависимости влияния факторов состава в области максимума и минимума показателя D

Одним из обобщающих показателей полей свойств материалов, характеризующих устойчивость технологии, является объем допустимой области $0 \le \Omega_d \le 100$ %, относительный к исследуемому факторному пространству (в нормализованных переменных). Чем ближе значения Ω к нулю, тем сложнее технологу реализовать выбранное в этой области эффективное решение [5].

На рис. 3б показана диаграмма влияния трех факторов матрицы на показатель расплыва D_2, определенный экспериментально (рис. 3а), при фиксированном объеме песка Pp = 50 % и 50 %-ном содержании щебня фр. 4/8.

Область составов, обеспечивающих хорошую растекаемость смеси

($D_2 \geq 70$ см), находится в зоне высоких концентраций СП ($X_1 = 1{,}8$ %), повышенного содержания воды и средних дозировок наполнителя, занимая $\Omega_d = 45$ % объема факторного пространства.



а)

б)

Рис. 3. Оценка характеристик расплыва D смеси (а) и диаграмма влияния факторов «матрицы» ($x_4, x_5 = 0$) с выделением области $D_2 \geq 70$ см (б)

По мере изменения качественного и количественного состава зерновой части, объем области допустимых решений существенно меняется: от $\Omega_d = 5$ % при высоком содержании песка и большом насыщении смеси крупным щебнем, до $\Omega_d = 55$ % при оптимальных Pp = 45 % и $\dot{z}_d = 50$ % (рис. 4).

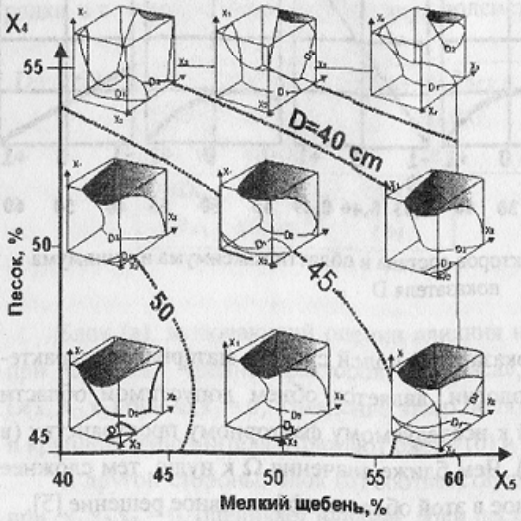


Рис. 4. Девять трехфакторных номограмм, показывающих зависимость эффективности матрицы от факторов «каркаса»

Одной из главных характеристик SCC является однородность бетонных смесей, которая, в свою очередь, зависит от сил связи между частицами (определяемых в бетонных смесях водосодержанием, модифицирующими добавками ПАВ и тонкодисперсными наполнителями), а с другой – от особенностей зернового каркаса. Введение в исследование дополнительных нормативных значений показателей качества SCC (в частности, SR ≤ 1 %, D ≥ 70 см,

$R_{28} \geq 60$ МПа) [illegible]
цептур (рис. 5).

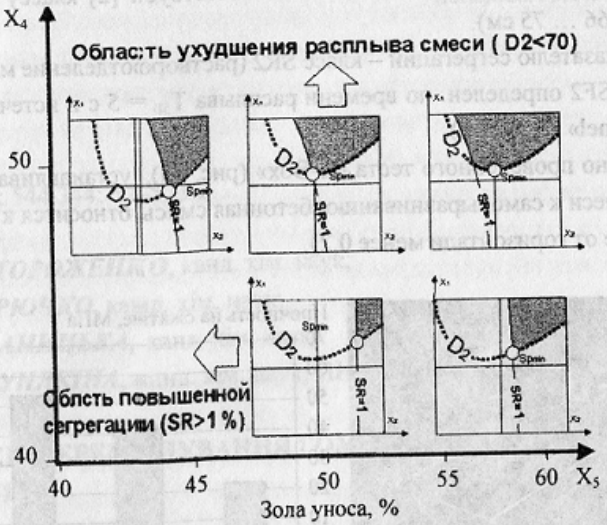


Рис. 5. Трансформация области компромиссных решений при изменении уровней параметров «каркаса» (точки отвечают минимально допустимой концентрации SP, W/C = 0,43)

В случае уменьшения количества мелкой фракции щебня $\dot{z}_d$ до < 45 % и песка Pp < 48 % существенно возрастает расслаиваемость смеси; в то же время добавление песка свыше 55 % приводит к резкому ухудшения расплыва.

Если область Ω оказывается меньше 15 %, то технологические решения становятся, как правило, неустойчивыми из-за увеличения в ней доли, связанной с риском моделирования [5].

Поэтому выполнить требования (SR ≤ 1 %, D ≥ 70 см, $R_{28} \geq 60$ МПа) практически весьма сложно без оптимизации параметров зернового состава.

Так как к наиболее дорогостоящим компонентам относятся поликарбоксилатный суперпластификатор, важна оценка возможности снижения его расхода без ухудшения качества бетонной смеси и затвердевшего бетона.

Сравнение координат точек на рис. 5 показывает, что без изменения свойств бетона за счет корректировки, в частности, количества золы уноса возможно снизить количество СП практически в 1,2…1,3 раза.

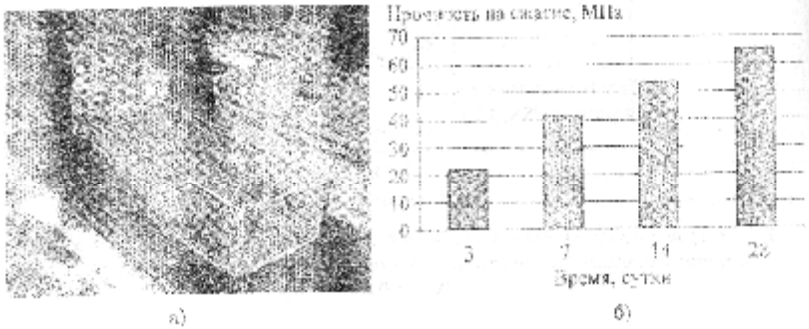
Проведена идентификация оптимизированных составов относительно принадлежности к бетонам класса SCC.

Так состав № 5 бетонной смеси (кг/м³): С = 400, W = 187, Р = 756, щебень фр. 4/8 z_d = 404, щебень фр. 8/16 z_d = 431, SP – 6 кг, Pop = 154 кг обеспечивает расплыв конуса d = 75 см, что соответствует [2] классу SF2 по расплыву (d = 66 ... 75 см).

По показателю сегрегации – класс SR2 (растворовыделение менее 5 %).

Класс SF2 определен по времени расплыва T_{50} = 5 с и истечению из воронки «Funnel» (T_v = 12 с).

Согласно проведенного теста «L-Box» (рис. 6а), устанавливающего способность смеси к самовыравниванию, бетонная смесь относится к классу PA2 (отклонение от горизонтали менее 0,2).



а) б)

Рис. 6. Тест «L-Box» для оптимизированной смеси (а) и рост во времени (б) и рост прочности бетона состава № 3

Бетон достаточно быстро набирает прочность, и в «марочном» возрасте R^{28} = 65,3 МПа, что соответствует классу В60.

Неоспоримым преимуществам SCC противопоставляются более высокие затраты на материалы, разработку рецептуры, производство, обеспечение качества и контроль, по сравнению с обычным бетоном.

Сферы применения SCC ограничены случаями, когда он может обеспечить наилучшее соотношение затрат и эффекта, например, в мостостроении, в многоэтажном монолитно-каркасном домостроении, при высоком насыщении армирующими элементами железобетонных конструкций.

Список литературы: 1. *Aitcin P.C.* High-Performance Concrete / P.C. *Aitcin* // E & FN SPON. 1998. 2. The European Guidelines for Self Compacting Concrete. Specification, Production and Use. 2005. 3. Specification and guidelines for self-compacting concrete. EFNARC. 2002. 4. *Ковач С.В.* Модифицированные бетоны: моделирование и оптимизация / С.В. *Ковач* // Строительные материалы и

изделия. 2004. – № 4. – С. 20 – 24. 5. *Вознесенский В.А.* ЭС-модели в компьютерном строительном материаловедении / *В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко.* - Одесса: Астропринт, 2006. – 116 с.

Поступила в редколлегию 11.06.09

УДК 542.63 : 544.344: 62-523.2

Д.О. СТОРОЖЕНКО, канд. хім. наук;
О.Г. ДРЮЧКО, канд. хім. наук;
І.О. ІВАНИЦЬКА, канд. хім. наук;
Н.В. БУНЯКІНА, канд. хім. наук; ПНТУ, г. Полтава

СПОСІБ ПЕРЕМІШУВАННЯ ГОМОГЕННИХ І ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМ

Розглядається спосіб перемішування гомогенних і гетерогенних систем тороїдальним магнітним елементом-змішувачем, який приводиться в обертальний рух електромагнітним полем змінної частоти близької до власних значень об'єкту перемішування. Пропонуються варіанти технічних рішень його практичної реалізації, аналізуються їх можливості.

The mixing method of homogeneous and heterogeneous systems by toroidal magnetic element - amalgamator which is resulted in rotary movement by electromagnetic field of replaceable frequency approximate to own frequency value of fluctuations of the mixing object have been considered as well as variants of technical decisions of its practical realization and their opportunities.

Пошук нових технологічних схем одержання сучасних спеціальних, функціональних оксидних РЗЕ-вмісних матеріалів з використанням ряду різноманітних методик й комплексних технологій [1] передбачає знання взаємної поведінки структурних компонентів в широких температурних інтервалах і повних концентраційних співвідношеннях, використання вихідних речовин високої чистоти і застосування досконалих способів їх змішування. Одними із найбільш перспективних серед них є хімічні бездифузійні методи синтезу, які мають ряд переваг у порівнянні із традиційною керамічною технологією синтезу. В них змішування вихідних реагентів (розчинних солей відповідних металів чи їх кристалогідратних форм), взятих у необхідних пропорціях, відбувається при сумісному виділенні продукту із рідкої фази (методи термічн-

ного розкладання солей, (можливе використання плавлення у кристалізаційній воді), послідовного чи сумісного осадження компонентів у вигляді гідроксидів чи інших нерозчинних сполук із рідких розчинів; при розпиленні, використанні координаційних сполук у якості прекурсорів). Таке молекулярне перемішування збільшує активність маси, знижує вимоги до їх якості подрібнення і гомогенізації, покращує технологічні характеристики, приводять до покращення наступного спікання і стабільності властивостей продукту синтезу.

Процес одержання цільового продукту проходить через ряд стадій і супроводжується утворенням цілого ряду проміжних фаз. Знання про їх склад, умови утворення й існування, властивості, особливості і закономірності перетворення дають можливість керувати вказаними процесами і проводити його направлений синтез.

Методи вивчення гетерогенних рівноваг за характеру взаємодії у багатокомпонентних водно-сольових системах РЗЕ й елементів іншої електронної структури у якості модельних систем підготовчих стадій важливих виробництв, компоненти яких задають технічні характеристики продукту синтезу чи модифікують фізичні властивості або використовуються у якості добавок-мінералізаторів, супроводжуються одночасною роботою з великою кількістю заправок і зумовлюють застосування систем багатокомпонентних незалежно змішуваних з індивідуальним регульованим режиму перемішування для приведення досліджуваних об'єктів у стан термодинамічної рівноваги.

Нині широко відомі способи і пристрої механічного перемішування, а також конструкції, в яких перемішування здійснюється феромагнітним ротором, що приводиться в обертальний рух магнітним полем постійного магніту [2].

При вивченні фазових рівноваг фізико-хімічними методами, які пов'язані з тривалим безперервним перемішуванням і термостатуванням гетерогенних систем у сухоповітряних чи рідинних термостатах з використанням дорогих реактивів і паралельним дослідженням великого числа об'єктів, використання таких традиційних способів перемішування недоцільне, бо конструкції пристроїв перемішування, побудовані на їх основі, громіздкі, а дослідки у подібному експерименті проводяться з малою кількістю речовини в обмежених об'ємах.

В роботі розглядаються розробки варіантів технічної реалізації лабораторного способу перемішування, захищеного нами авторським свідоцтв-

вом [3], за допомогою якого можуть бути створені компактні малогабаритні високоефективні пристрої перемішування принципово відмінні від промислових і відомих раніше аналогів, що дозволяють у процесі перемішування вести також високочутливі вимірювання.

Перемішування у таких пристроях передбачається здійснювати постійним магнітом-тороїдом, що приводиться в обертальний рух електромагнітним полем змінної частоти близької до власних значень об'єкту перемішування. Це значно знижує енергетичні затрати, а також спрощує електронну схему керування та конструкцію системи електромагнітів, що важливо при наявності великого числа досліджуваних об'єктів.

Розроблені пристрої складаються з касети котушок електромагнітів і електронного блоку керування. Касети поміщаються у сухоповітряний термостат або монтуються під немагнітним днищем рідинного термостата. Кожна посудина розчинності з діамагнітного матеріалу з досліджуваною системою і постійним тороїдальним або циліндричним магнітом, покритим індиферентною оболонкою, закріплюється симетрично над електромагнітом, конструктивно виконаним з П-подібного магнітопроводу і послідовно увімкнених котушок.

Електронний блок керування, що складається із синхронізуючого роботу генератора і підсилювача потужності, здійснює паралельне живлення котушок електромагнітів. У якості синхронізуючого генератора використаний симетричний мультивібратор, частота якого плавно змінюється в діапазоні 4 – 35 Гц. Необхідна амплітуда напруги живлення електромагнітів підбирається дільником напруги на вході підсилювача потужності. Пристрій перемішування може працювати безперервно і періодично. Тривалість часу перемішування і «паузи» задається таймером.

Оптимальний режим перемішування підбирається експериментально частотою й амплітудою напруги живлення електромагнітів в залежності від властивостей систем, що перемішуються, типу постійного магніту, конструкції електромагнітів.

У розробках застосовувалися тороїдальні і циліндричні магніти зі сплавів альніко і рідкісноземельних елементів. Більш якісно пристрої працюють з другими, що характеризуються високою коерцитивною силою і питомою енергією [4]. Магніти з РЗЕ мають високу температуру точки Кюрі і, отже, температурний робочий інтервал використання такого роду мішалок визначається температурою розм'якшення захисної оболонки.

При розробці подібних систем слід враховувати, що сучасний стан розвитку магнітотвердих РЗЕ-вмісних матеріалів відкриває можливості подальшого суттєвого збільшення питомої енергії магнітів. Це приводить до необхідності повного відходу від традиційних конструкцій магнітних систем (оскільки оптимальна полярна довжина такого магніту значно менша поперечних розмірів, а енергія у робочому зазорі досягає максимуму при сумірних значеннях з довжиною магніту), їх мініатюризації та відкриває шляхи застосування у новому поколінні механічних змішувачів.

Ефективність роботи таких систем забезпечується можливістю керування частотою електромагнітного поля, що приводить у рух змішувач; індивідуальністю його настройки і можливістю одночасної роботи з багатьма об'єктами у комплексних дослідженнях та прецизійних вимірюваннях; надійністю в роботі електронних засобів керування; спрощеною системою та конструкцією електромагнітів.

Запропонований лабораторний спосіб перемішування може лягти в основу створення компактних технічних засобів приведення гомогенних і гетерогенних систем у стан стійкої термодинамічної рівноваги при науковому обгрунтуванні підготовчих стадій виробництва сучасних спеціальних та функціональних матеріалів, емпіричному дослідженні впливу технологічних факторів, умов синтезу на відтворення структурочутливих характеристик цільового продукту із заданими однорідністю, властивостями.

Список літератури: 1. *Таиров Ю.М.* Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов / *Ю.М. Таиров, В.Ф. Невзгляд.* – М.: Высшая школа, 1990. – 423 с. 2. *Кощарь В.Н.* Приспособление к суховоздушному термостату для непрерывного перемешивания солей и редкционных посудах с помощью магнитных мешалок / [*В.Н. Кощарь, В.Г. Шевчук, В.А. Стороженко* та ін.] // Заводская лаборатория. – 1980. – Т. 46, № 6. – С. 568. 3. А. с. 1797983 СССР, МКИ В 01 F 13/08. Способ перемешивания гомогенных в гетерогенных сред / *А.Г. Дрючко, Д.А. Стороженко, Г.М. Лысенко* (СССР). – № 4840233/26; заявл. 02.04.90, опубл. 28.02.93, Бюл. № 8. 4. *Белов К.П.* Редкоземельные магнетики и их применение / *К.П. Белов.* – М.: Наука, 1980. – 240 с.

Надійшла до редколегії 14.06.09

УДК 621.926

Л.В. ШПИЛЕВОЙ, канд. техн. наук,
Т.С. НАЗАРОВА, ООО «ПСП «Азовинтэкс» г. Мариуполь

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛЕВОШПАТОВОГО СІРЬЯ НА ОСНОВЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Виконані дослідження щодо удосконалення технології збагачування комплексних нефелін-полевошпат-редкометалевих руд Мазуровського родовища на основі вибіркового подрібнення мінералів перед їхнім гравітаційним та магнітним розділенням.

These researches have been done with the purpose of ore-dressing technology perfection for complex nefelin-feldspar-rare metalic ores of the Mazurovsky deposit on the basis of selective crushing of minerals before their gravitational and magnetic separation.

Совершенствование технологии обогащения нефелиновых сиенитов Приазовья является актуальной научно-практической задачей в связи с необходимостью организации в Украине крупнотоннажного производства полевошпатовых материалов для обеспечения развивающейся керамической отрасли страны. Особую остроту эта проблема приобрела в последнее время из-за экономических трудностей, которые переживают импортеры полевошпатового сырья в связи с изменением курса гривны по отношению к основным иностранным валютам.

Проблема значительного увеличения выпуска полевошпатовых и кварц-полевошпатовых концентратов для растущего производства керамической плитки, санитарно-технических изделий и т. п., повышения качества этих материалов (снижение содержания в них оксидов железа, увеличение суммы оксидов щелочей, а в ряде случаев – калиевого модуля) рассматривалась в ряде работ [1 – 3]. Перспективным источником высококачественного полевошпатового сырья в Украине могут стать нефелиновые сиениты Приазовья (Октябрьского щелочного массива), которые, однако до настоящего времени не обращали на себя внимания исследователей. Наиболее разведанным источником такого сырья является Мазуровское месторождение комплексных нефелин-полевошпат-редкометаллических руд, общие запасы полевошпатовых материалов на котором (только по первой залежи) оцениваются примерно в 6-8 млн. т [2], а также техногенное месторождение отходов обогащения

этих руд с балансовыми запасами в 1,2 млн. т [3]. Первоочередное освоение месторождения предусматривается государственной программой развития минерально-сырьевой базы страны на период до 2020 г. Однако перспективы реализации такой программы существенно определяются возможностями создания эффективной, ресурсосберегающей и комплексной технологии обогащения нефелиновых сиенитов, обеспечивающей получение концентратов необходимого качества.

Традиционно для обогащения нефелиновых сиенитов используются мокрые методы обогащения [4]. Известные технологии обогащения предусматривают дробление и измельчение руды (для коренного месторождения), или доизмельчение руды (для техногенного месторождения хвостов); оттирку в оттирочных машинах железосодержащих плёнок на поверхности минералов; гравитационное разделение тяжёлых и лёгких фракций на винтовых сепараторах; флотационное или магнитное выделение железосодержащих минералов; флотационное выделение редкометалльного концентрата [5]. Между тем, близкие физические и химические свойства основных породообразующих минералов (микроклина, нефелина, альбита), невысокая контрастность технологических свойств с акцессорными минералами – цирконом и пирохлором, - не позволили пока создать простую и конкурентоспособную технологию, обеспечивающую необходимое качество полевошпатовых концентратов, в том числе концентрата с низким содержанием оксидов железа и требуемым калиевым модулем; обеспечивающую высокое извлечение селективных концентратов, или не требующую внедрения экологически-опасных методов разделения (флотации, химического обогащения).

Измельчение руды в известных схемах обогащения предусматривается осуществлять в соответствии с принятой в обогащении редкометалльных руд практикой в стержневой или шаровой мельнице [6] в сочетании со спиральными классификаторами и гидроциклонами. Измельчение в таких мельницах осуществляется за счет раздавливания и истирания, и частично за счет удара, что приводит как к переизмельчению руды [7], так и образованию примазок железосодержащих и более пластичных ниобийсодержащих минералов на поверхности зёрен породообразующих минералов, втиранию загрязняющих примесей в верхний слой поверхности зёрен полевошпатовых минералов. Очистка полевошпатового сырья магнитными методами становится малоэффективной. С другой стороны, теряется значительная часть ценного продукта – ниобия. Образование примазок на поверхности зёрен по-

левошпатовых минералов является причиной нестабильных показателей флотационного или магнитного процессов разделения минералов. Барабанные стержневые и шаровые мельницы, несмотря на свою простоту и надежность, отличаются повышенным удельным расходом электроэнергии, так как КПД их не превышает нескольких процентов [8].

Для классификации измельчённого материала или получения обогащённого продукта нескольких сортов в практике обогащения полевошпатовых материалов используются в основном грохоты. Однако как сухое, так и мокрое грохочение на ситах с отверстиями меньше 1,0 мм отличается низкой эффективностью, а то и трудноосуществимо вследствие забивания сит.

Таким образом, повышение эффективности дезинтеграции и классификации полевошпатового сырья является нерешенным вопросом в рамках общей проблемы создания технологии переработки комплексных руд Мазуровского месторождения и отходов их обогащения.

Целью настоящей статьи является исследование и совершенствование технологии обогащения нефелин-сиенитовых руд на основе совершенствования рудоподготовки - избирательного измельчения минералов перед их гравитационным и магнитным разделением.

Анализ результатов изучения состава редкометалльной руды Мазуровского месторождения [5] и отходов обогащения [3] показывает, что по минералогическому и химическому составу они очень близки. Это позволяет создать единую технологию их переработки.

Минеральный состав укрупнённой пробы руды[1]:

микроклин – 38,7 – 42,7 (38,5) %,
альбит – 24,0 – 50,3 (30,0) %,
нефелин – 19,2 – 21,1 (16,1) %,
глинистые минералы – 1,5 – 2,3 (4,0) %,
лепидомелан – 3,15 – 4,8 (4,7) %,
эгирин – 3,4 – 5,6 (4,45) %,
гидрооксиды железа – 0,1 – 0,4 (1,2) %,
циркон – 0,45 – 0,75 (0,35) %,
пирохлор – 0,20 – 0,37 (0,14) %,
прочие – 0,7 (2,25) %.

Микроклин находится в виде зерен, преимущественно величиной 0,3 – 1,0 мм. В его составе 12,0 – 13,5 % оксида калия и 1,5 – 2,5 % оксида на-

[1] В скобках приведен минералогический состав вещества хвостов

трия. Кристаллы альбита преимущественно 0,2 – 0,5 мм. В его химсоставе 10 % оксида натрия. Количество пленочного гидроксида железа, как и в микроклине, достигает 0,3 – 0,4 %. Плотность микроклина – 2,56 – 2,58 г/см^3, альбита – 2,62 г/см^3. Нефелин находится в виде зерен величиной от сотых долей до 1 – 2 мм, а также в агрегатах с мелкозернистым альбитом, иногда – с другими минералами. Плотность от 2,40 до 2,62 г/см^3. Глинистые минералы – это продукты изменения нефелина.

Поверхность зерен минералов покрыта пленками (корками) глинисто-слюдистых ожелезненных агрегатов, снижающих качество полевошпатового материала. Гидроксиды железа, каолинит, а также биотит, лепидомелан, эгирин и магнетит являются вредными минеральными фазами, которые необходимо удалять при обогащении полевошпатового сырья для получения качественного концентрата. Удаление минералов с чётко выраженными магнитными свойствами является стандартной технологической операцией в практике обогащения минерального сырья. Более сложной задачей является удаление плёнок гидроокислов железа с поверхности зёрен минералов. Такие плёнки хотя и являются магнитными, требуют отделения от зёрен минералов путём интенсивной отмывки.

Разделение различных разновидностей полевых шпатов с целью получения концентрата с высоким калиевым модулем является наиболее сложной задачей, т.к. эти минералы, являясь изоморфными смесями, обладают весьма близкими физико-химическими свойствами.

В практике обогащения кварц-полевошпатового сырья для снижения содержания минеральных примесей часто применяется операция классификации. Это связано со способностью минералов разрушаться избирательно, в результате чего в тонких фракциях наблюдается повышенное содержание рудных минералов. Например, отделение полевых шпатов от кварца путем избирательного измельчения основывается на меньшей механической прочности полевых шпатов по сравнению с кварцем.

Классификация является менее эффективным, однако более простым и дешёвым методом обогащения минерального сырья.

Микроклин (калишпат) является более прочной породой, чем альбит (натриевый полевой шпат) и нефелин. Можно предположить, что после измельчения микроклин будет находиться в продуктах измельчения в более крупной фракции.

Анализ данных о дисперсном составе лежалых хвостов – продуктов из-

мельчения руды в шаровой мельнице – показывает, что при таком измельчении образуется большое количество переизмельченного продукта – более 30 % в классе – 0,125 мм (табл. 1). Надо отметить, что при дроблении и измельчении исходной руды в процессе отработки коренного месторождения произошла некоторая дифференциация материала по крупности из-за различной крепости минералов. В связи с этим ситовые фракции лежалых хвостов значительно различаются по содержанию главных и второстепенных минералов. Основное различие наблюдается в соотношении калиевого и натриевого полевых шпатов. В крупных классах (+0,315 мм) преобладает микроклин, в мелких и тонких (–0,315 мм) – альбит. Вариации в содержании нефелина незначительны. Глинистые минералы концентрируются в основном в шламах. Акцессорные (рудные) минералы (циркон, пирохлор) в свободном состоянии присутствуют только в классах (–0,315 +0,125 мм) и шламах (–0,125 мм). Дифференциация материала руды по крупности создаёт предпосылки для применения классификации как метода обогащения.

Таблица 1

Гранулометрический состав нефелиновых сиенитов

Крупность, мм	Остаток материала на сите, масс. %	
	Измельчение в шаровой мельнице	Измельчение в центробежно-ударной дробилке
+ 2,0	0,2	
+ 1,2	5,6	4,2
+ 0,85	6,8	14,4
+ 0,63	9,6	21,2
+ 0,315	21,0	28,1
+ 0,125	24,3	21,8
+ 0,075	16,5	8,2
- 0,075	16,0	2,3
Итого:	100,0	100,0

Учитывая, что в наиболее тонких классах крупности измельчённого продукта содержание оксидов железа существенно выше среднего по классам, естественным представляется предварительное его обесшламливание (при мокром обогащении) или обеспыливание (при сухом обогащении). Эти операции являются целесообразными и с точки зрения повышения эффективности работы магнитных сепараторов при последующей магнитной сепа-

рации. Естественно, в этом случае часть полевошпатового продукта теряется. Вместе с ним теряется и оксид ниобия, который концентрируется, в основном, в классе –0,315 мм (табл. 2).

Таким образом, рациональная организация процесса измельчения лежалых хвостов или коренных руд Мазуровского месторождения должна состоять в применении оборудования, обеспечивающего минимальный выход класса –0,125 мм. В качестве такого оборудования для дезинтеграции материала в последнее время рекомендуются дробилки центробежно-ударного типа. Исследования, выполненные нами на лабораторной мельнице типа ЩЦ-0,4 показывают, что содержание класса –0,125 мм при доизмельчении исходной пробы руды крупностью – 6,0 мм до крупности – 0,8 мм можно существенно снизить (до 10 – 11 %).

Таблица 2

Химический анализ укрупненной пробы руды

Элемент	Всего, %	Содержание, % в классах крупности, мм						
		+1,2	+0,85	+0,63	+0,315	+0,125	+0,075	0,075
K_2O	6,2	9,96	9,30	8,99	8,40	5,24	4,7	3,99
Na_2O	4,91	3,75	3,77	3,80	4,00	5,77	5,80	5,97
K_2O/Na_2O	1,26	2,66	2,47	2,37	2,1	0,91	0,81	0,67
Fe_2O_3	4,06	2,99	3,10	3,28	3,95	3,76	4,32	4,45
Nb_2O_5	0,096	0,06	0,07	0,08	0,09	0,18	0,18	0,24

Такой вид дезинтеграции позволил более эффективно решить еще одну важную технологическую проблему – отмывки железосодержащих пленок на поверхности частиц полевого шпата. Содержание оксидов железа на поверхности зёрен минералов уменьшилось с 0,2 – 0,4 % до 0,05 – 0,07 %.

Во избежание техногенного натира железа, являющегося основным контролируемым вредным компонентом, испытания по дезинтеграции материала с помощью центробежно-ударной дробилки проводились с использованием «самофутеровки», когда карманы внутренней стороны корпуса дробилки заполнены крупным кусковым материалом, и дробление поступающего сырья происходит по принципу удара «кусок о кусок». Дробление исходной пробы выветренных нефелиновых сиенитов проводило в следующем режиме: линейная скорость вращения сердечника дробилки – 85,0 м/с, частота вращения шнекового питателя – 50 $с^{-1}$, производительность дробилки – 150 кг/час.

Классификация на гравитационно-воздушном классификаторе, работающем в замкнутом цикле с центробежно-ударной дробилкой, проводилась в трёх разных режимах перечистки крупной и мелкой фракций. В классификаторе осуществлялось разделение сухого материала по крупности, морфологии частиц и плотности. При всех режимах работы частота вращения шнекового питателя 50 $с^{-1}$ и производительность классификатора 150 кг/час оставались неизменными.

Разработанная технологическая схема обогащения учитывает все особенности вещественного состава лежалых хвостов: их ожелезненность, агрегативное срастание полевошпатоых минералов с другими породными и рудными минералами, минералогический состав полевых шпатов. Необходимое условие для любого обогащения – максимальное раскрытие ценных минералов для повышения степени контрастности технологических свойств – было выполнено путем дезинтеграции материала в дробилке центробежно-ударного типа. Второе важное условие для эффективного разделения минералов – классификация на узкие классы крупности, - достигнуто с помощью гравитационно-воздушного классификатора.

Третье необходимое условие – обележелезнение полевошпатового концентрата – выполнено с помощью сухой магнитной сепарации на сепараторах с постоянными магнитами на редкоземельных элементах.

При разработке технологического регламента обогатительной фабрики с учетом принятой её годовой производительности к использованию рекомендованы центробежно-ударная дробилка типа ЩЦ-1.0, и гравитационно-воздушный классификатор КГ 30-3, выпускаемые компанией «Ламел-777» (Белоруссия), и магнитные сепараторы НПФ «Минералтехника». Универсальность разработанной технологии обеспечивает получение товарных концентратов из исходного сырья как техногенного происхождения, так и Мазуровского месторождения коренных руд. Стабильность достижения высокого качества концентратов заложена в технологической схеме.

В результате проведенных исследований разработана инновационная ресурсосберегающая технология обогащения нефелин-полевошпатового сырья на основе совершенствования рудоподготовки (избирательного измельчения), а именно дезинтеграции породы в дробилке ударно-центробежного действия с последующей классификацией в гравитационно-воздушном классификаторе и магнитной сепарации узко классифицированного материала с получением товарной продукции требуемого качества, и регулированием выходов конечной продукции.

Приведенные в данной работе результаты исследований позволяют сделать следующие выводы.

1. Замена стержневых или шаровых мельниц в процессах измельчения комплексных нефелин-полевошпат-редкометаллических руд на мельницы ударно-центробежного типа обеспечивает избирательное (селективное) раскрытие минерального комплекса и оптимальную степень дезинтеграции материала.

2. Использование режима «самофутеровки» и измельчения поступающего сырья по принципу «кусок об кусок» позволяет избежать техногенного натира железа в полевошпатовом концентрате.

3. Классификация полевошпатового сырья по крупности 0,315 мм обеспечивает получение двух сортов полевошпатового концентрата: калишпатового с модулем 2,29 и натриевого с модулем 0,81.

4. Две стадии магнитной сепарации в слабом (0,4 Тл) и сильном поле (1,2 Тл), и перечистка немагнитной фракции в поле с напряженностью 1,6 Тл обеспечивают получение полевошпатового концентрата с содержанием оксидов железа 0,28 – 0,30 %.

Список литературы: 1. *Гладков С.А.* Получение нефелин-полевошпатового концентрата из перерезультатов УКЦ для получения тонкой керамики. Методические указания / *С.А. Гладков, Р.М. Пилюк, Н.А. Бобрышева.* – М.: пад. ВНЭМС, 1973. – 11 с. 2. *Черняков Б.* Геолого-экономические критерії комплексного освоєння Мазурівського родовища полевошпат-нефелін-здвижкометалевих руд Приазов'я / *Б. Черняков* // Геолог України. – 2008. – № 3. – С. 32 – 43. 3. *Косяков Л.С.* Обґрунтування геолого-економічних, технологічних та екологічних можливостей промислового освоєння техногенного родовища полевошпатових сировинних ... пром. конф. [Сучасні економічні можливості розвитку та реалізації мінерально-сировинної бази України і Росії в умовах глобалізації ринку мінеральної сировини] / [*ВО "Мінерали та нов. j. пол. ред. Л.С. Косяков*]. – К.: Ін-т геол. наук НАН України, 2005. – С. 219 – 222. 4. *Рейнгевич В.Н.* Обогащение полевых шпатов и кварца / *В.Н. Рейнгевич.* – М.: Недра, 1970. – 128 с. 5. *Зубков Л.Б.* Оценка минерально-технологических закономерностей комплексной переработки богатых хибин-нефелиновых руд октябрьского месторождения: отчет по НИР по теме № 1-83-155 (16/17-440) / *Л.Б. Зубков, Л.Г. Чистов, Ю.Б. Зубков.* – М.: ГИРЦМЕТ, 1984. – 147 с. 6. *Полькин С.И.* Обогащение руд и россыпей редких металлов / *С.И. Полькин.* – М.: Недра, 1967. – 375 с. 7. *Сидоренко П.М.* Измельчение в химической промышленности / *П.М. Сидоренко.* – М.: Химия, 1977. – 368 с. 8. *Рейнгевич В.Н.* Селективное измельчение минералов / *В.Н. Рейнгевич.* – М.: Недра, 1988. – 328 с.

Поступила в редколлегию 15.06.09

УДК 66.097.3

Д.А. ТЮЛЬПИНОВ, І П „Институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза", г. Северодонецк

ПЕРЕРАБОТКА И ПОВТОРНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В КАЧЕСТВЕ ПЛАМЕГАСЯЩЕГО МАТЕРИАЛА

Досліджені умови переробки відпрацьованих каталізаторів в матеріали для гасіння полум'я. Запропонований спосіб переробки відпрацьованих каталізаторів, який включає процеси дроблення, помелу і термічної обробки.

Conditions of processing of the fulfilled catalysts in materials for flame clearing are investigated. The way of processing of the fulfilled catalysts which includes processes of crushing, grinding and thermal processing is offered.

Постановка проблемы.

Гашение пламени в замкнутом объёме (трубе) известными методами сопровождается выбросом газового потока, загрязнённого огнегасящим веществом, за пределы технологической схемы, обычно в атмосферу [1].

Во многих случаях взрывобезопасность может быть обеспечена с помощью различных типов огнепреградителей. Они находят широкое применение в химической, нефтяной, нефтехимической, угольной и других отраслях промышленности. Огнепреградители устанавливают в трубопроводах, по которым транспортируются смеси горючих газов или паров горючих жидкостей с воздухом, на емкостях с легковоспламеняющимися жидкостями, на ацетиленовых генераторах и многих других установках, где существует опасность взрыва. В качестве материалов для огнепреградителей обычно используются насадки из шариков, гофрированные ленты, проволочные сетки, сухие и орошаемые кольца Рашига, металлокерамические фильтры, а также водяные огнепреградительные затворы. Используемые в промышленной практике огнепреградители локализуют горение, но не гасят его [2].

Подобные конструкции огнепреградителей не решают проблему непрерывности потока. Для гашения пламени прерывают поток горючей смеси, направив его в атмосферу, или останавливают газоподающее оборудование, что приводит к дополнительным материальным и энергетическим затратам

при повторном пуске производства. Подача в технологическую систему флегматизаторов горения загрязняет целевой продукт, усложняет систему очистки газа [3].

Отработанные твёрдые катализаторы большинства технологических процессов крупнотоннажной химии являются отходами. Снижение активности катализаторов, эксплуатировавшихся в нормальных технологических условиях, связано, в основном, с блокировкой наружной поверхности наносными примесями, исходными веществами и продуктами реакций, отравлением каталитическими ядами; рекристаллизацией активных металлов и реже спеканием. В этой связи отработанные катализаторы представляют большой интерес как вторичное металлсодержащее сырье. В мировой практике в настоящее время сложились три основных направления утилизации отработанных катализаторов: пирометаллургические, гидрометаллургические и комбин [4].

Цель и задачи исследования.

Целью работы является разработка способа переработки и повторного использования отработанных катализаторов в огнегасящих устройствах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: исследовать влияние пламени на слой катализатора; изучить влияние катализатора на нормальную скорость горения; определить основные характеристики слоя катализатора, которые влияют на процесс гашения пламени; исследовать типы слоёв катализаторов различной фракции и плотности для гашения пламени; исследовать условия гашения пламени порошком катализатора наноразмеров.

Научные результаты.

Новый подход к решению задачи гашения пламени газовых и пылегазовых смесей без прерывания потока заключается в применении отработанных катализаторов в качестве насадки огнепреграждающего устройства. Применение катализатора может флегматизировать горючую газовую смесь без внесения в систему каких–либо веществ извне. Применение отработанных катализаторов для гашения пламени неизвестно и изучение этого процесса является актуальной задачей.

Экспериментально показано, что при взаимодействии слоя катализатора с пламенем в условиях огнепреграждения слой катализатора сохраняет

гасящие свойства. Установлено, что при контакте с пламенем во многих случаях происходит очищение поверхности и повышение активности катализатора, что позволяет рассматривать их как потенциальный материал для насадки огнепреграждающих устройств. Следовательно, перед использованием отработанного катализатора в качестве огнегасящего слоя необходимо обрабатывать его в условиях окислительной реакции горючей газовой смеси. Смесь должна иметь соотношение воздуха к топливу не менее чем 1,1 относительно реакции полного окисления топлива (параметр «альфа»). Обработку необходимо проводить путем зажжения горючей газовой смеси, которая пропускается через слой отработанного катализатора, с последующим распространением высокотемпературной зоны окисления горючего компонента по слою отработанного катализатора навстречу потоку газов [5].

Исследовано влияние катализатора на нормальную скорость пламени горючих газовых смесей. Показано, что наибольшее влияние на нормальную скорость пламени оказывают активность катализатора окисления [6].

Экспериментально исследованы многослоевые системы катализаторов различной активности и фракционного состава в качестве насадки огнепреградителей [7-9]. Установлено, что в зависимости от способа гашения пламени могут быть применены частицы катализатора широкого диапазона величин диаметра: от 16 мм до наноразмеров.

Отработанные катализаторы по своему размеру могут соответствовать требованиям, предъявляемым к размерам частиц слоя катализатора в огнепреградителя или превышать их. В таких случаях необходим процесс дробления отработанного катализатора с последующей классификацией на фракции. Классифицированные частицы так же, как и частицы, не подвергшиеся дроблению, необходимо перед применением их в качестве насадки огнепреградителя подвергнуть термообработке для придания термостабильных свойств. Непригодные для применения в качестве насадки огнепреградителя по фракционному составу частицы дроблёного отработанного катализатора вследствие малого размера подвергнуты помолу. Исследовано гашение пламени частицами катализатора наноразмеров. Установлено, что в ряде случаев, когда скорость каталитического окисления горючих паров превышает скорость их поступления из жидкости при испарении, гашение пламени частицами катализатора наноразмеров более эффективно, чем применение известных порошков.

Полученные результаты могут быть применены при использовании отработанных катализаторов, в том числе путём измельчения, в устройствах гашения пламени.

Выводы. Установлено, что при взаимодействии слоя катализатора с пламенем в условиях огнепреграждения слой катализатора сохраняет гасящие свойства. Показано, что наибольшее влияние на нормальную скорость пламени оказывают активность катализатора окисления. В зависимости от способа гашения пламени могут быть применены частицы катализатора широкого диапазона величин диаметра: от 16 мм до наноразмеров.

Таким образом предложен способ полной переработки отработанных катализаторов в материалы, пригодные для гашения пламени, путём дробления, классификации, помола, термообработки пламенем в условиях окислительной среды.

Список литературы: 1. *Стрижевский И.И.* Промышленные огнепреградители / *И.И. Стрижевский, В.Ф. Заказнов.* – М.: Химия, 1974. – 264 с. **2.** *Розловский А.И.* Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами / *А.И. Розловский.* М.: Химия, 1980.-376 с. **3.** *Тюльпинов А.Д.* Снижение загрязнения атмосферного воздуха при подавлении пламени в трубопроводах и технологическом оборудовании / *А.Д. Тюльпинов.* // Химическая промышленность Украины, 2001. – № 5. – С. 24 – 27. **4.** *Тюльпинов А.Д.* Использование отработанных катализаторов во взрывозащитных устройствах с целью снижения выбросов вредных веществ в атмосферу. Материалы IV Украинской научно-технической конференции [«Укркатализ-IV»], (Яремче, 6 – 9 сентября 2004 г.) / *Тюльпинов А.Д., Суворин А.В., Тюльпинов Д.А.* – Северодонецк: ОАО «Сев. гор. тип.». – С. 86 – 87. **5.** Декл. пат. на корисну модель № 15033 Україна, МПК (2006) А62С 2/00. Спосіб вибухозахисту при експлуатації систем транспортування газів / *О.Д. Тюльпінов, О.В. Голотайстров, О.Г. Кряжкіна, Д.О. Тюльпінов, О.В. Суворін, К.О. Тюльпінов, В.О. Чумак, А.Д. Диценко.* (Україна). – № 2005 11239, Заявл. 28.11.2005, Опубл. 15.06.2006, Бюл. № 6. **6.** *Тюльпинов Д.А.* Влияние слоя катализатора на нормальную скорость пламени метановоздушной смеси / *Д.А. Тюльпинов, А.В. Суворин, А.Д. Тюльпинов.* // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 2. – С. 231 – 233. **7.** Декл. пат. на корисну модель №17103 Україна, МПК А62С 3/04 (2006.01). Спосіб вибухозахисту при експлуатації систем транспортування газів і пилогазових сумішей / *О.Д. Тюльпінов, Д.О. Тюльпінов, В.О. Чумак, К.О. Тюльпінов, О.М. Корчуганова* (Україна). – № 2006 02323, Заявл. 02.03.2006, Опубл. 15.09.2006, Бюл. № 9. **8.** Пат. на корисну модель № 19920 Україна, МПК А62С 3/04 (2006.01). Спосіб вибухозахисту при експлуатації систем транспортування газів / *О.Д. Тюльпінов, О.В. Голотайстров, О.Г. Кряжкіна, Д.О. Тюльпінов, К.О. Тюльпінов* (Україна). – № 2006 04091, Заявл. 13.04.2006, Опубл. 15.01.2007, Бюл. № 1. **9.** Пат. на корисну модель № 27125 Україна, МПК А62С 3/04(2006.01). Спосіб вибухозахисту при експлуатації систем транспортування газів / *О.Д. Тюльпінов, Р.Г. Зайка, Д.О. Тюльпінов, К.О. Тюльпінов* (Україна). – № 2007 01096, Заявл. 02.02.07, Опубл. 25.10.2007, Бюл. № 17.

Поступила в редколлегию 14.05.09

УДК 666.762

О.Н. БОРИСЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук,
К.В. ЛЫСАК, НТУ «ХПИ».
В.В. ПОВШУК, ООО «ПО «Укрспецогнеупор», г. Запорожье

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ИЗДЕЛИЙ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЕ

Вивчено залежність величини межі міцності на стиск (y, МПа) периклазоуглецевих матеріалів, термооброблених при температурі 180 °С, від величини тиску пресування (Z_1, МПа), кількості введеного графіту (Z_2, %) та антиоксиданту (Z_3, %) з використанням повного факторного експерименту 2^3.

It is studied dependence of limit of durability at compression of periclase-carbonaceous materials kettle-finished at temperature 180 °C from size of pressure of pressing, quantity of entered graphite and antioxidant using full factor experiment 2^3.

В современных футеровках металлургических агрегатов в основном применяют углеродсодержащие огнеупоры на основе периклазоуглеродистого и алюмопериклазоуглеродистого состава [1].

Для повышения термостойкости и стойкости к окислению в MgO – C материалах используют тонкодисперсный графит с высокой удельной поверхностью при содержании углерода в огнеупоре более 3 %.

Существенным недостатком периклазоуглеродистых материалов является окисление углерода, что приводит к разрыхлению структуры и снижению износостойкости огнеупоров [2].

К общеизвестным методам защиты графита от окисления относятся введение в состав масс высокоэффективных антиоксидантов, пропитка изделий высокоуглеродистыми смолами и пеком, а также использование органических связующих с высоким коксовым остатком [3]. Антиоксиданты в периклазоуглеродистые огнеупоры вводятся в количестве 2 – 8 %. [4].

Цель работы – изучение влияния разного количества модифицированного золем на основе элементоорганического соединения графита и антиоксиданта, давления прессования на прочность MgO-C материалов на модифици-

рованной кремнийорганическим соединением фенолформальдегидной смоле с применением многофакторного эксперимента 2^3.

Периклазоуглеродистые образцы изготавливали из спеченного и плавленого периклаза различных фракций, модифицированного золем на основе элементоорганического соединения разного количества графита, разного количества антиоксиданта – тонкодисперсного алюминия, жидкой модифицированной элементоорганическим соединением фенолформальдегидной смолы отечественного производства, порошкообразной фенолформальдегидной смолы, уротропина по технологии [5]. Образцы термообрабатывали при температуре 180 °С в течении 10 часов (выдержка 2 часа).

По результатам проведенных исследований была составлена матрица планирования эксперимента, которая приведена в табл. 1.

Таблица 1

Матрица планирования эксперимента

№ опыта	Матрица планирования							Рабочая матрица				Результаты параллельных экспериментов, y_i, МПа	Среднее, $\bar{y}$, МПа
	X_0	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	Давление прессования, МПа	Количество антиоксиданта, %	Количество графита, %		
1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	150	15	6	36,7 36,7	36,7
2	+1	+1	–1	+1	–1	+1	–1	–1	150	3	6	70,7 69,0	69,85
3	+1	–1	+1	+1	–1	–1	+1	–1	100	15	6	36,7 31,1	33,9
4	+1	+1	+1	–1	+1	–1	–1	1	150	15	2	42,8 40,9	41,85
5	+1	–1	+1	–1	–1	+1	–1	+1	100	15	2	25,4 31,5	28,45
6	+1	–1	–1	–1	+1	–1	–1	+1	100	3	6	40.4 36.0	38,2
7	+1	+1	–1	–1	–1	1	+1	+1	150	3	2	59,4 48,1	53,75
8	+1	–1	–1	–1	+1	+1	+1	–1	100	3	2	42,4 45,1	43,75

В результате проведенных расчетов по методике [6, 7] было получено следующие уравнение регрессии:

$$\bar{y} = 139{,}7089 - 0{,}3733\,z_1 - 7{,}0942\,z_2 - 15{,}1155\,z_3 - 0{,}0297\,z_1 z_2 + \\ - 0{,}1008\,z_1 z_3 + 1{,}0077\,z_2 z_3 - 0{,}0067\,z_1 z_2 z_3,$$

которое адекватно описывает данный процесс.

Анализ уравнения показывает, что на предел прочности при сжатии, термообработанных при температуре 180 °С материалов, наибольшее влияние оказывает количество введенного антиоксиданта в состав шихты, а также взаимодействие факторов z_2 и z_3 (количество графита и антиоксиданта).

Наименьшее влияние имеет давление прессования и взаимодействие 3-х факторов $z_1 z_2 z_3$ (давление прессования, количество графита и антиоксиданта). Максимальное значение прочности достигнуто при давлении прессования 150 МПа, количестве введенного антиоксиданта и графита соответственно 6 и 3 %.

Были исследованы следующие физико-механические свойства периклазоуглеродистых образцов: открытая пористость, удельная плотность и предел прочности при сжатии, которые приведены в табл. 2 и на рисунке.

Таблица 2

Физико-механические свойства периклазоуглеродистых образцов термообработанных при температуре 180 °С

№	Количество графита	Количество антиоксиданта, %	Давление прессования, МПа	$П_{откр}$, %	$\rho_{уд}$, г/см^3	$\sigma_{сж}$, МПа
1	15	6	150	9,7	2,90	36.7
2	3	6	150	6,0	3,03	69,85
3	15	6	100	11,7	2.83	33,9
4	15	2	150	7,1	2.98	41,85
5	15	2	100	7,2	2,96	28,45
6	3	6	100	11,2	2.99	38,2
7	3	2	150	7,1	3.11	53,75
8	3	2	100	7,7	2,96	43.75
9	3	2	150	15,2	2,92	19.79

Прочность периклазоуглеродистых материалов после коксования определяется прочностью сцепления зерен периклаза с матрицей, размещенной между зернами, и прочностью самой матрицы [8]. Поэтому, взяв во внимание

свойства термообработанных при температуре 180°С (табл. 2) и скоксованных при 800 °С (рисунок) образцов, лучшие свойства наблюдаем у образцов состава № 2, где количество антиоксиданта составляет 6 %, количество графита – 2 % и давление прессования –150 МПа.

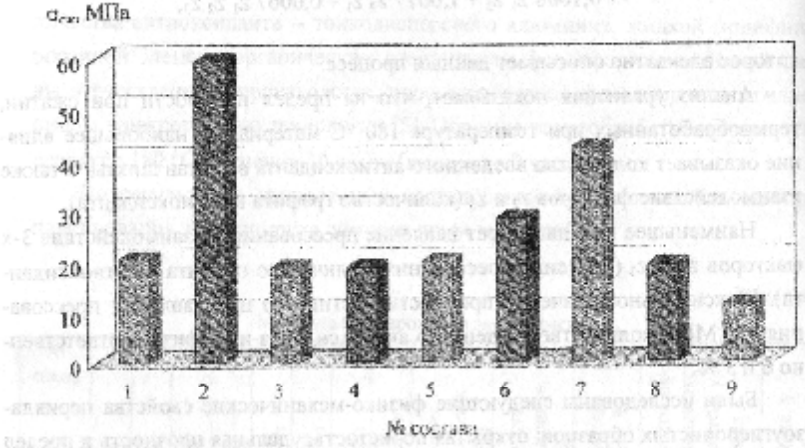


Рисунок – Предел прочности при сжатии периклазоуглеродистых огнеупоров скоксованных при температуре 800 °С

Выводы: Оптимизированы технологические параметры производства периклазоуглеродистых материалов на фенолформальдегидной смоле и разработаны составы периклазоуглеродистых огнеупоров с высокими эксплуатационными характеристиками.

Список литературы: 1. *Кононов В.А.* Повышение стойкости футеровки сталеразливочных ковшей мартеновского производства ЗАО «МЗ«Петросталь» / [*В.А. Кононов, Н.В. Кононов, С.Н. Шкробов и др.*] // Новые огнеупоры. – 2009. – № 4. – С. 66 – 72. 2. *Хорошавин Л.Б.* Углеродизация огнеупоров / *Л.Б. Хорошавин, В.А. Перепелицын* // Огнеупоры. – 1999. – № 6. – С. 4 – 12. 3. *Кривокорытов Е.В.* Безобжиговые периклазоуглеродистые огнеупоры на термореактивном полимерном связующем / [*Е.В. Кривокорытов, Н.В. Кононов, В.С. Осипчик и др.*] // Огнеупоры. – 1999. – № 1 – 2. – С. 19 – 24. 4. *Кащеев И.Д.* Оксидноуглеродистые огнеупоры / *И.Д. Кащеев.* – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 265 с. 5. Пат. 79197 України, МПК[7] C04B 35/035, C04B 35/622, C04B 35/04, C04B 35/63. Спосіб виготовлення магнезіально куглецевого вогнетриву / *Семченко Г.Д., Сосненко О.М., Соловей Т.В.*; заявник та патентовласник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № a200509095, заявл. 26.09.2005, опубл. 25.05.2007, Бюл. № 7. 6. *Стрелов К.К.* Технический контроль производства огнеупоров / *К.К. Стрелов, И.Д. Кащеев.* – М.: «Металлургия», 1986. – 240 с. 7. *Винарский М.С.* Планирование эксперимента в технологических исследованиях / *М.С. Винарский, М.В. Лурье.* – К.: «Техніка», 1975. – 168 с. 8. *Аксельрод Л.М.* Периклазоуглеродистые огнеупоры на комбинированном связующем / [*Л.М. Аксельрод, Ю.С. Родкольц, Т.И. Золотарева и др.*] // Новые огнеупоры. – 2002. – № 5. – С. 14 – 18.

Поступила в редколлегию 25.05.2009.

УДК 629.114.4

О.В. БЕРЕЗЮК, канд. техн. наук, ВНТУ, м. Вінниця

ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ТИСКУ ПРЕСУВАННЯ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ ВІД ОСНОВНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ НА ОСНОВІ ПЛАНУВАННЯ БАГАТОФАКТОРНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

На основе планирования многофакторного эксперимента получена регрессионная зависимость давления прессования твердых бытовых отходов от основных параметров влияния. Построена поверхность отклика зависимости давления прессования твердых бытовых отходов от основных параметров влияния.

On base of planning the much factorial experiment is received regression dependency of pressure pressing the hard domestic waste from the main parameters of influence. It is built surface of response dependency of pressure pressing the hard domestic waste from the main parameters of influence.

Постановка проблеми. Протягом 2008 р. в населених пунктах України утворилося більше 46 млн. м^3 твердих побутових відходів (ТПВ) [1]. На їх перевезення сміттєвозами до місця утилізації при мінімальній відстані 30 км, що відповідає розмірам санітарної зони, витрачається більше 45 тис. тонн пального. Для пошуку шляхів зменшення об'єму ТПВ, а значить і витрат на пальне при їх перевезенні, необхідно спочатку визначити залежність між тиском пресування ТПВ та основними параметрами процесу. Тому визначення вказаної залежності є актуальною науково-технічною задачею.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В попередніх публікаціях [2] нами виявлена залежність $p_s = f(\varepsilon, \rho)$ між тиском пресування ТПВ p_s та параметрами процесу відносної деформації ε та насипної густини ρ на основі прове-

дення однофакторних експериментів, які не можуть враховувати ефекту взаємодії вказаних параметрів. Внаслідок цього згадана залежність виявилась громіздкою, а її точність не достатньо високою.

Мета досліджень. Тому доцільно отримати на основі планування багатофакторного експерименту залежність тиску пресування ТПВ від основних параметрів процесу: відносної деформації та насипної густини.

Методика обробки результатів багатофакторного експерименту. Дослідження впливу відносної деформації ε та насипної густини ρ на тиск пресування ТПВ $p_п$ при проведенні однофакторних експериментів пов'язаний із значними труднощами і об'ємами робіт. Тому, на наш погляд, доцільно провести багатофакторний експеримент для отримання рівняння регресії для функції відгуку $p_п$ за допомогою планування багатофакторного експерименту виду 2^2 методом Бокса-Уілсона [3].

Попередні експерименти показали, що залежність $p_п=f(\varepsilon,\rho)$ не може бути адекватно описана ні лінійною, ні квадратичною регресійною моделлю, тому прийнято рішення про визначення регресійної моделі від факторів впливу, підчесених до дробових степенів. Значення показників степенів отримано в результаті попередніх пошукових експериментів. Таким чином, шукане рівняння регресії виглядає так:

$$p_п = f(\varepsilon^{0,17}, \rho^{0,592}). \qquad (1)$$

Вибір діапазонів варіювання факторів функції (1) проводився таким чином, щоб будь-яка їх сукупність в передбачених планом експерименту діапазонах могла бути реалізована і не призводила до протиріч. Для цього було проведено пошукові експерименти для визначення області, в якій необхідні нам сполучення рівнів факторів були б стійко реалізовані.

Всі фактори, які входять в функції (1), є величинами, що мають різну розмірність, а значення цих величин факторів мають різні порядки. Тому для отримання поверхні відгуку цих функцій було проведено операцію кодування факторів, що являє собою лінійне перетворення факторного простору [3]. Встановлено наступні значення рівнів факторів в умовному масштабі: мінімальний –1, середній 0, максимальний +1 та зіркові значення –1,414; +1,414. Дійсні та кодовані значення факторів наведені в таблиці.

Таблиця

Рівні факторів та інтервали варіювання

Фактори		Рівні факторів					Інтервал варіювання
кодовані	Дійсні	-1,414	-1	0	+1	+1,414	
x_1	$\varepsilon^{0,17}$	0	0,00556	0,019	0,03244	0,038	0,01344
x_2	$\rho^{0,592}$	39	20,67	24,7	28,73	30,4	4,03

Для цільової функції (1) планувалось отримати таку регресійну моделі 2-го порядку з ефектом взаємодії 1-го порядку:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 - b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2, \qquad (2)$$

де b_0, b_1, b_2, b_{12}, b_{11}, b_{22} – коефіцієнти регресії.

Для визначення точних оцінок b_0, b_1, b_2, b_{12}, b_{11}, b_{22} використовувався метод найменших квадратів [3]:

$$\mathbf{Б} = \mathbf{Y}\Phi^{-1}, \qquad (3)$$

де $B = [b_0 \quad b_1 \quad \dots \quad b_k]$ – матриця, що містить коефіцієнти регресії; $\Phi = F^T F$ – інформаційна матриця Фішера; $Y = [y_1 \quad y_2 \quad \dots \quad y_N]$ – матриця, що містить результати експериментів за матрицею планування; F – матриця, що містить значення факторів x_{ij} (де i – номер досліду за матрицею планування, j – номер фактора); k – кількість факторів; N – кількість дослідів за матрицею планування.

Адекватність регресійних моделей перевірялася за критерієм Фішера [3]:

$$F = S_{ad}^2 / S_{відтв}^2 \le [F(f_1, f_2)], \qquad (4)$$

де S_{ad} – дисперсія адекватності; $S_{відтв}$ – дисперсія відтворюваності; $[F(f1,f2)]$ – критичне значення критерію Фішера, яке рівне значенню розподілу Фішера; $f_1 = N - d$ – кількість ступенів вільності дисперсії адекватності; $f_2 = n - 1$ – кількість ступенів вільності дисперсії відтворюваності; d – кількість значимих коефіцієнтів регресії (2); n – кількість попередніх повторних дослідів, які проведено для середнього (нульового) рівня факторів.

Розрахункове значення критерію F порівнювалося з критичним і при $F > [F(f1,f2)]$ регресійна модель вважалася неадекватною.

Дисперсія відтворюваності визначалася за формулою [3]:

$$S^2_{відтв} = \frac{1}{f_2}\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2, \qquad (5)$$

де y_i – результат i-го повторного досліду; $\bar{y}$ – середнє арифметичне значення результатів n повторних дослідів.

Кількість повторних дослідів в кожній точці плану експерименту знаходилась за формулою [4]:

$$n \geq \frac{1+\gamma+2n_{вик}}{1-\gamma} = \frac{1+(0{,}8...0{,}9)+2\cdot 0}{1-(0{,}8...0{,}9)} = 9...19, \qquad (6)$$

де γ – довірча ймовірність того, що похибка вимірювання знаходиться в допустимих межах (згідно рекомендацій авторів робіт [4, 5] при нормуванні квантильної оцінки результуючої та випадкової похибок вимірювальної техніки $\gamma = 0{,}8...0{,}9$); $n_{вик}$ – число вимірювань, що відкидається.

Дисперсія адекватності визначалася за формулою [3]:

$$S^2_{ад} = \frac{1}{f_2}\sum_{i=1}^{N}(y_i - \tilde{y}_i)^2, \qquad (7)$$

де y_i – результат i-го досліду, проведеного за матрицею планування; $\tilde{y}_i$ – результат i-го значення досліду, передбаченого за допомогою регресійної моделі (2).

Значимість коефіцієнтів регресії проводилася за t-критерієм Стьюдента [3]:

$$t_i = \frac{b_i}{S_{відтв}\sqrt{c_{i,i}}} > [t(f_2)], \qquad (8)$$

де $[t(f2)]$ – критичне значення t критерію Стьюдента, яке рівне значенню розподілу Стьюдента; $c_{i,i}$ – відповідний елемент матриці Φ^{-1}.

Розрахункове значення критерію t_i порівнювалося з критичним і при $t \leq [t(f2)]$ i-й коефіцієнт регресії вважався незначним.

Результати експериментальних досліджень. Для функції відгуку тиску пресування p_e рівняння регресії згідно проведеного багатофакторного експерименту для кодованих значень має вигляд:

$$p_e = 0{,}3193 + 0{,}1655x_1 + 0{,}1301x_2 - 0{,}07268x_1x_2 - 0{,}00069x_1^2 + 0{,}00216x_2^2 \quad (9)$$

Для дійсних значень факторів рівняння регресії для функції відгуку p_e після відкидання факторів малої значимості має вигляд:

$$p_e = -0{,}08158 - 20{,}83\varepsilon^{3{,}17} + 0{,}006795\rho^{0{,}592} + 1{,}342\varepsilon^{3{,}17}\rho^{0{,}592}. \quad (10)$$

При цьому $S^2_{відтв} = 1{,}515\cdot10^{-4}$; $S^2_{ад} = 1{,}314\cdot10^{-4}$; $F = 0{,}867 < [F] = 3{,}409$, отже регресійна модель (10) адекватна.

Квадрат коефіцієнта кореляції $R^2 = 0{,}9983$ свідчить про високу точність отриманих результатів.

На рисунку показано поверхню відгуку тиску пресування p_e ТПВ в площині дійсних значень параметрів впливу: відносної деформації ε та насипної густини ρ, яка дозволяє наглядно проілюструвати вказану залежність.

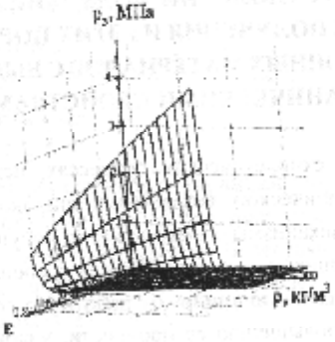


Рисунок – Поверхня відгуку тиску пресування ТПВ $p_e = f(\varepsilon,\rho)$

Висновки. На основі планування багатофакторного експерименту отримано адекватну регресійну залежність тиску пресування твердих побутових відходів від основних параметрів впливу, яка може бути використана при розробці математичної моделі процесу пресування та методики інженерного розрахунку параметрів устаткування для пресування. Побудовано поверхню відгуку, яка дозволяє наглядно проілюструвати залежність значень тиску пресування твердих побутових відходів від основних параметрів впливу.

Список літератури: 1. Портал України з поводження з твердими побутовими відходами. – Режим доступу: http://www.ukrwaste.com.ua. 2. *Савлук В.І.* Технічне забезпечення збирання, перевезення та підготовки до переробки твердих побутових відходів: монографія / *В.І. Савлук, О.В. Березюк.* – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2006. – 218 с. 3. *Адлер Ю.П.* Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / *Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский.* – [2-е изд. перераб. и доп.]. – М.: Наука, 1976. – 280 с. 4. *Довнаго Е.С.* Электрические измерения физических величин (Измерительные преобразователи) / *Е.С. Довнаго, П.В. Новицкий.* – Л.: Энергоатомиздат, 1983. – 320 с. 5. *Новицкий П.В.* Оценка погрешностей результатов измерений / *П.В. Новицкий, И.А. Зограф.* – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 114 с.

Надійшла до редколегії 09.06.09

УДК 620.22.66.067.124

Э.С. ГЕВОРКЯН, докт. техн. наук, УкрГАЖТ,
В.А. ЧИШКАЛА, канд. техн. наук ХНУ им. Каразина

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ ZrO_2,WC, TiC И ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ ЭТИХ ПОРОШКОВ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

В современных технологических процессах, использующих операции различного термомеханического воздействия, широкое распространение получили устройства и механизмы с элементами из корундовой керамики.

Постоянно растущие и ужесточающиеся требования к условиям эксплуатации таких элементов инициируют работы по совершенствованию изделий из керамики, повышению ее прочности, ударной вязкости и термостойкости [1, 2].

В значительной мере указанные свойства определяются микроструктурой изделий.

В последнее время обеспечение требуемой структуры в корундовой керамике достигается введением в корундовую матрицу тонкодисперсных частиц диоксида циркония и их равномерным распределением по всему объему материала.

Фазовые превращения диоксида циркония позволяют создать в корундовой керамике трансформационно-упрочненную структуру, которая в условиях повышенных термомеханических нагрузок препятствует разрушению керамики.

На основе измельченных в мельницах порошков корунда и диоксида циркония с размером частиц 1 – 2 мкм при спекании (в том числе под давлением) получают материал зернистостью 2 – 5 мкм со следующими свойствами:

- $\sigma_B^{изг}$ ~ 600 – 900 МПа;
- K_{1c} ~ 6 – 8 МПа·м$^{1/2}$;
- HRA ~ 91 – 93;
- λ ~ 16 – 20 Вт/м·К;
- $T_{пред}$ > 1000 °С.

Как правило, режущие материалы из керамики используются в режиме непрерывного точения на заключительных стадиях металлообработки (получистовой и чистовой).

На начальных стадиях резания при прерывистом точении и ударных нагрузках используется инструмент из быстрорежущих сталей и твердых сплавов с характеристиками:

- $\sigma_B^{изг}$ ~ 1800 – 2500 МПа;
- K_{1c} ~ 4 – 6 МПа·м$^{1/2}$;
- HRA ~ 85 – 91;
- λ = 20 – 50 Вт/м·град;
- $T_{пред}$ = 600 – 900 °С.

Использование для изготовления керамики порошков с наноразмерными частицами позволяет при спекании получать материалы с зернами размером 50 – 300 нанометров и заметно более высокими механическими свойствами (пределом прочности на изгиб более 2000 МПа и ударной вязкостью K_{1c} > 15 – 20 МПа·м$^{1/2}$) [3, 4].

Керамические материалы с такими параметрами могут успешно заме-

нить значительную часть твердосплавных инструментов.

Учитывая повышенную (по сравнению с твердосплавными) твердость керамических инструментов, можно ожидать значительного повышения производительности производства и получение за счет этого экономического эффекта.

Свойства корундовой керамики определяются составом вводимых добавок и технологией формирования [5].

У диоксида циркония и окиси алюминия практически отсутствует взаимная растворимость при высоких температурах поэтому при спекании такой композиции создаются условия для подавления роста зерен обоих компонентов. Еще заметнее рост зерен подавляется введением в керамику нанодисперсных зерен карбидов вольфрама или других металлов.

При этом увеличивается твердость и теплопроводность керамики.

Поэтому на сегодняшний день актуальными вопросами являются:

а) получение нанопорошков оксида алюминия, диоксида циркония, в том числе в частично стабилизированном состоянии, карбидов вольфрама и титана методами терморазложения солей, осаждением из растворов и синтезом из оксидных фаз.

б) определение оптимального количества добавок, вводимых в корундовую керамику, и способов введения добавок с гомогенным распределением наноразмерных порошковых компонентов.

в) получение керамических материалов с размерами структурных составляющих 0,1 – 0,3 мкм и $\sigma_B^{изг} > 1500$ МПа, $K_{Ic} > 15$ МПа·м$^{-1/2}$ методами горячего прессования и горячего изостатического прессования (ГИП) на основе систем Al_2O_3 – ZrO_2 – Y_2O_3 и Al_2O_3 – ZrO_2 – Y_2O_3 – WC.

Список литературы: 1. *Геворкян Э.Г.* Горячее прессование нанопорошков монокарбида вольфрама при нагревании электрическим током / [*Э.С. Геворкян, Л.А. Тимофеева, В.А. Чишкало, О.С. Кислый*] // Наноструктурное материаловедение. – 2006. – № 2. – С. 45 – 51. 2. Patent C04B35/36 United States. Tungsten carbide cutting tool materials / *V.Y. Kodash, E.S.Gevorkyan*, 09.09.2003. 3. *Дудник В.* Спекание ультрадисперсных порошков на основе диоксида циркония / [*В. Дудник, В.А. Зайцев, А.В. Шевченко, Л.М. Лопато*] // Порошковая металлургия. – 1995. – № 516. – С. 43 – 52. 4. Chaim R. Fabrication of dense nanocrystalline ZrO_2 - 3 %Y_2O_3 by hot-isostatic pressing / *R. Chaim, M. Hefetz* // J. of Materials Research. – 1998. – Vol. 13, № 7. – P. 1875 – 1880. 5. *Лукин Е.С.* Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. 4. Технологические методы получения высокодисперсных порошков для многокомпонентной оксидной керамики / *Е.С. Лукин* // Огнеупоры и техническая керамика. – 1985. – № 9. – С. 2 – 10.

Поступила в редколлегию 20.05.09

УДК 544.344.015.2

Д.А. БРАЖНИК, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ И СПОСОБЫ ПОНИЖЕНИЯ ЭНЕРГЕТИКИ ЕЕ ОБРАЗОВАНИЯ

У даній статті наведено особливості твердофазового синтезу шпінелі з урахуванням впливу дефектів на енергію активації системи. Представлено результати петрографічного та рентгенофазового аналізу станів кристалічної структури, синтезованої в різних умовах. Встановлено, що синтез шпінелі у відновному середовищі або при високій швидкості термообробки сприяє кінетиці росту утворення зародку.

This paper describes spinel synthesis features in solids with regard for influence of imperfections on activation energy of system. The results of petrographic and X-ray analysis of spinel crystal structures states which was obtained under different conditions were presented. It's synthesis in the reductive conditions or during of high roast speed are found to facilitate of nucleus formation growth kinetics.

Алюмомагнезиальная шпинель является высокоогнеупорным материалом, обладающим высокими упругомеханическими свойствами [1]. Добавка шпинели к глинозему затрудняет рост кристаллов корунда, что используется технологами для регулирования процесса спекания и микроструктуры корундовой керамики [2]. Наличие фазы шпинели в составе композиционных материалов предполагает улучшение технических характеристик – шлако- и металлоустойчивости, повышения их прочности и термостойкости. Смеси магнезиальной шпинели с периклазом и корундом могут быть использованы для изготовления шпинельных, шпинельно-периклазовых и шпинельно-корундовых огнеупоров с температурой плавления не ниже 1925 °С [3]. Одной из сложных трудоемких технологических задач при использовании алюмомагнезиальной шпинели является снижение температуры ее синтеза [4,5]. Полнот синтеза однофазного шпинельноо материала обеспечивается при температурене иже 1873 К. Поэтому исследование процесса твердофазного синтеза алюмомагнезиальной шпинели имеет важное научно-техническое значение.

Цель работы состояла в изучении и анализе особенностей процесса твердофазного синтеза шпинели, установление взаимосвязи со структурными особенностями синтезируемого материала и возможности их регулирования.

Определение энергии Гиббса образования шпинели из γ- и α-модификаций Al_2O_3 в комбинации с MgO проводили по методу [6, 7] с использованием данных [7,8]. При определении степени структурного несоответствия использовали данные картотеки PDF JCPDS в соответствии с методикой [9]. Синтез образцов механических смесей глинозема и оксида магния в пересчете на состав стехиометрической шпинели осуществляли «ускоренным синтезом» (скорость подъема температуры до 10 град/мин) до 1273 К без изотермической выдержки, а также при 1173 К в восстановительной и воздушной среде (скорость подъема температуры до 5 град/мин), с изотермической выдержкой 4 часа. Для инициирования образования шпинели использовали водный раствор $MgCl_2$ (1,5 масс. %), а также механоактивацию порошковых смесей до размеров частиц менее 1 – 2 мкм. В качестве исходных компонентов были использованы оксид магния марки ПНИМ-90 и глинозем марки Г-00.

Результаты исследований представлены в таблице.

Таблица

Расчетные параметры формирования алюмомагнезиальной шпинели

Реагент	Параметры решетки, нм	Структурный фактор несоответствия	Изменение энергии Гиббса реакции шпинелеобразования, кДж/моль при 298,15 К	Характеристика межфазной границы зародыша с матрицей
γ-Al_2O_3	0,7900	0,6087	-58,327	Когерентная
α-Al_2O_3	0,4758; 1,2991	0,1213 1,0339	-24,564	Некогерентная
MgO	0,4213	0,6295	–	Частично когерентная
$MgAl_2O_4$	0,8083	–	–	–

В соответствии с результатами термодинамически расчетов реакция шпинелеобразования возможна при 298,15 К (таблица). Заторможенность твердофазного синтеза шпинели обусловлена кинетическими факторами, а также высоким значением энергии активации. Кинетику твердофазной реакции характеризуют диффузия ионов, формирующих структуру новообразования. Энергия активации в твердых телах определяется прочностью химических связей, которые симбатны теоретической прочности кристаллической решетки, напрямую зависящей от типа решетки, и в, большей степени, от

энергии атомизации (характеризуют энергетическую прочность связей без учета энергии Ван-дер-Ваальса и поправки на энергию переноса заряда при фазовом превращении [10]).

Отличительной особенностью протекания твердофазной реакции шпинелеобразования из оксидов алюминия и магния является пространственная локализация реакционной зоны взаимодействия на поверхности раздела твердых фаз, зависящая как от скорости процесса (диффузии), так и от геометрии реакционной зоны (топохимического фактора). Кроме того, в твердофазных системах поведение атомов, молекул или ионов каждого продукта и реагента определяются энергетикой связи с другими частицами в пределах твердых фаз в отличие от газо- и жидкофазных систем, в которых участники химического превращения ведут себя независимо от поведения одноименных частиц. В процессе протекания твердофазной реакции при термообработке необходимо учитывать индукционный период, характеризующий стартовые изменения системы, т.е. изменения, предваряющие началу зародышеобразования – переориентация частиц за счет сглаживания их поверхности, испарение и /или конденсация легколетучего компонента, что в дальнейшем вызывает искажения кристаллических решеток либо за счет образования точечных дефектов (вакансий в кристаллических решетках оксидов магния и алюминия при шпинелеобразовании) либо абсорбированием на поверхности грани пересыщений с образованием атомной дислокационно ступеньки, диффузии вдоль поверхности частицы, развития дислокаций. Следствием является улучшение контакта взаимодействующих частиц, ведущее к увеличению поверхности реакционной зоны. С другой стороны развитие точечных дефектов, дислокаций способствует понижению энергии асоциации частиц, т.е. способствует понижению энергии активации фазообразования. Наличие дефектов в контактирующих фазах, сопровождается избытком внутренней энергии и энергии остаточной упругой деформации [11], что предполагает более быстрое химическое взаимодействие в локализованных областях пространственных решеток.

Энергия образования зародыша, как известно [12, 13], определяется суммой энергий образования поверхности раздела фаз, объемной энергии и энергии упругой деформации, возникающей в самом зародыше. Изменения поверхностной энергии и объемной энергии противоположно направлены и зависят от размера зародыша. Росту зародыша препятствует матрица, а напряжения на границе твердых фаз определяются согласованием кристалличе-

ских структур. Наличие стоков вакансий (в случае частичной когерентности MgO – $MgAl_2O_4$) способствует диссипации энергии. Энергетический барьер для смещения дислокации тем меньше, чем меньше зона искажения в окрестности дислокации. По порядку величины для когерентных искажений границы зародыша и матрицы этот барьер близок к энергии межатомных связей, т.е. близок к значению энергии активации, а значит может быть преодолен за счет термической активации [14]. В случае некогерентного зародышеобразования вдоль границы раздела (α-Al_2O_3 – $MgAl_2O_4$), по-видимому, должны наблюдаться локальные разрывы связей, характерные при появлении пластической деформации. Нарастание упругих деформаций при когерентном зародышеобразовании (γ-Al_2O_3 – $MgAl_2O_4$) при достижении максимального предела упругости приводит к постепенным разрывам когерентных связей, и в конечном итоге к выделению новой фазы как самостоятельной структурной единицы.

Результаты термодинамических расчетов показывают большую вероятность образования шпинели при использовании в качестве алюминийсодержащего компонента γ-Al_2O_3 в сравнении с α-Al_2O_3, что обусловлено более значительным энтальпийным вкладом и меньшей энтропийной составляющей γ-Al_2O_3 в процессе реакции и согласуется с расчетными значениями структурных факторов несоответствия (см. табл.), прогнозирующих меньшую величину энергии активации образования шпинели при использовании γ-модификации Al_2O_3 в сравнении с α-модификацией.

Проведенный рентгенофазовый анализ синтезированных образцов показал наличие $MgAl_2O_4$, α-Al_2O_3, MgO в случаях проведения «ускоренного синтеза» и синтеза в восстановительной среде, а при термообработке в воздушной – наличие α-Al_2O_3, MgO, γ-Al_2O_3. Рассмотрение профилей брэгговской составляющей рентгеновского рассеяния фазы шпинели, их Δ-образная форма, симметричность с одновременным уширением и сдвигом указывает на наличие деформационных дефектов упаковки. Анализ пиков интенсивностей отражений в случае образования шпинели по «ускоренному синтезу» показал их большее уширение и меньшую интенсивность, а также противоположную направленность смещений при рассмотрении интенсивностей от пар параллельных атомных плоскостей, в сравнении с однонаправленными смещениями рефлексов от параллельных атомных плоскостей при синтезе в восстановительных условиях.

Петрографический анализ термообработанных проб при 1173 К в воздушной, восстановительной средах и после проведения «ускоренного синтеза» показал их значительную аналогию, т.к. все пробы практически представляют собой механическую смесь глинозема (различных переходных форм) и периклаза. Глинозем представлен в виде тонкокристаллических агрегатов. Максимальный размер агрегатов 40 мкм, единичные достигают 60 мкм, преобладающий 4 – 26 мкм. Основная масса (80 – 85 об. %) агрегатов имеет показатель светопреломления 1,685 – 1,714. Периклаз присутствует в виде зерен округлой формы. Максимальные размеры скоплений периклаза достигают 40 мкм, единичные – 50 мкм, преобладающие составляют 8 – 20 мкм. В пробах содержится значительное количество (до 15 об %) и размером менее 4 мкм частиц периклаза и глинозема, представляющих собой взаимно сросшиеся кристаллы периклаза и переходных форм глинозема, отчасти α-Al_2O_3. Подобная мелкодисперсность кристаллов оказывает влияние на быстро проходящие изменения в значениях показателя светопреломления при исследовании порошков в иммерсиях, в т. ч. близкого по значению к показателю преломления шпинели (1,705 – 1,734).

Согласно [12] скорости центров образования зародышей и их роста зависят от степени пересыщения системы. В условиях «ускоренного синтеза», значительно удаленного от равновесного скорость зародышеобразования превалирует над скоростью роста зародыша, приводящего к образованию максимально дисперсного продукта. Результаты петрографического анализа - мелкокристалличность частиц и сросшихся агрегатов, быстроменяющийся характер изменения показателей светопреломления, свидетельствуют о доминирующем влиянии фактора концентрационного пересыщения в локализованных участках системы в условиях «ускоренного синтеза», и синтеза алюмомагнезиальной шпинели в восстановительной среде при температурах до 1273 К. Анализ дифрактограмм (смещение отражающих рефлексов, их профиль) указывают на завершенность процесса кристаллографической ориентации деформационных искажений (макроискажений) решетки шпинели в восстановительной среде и свидетельствуют об уменьшении зоны областей когерентного рассеяния в сравнении со способом «ускоренного синтеза» шпинели.

Таким образом, в результате термодинамического анализа и сравнения структурных несоответствий взаимодействующих частиц показано, что обра-

зование шпинели энергетически более выгодно при использовании в качестве алюминий подводящего компонента γ-Al_2O_3 в сравнении с α-Al_2O_3.

Ускорению акта химического взаимодействия способствует наличие остаточных упругих деформаций (нерелаксированных ранее на дислокациях несоответствия) кристаллических решеток, повышающих внутреннюю энергию частиц контактирующих фаз с понижением порога энергии активации. Рентгенографическими и петрографическими методами исследования синтезированной алюмомагнезиальной шпинели показано, что условия проведения «ускоренного синтеза» и синтеза в восстановительной среде до температур 1275 К, соответствуют кинетическому преобладанию процесса образования зародыша над процессом их роста.

Список литературы: 1. *Горшков В.С.* Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы. Структура и свойства: Справ. пособие / *В.С. Горшков, В.Г. Савельев, А.В. Абакумов.* – М.: «Стройиздат», 1994. – 584 с. 2. *Кащеев И.Д.* Технология огнеупоров / *И.Д. Кащеев, К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин.* – М.: «Интермет инжиниринг», – 2007. – 752 с. 3. *Стрелов К.К.* Технология огнеупоров / *К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин* – М.: «Металлургия», – 1978. – 376 с. 4. *Батиевич В.Л.* Техническая керамика / *В.Л. Батиевич.* – М.: «Стройиздат», 1984. – 256 с. 5. *Кащеев И.Д.* Оксидноуглеродистые огнеупоры / *И.Д. Кащеев.* – М.: «Интермет Инжиниринг», 2000. – 265 с. 6. *Рябин В.А.* Термодинамические свойства веществ / *В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит.* – М.: Химия, 1977. – 392с. 7. *Бабушкин В.И.* Термодинамика силикатов / *В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян.* – М.: «Стройиздат», 1972. – 353 с. 8. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов / *А.С. Бережной.* – К.: «Наукова думка», 1970. – 544 с. 9. *Гегузин Я.Е.* Диффузионная зона / *Я.Е. Гегузин.* – М.: «Наука», 1979. – 343 с. 10. *Орлов В.Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / *В.Ф. Орлов.* – М.: «Высшая школа», 1973. – 656 с. 11. *Брыкин Д.А.* Феноменологическая модель релаксации структуры твердофазного взаимодействия алюмомагнезиальной шпинели / Сб. тр. [Структурная релаксация в твердых телах]. (МНПК, Винница, 19 – 21 мая 2009 г.) / *Д.А. Брыкин, Г.Д. Семченко.* – Винница: ТОВ «Плавер», 2009. – С. 121 – 122. 12. *Кнотько А.В.* Химия твердого тела / *А.В. Кнотько, И.А. Пресняков, Ю.Д. Третьяков.* – М.: «Академия» 2006. – 304 с. 13. *Шульце Г.* Металлофизика / *Г. Шульце.* – М.: «Мир», 1971. – 503 с. 14. *Фридель Ж.* Дислокации (кристаллы) / *Ж. Фридель.* – М.: «Мир», 1967. – 456 с.

Поступила в редколлегию 17.05.2009.

УДК 666.762

Н.С. ЧОПЕНКО,
О.Б. СКОРОДУМОВА, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ», Украина
Ю.А. ГЛУХОДЕД, ООО «Михайловские огнеупоры», г. Сумы, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОПОШНЯНСКОЙ ГЛИНЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ШАМОТНОГО ПЕНОЛЕГКОВЕСА

Досліджено вплив мінералогічного складу глини на стійкість пеномаси у виробництві шамотного ультралегковагу. Використання опошнянської глини підвищує пластичність шлікеру на основі каолінітової глини та забезпечує одержання стійкої пеномаси та якісного ультралегковагу після випалу.

The influence of clay mineralogical composition on the resistance of foamed mass at chamotte lightweight production has been studied. To use the Opashnya clay allows increasing the plasticity of kaolinite clay slip casting and providing for the resistance of foamed mass as well as fired chamotte lightweight of high quality.

Шамотные ультралегковесные огнеупоры характеризуются низкой теплопроводностью, что делает их труднозаменимыми во многих тепловых агрегатах. Однако высокая пористость, которая по существу предопределяет их наиболее ценные свойства, значительно снижает прочность изделий. Поэтому главной задачей по улучшению свойств высокопористых огнеупорных материалов является повышение их прочности и термической стойкости.

На свойства легковесных огнеупоров оказывают значительное влияние методы их производства. Наиболее широко для производства ультралегковеса используется пенометод, позволяющий получать огнеупоры с пористостью до 85 %. Свойства легковеса, полученного по пенометоду, определяются, прежде всего, технологией получения пеномассы, и в частности, физико-химическими свойствами используемой пены и степени ее устойчивости, а также реологическими характеристиками глинистого шликера.

Традиционно шамотный пенолегковес получают смешением глинистого шликера, содержащего тонкозернистый шамот с взбитой пеной и вспученным перлитом [1 – 3].

В обжиге высокую пористость шамотного кирпича обеспечивает низкий объемный вес пены и вспученного перлита.

Прочность кирпича связана, прежде всего, с реологическими характеристиками глины, а также с режимом сушки сырца.

На ООО «Михайловские огнеупоры» в качестве глинистого компонента в производстве шамотного пенолегковеса ШЛ-0,4 традиционно используются огнеупорные глины Новорайского месторождения марки ДН-2. В условиях рыночной экономики завод иногда вынужден использовать огнеупорные глины, характеризующиеся меньшей пластичностью, в частности, положскую (ПЛГ-2) или глины ВЕСКО-Техник-2.

Целью настоящих исследований являлось изучение возможности использования тугоплавкой опошнянской глины № 7 для частичной замены огнеупорной глины в производстве шамотного пенолегковеса.

Методы исследований. Глины опошнянского, положского и новорайского месторождения исследовали с помощью химического, рентгенофазового (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, CuKα-излучение) и петрографического (оптический микроскоп МИН-8) методов анализа.

Экспериментальная часть. Положская глина относится к группе каолинитовых глин, содержит незначительное количество гидрослюд и поэтому характеризуется низким уровнем пластичности (табл.1). Дружковская глина и глина ВЕСКО относятся к группе каолинито-гидрослюдистых глин. Пластичность дружковской глины достаточна, благодаря высокому содержанию минералов иллитовой группы – гидрослюд различной степени выветривания.

Таблица 1

Минералогический состав используемых глин

Глина	Состав, масс. %				
	Каолинитовая группа	Иллитовая группа	Монтмориллонит + бейделлит	Кварц	Прочие
ДН-2	40	35	-	20	5
ПЛГ-2	72-88	3-2	-	17-4	6-8
Техник-2	30	23	-	40	7
Опошнянская № 7	Сл.	6-10	50-55	30-35	10-4

В глине Техник-2 снижение количества непластичного каолинита компенсируется повышенным содержанием кварца.

При таком количестве непластичных компонентов гидрослюдистых ми-

нералов (23 %) явно недостаточно для сохранения пластичности глины.

Наиболее стабильные свойства шамотного легковеса достигаются при использовании в качестве глинистого компонента дружковской глины ДН-2 (табл. 2) Показатели свойств обожженного легковеса находятся в пределах, установленных ГОСТ на шамотный ультралегковес ШЛ-0,4.

При использовании каолинитовой глины ПЛГ-2 шликер имеет хорошую текучесть при более высоком значении объемного веса (1,42 – 1,44 г/см^3), что объясняется ее меньшей пластичностью по сравнению с глиной ДН-2. Однако, по этой же причине качество получаемой пеномассы является нестабильным. При этом большое значение имеет дисперсность шамота, точность его дозировки и равномерность распределения в шликере.

Таблица 2

Физико-механические свойства опытно-экспериментальных партий шамотного пенолегковеса

№ замеса	Состав		Объемный вес, г/см^3			Свойства после обжига	
	Глина	Вспенивающая композиция	Шликера	Поризованного шликера	пеномассы	Кажущаяся плотность γ, г/см^3	Прочность при сжатии σ, МПа
1	ДН-2	Заводской состав (ЗС)	1,41	0,66	0,59	0,45	0,8
3			1,41	0,67	0,60	0,45	0,9
4			1,405	0,67	0,59	0,45	1,0
7			1,405	0,62	0,58	0,45	0,7
8			1,405	0,60	0,59	0,46	0,9
11		0,2СФ	1,40	0,67	0,53	0,40	0,7
12		0,75СФ	1,39	0,64	0,50	0,42	0,9
13			1,41	-	0,56	0,44	0,9
14	ПГЛ-2	ЗС	1,42	-	0,66	0,55	0,3
15		0,2СФ	1,40	0,60	0,55	0,47	1,2
17			1,42	0,585	0,56	0,47	1,2
18			1,44	0,60	0,56	0,42	0,5
20	Техник-2	ЗС	1,42	0,70	0,65	0,55	1,5

Как видно из табл. 1, глина Техник-2 по сравнению с дружковской содержит вдвое большее количество кварца и меньшее – гидрослюдистых включений, что говорит о ее низкой пластичности.

Пеномасса на основе глины Техник-2 получалась неустойчивой и постепенно давала осадку как при транспортировке свежеотформованного кирпича к сушилам, так и непосредственно в процессе сушки. Пенолегковес из этой глины после обжига имел повышенную кажущуюся плотность (0,55 г/см^3) по сравнению со значениями, указанными в ГОСТе (0,40 – 0,44 г/см^3) и легко осыпался по граням, что свидетельствует о недостаточно высокой температуре обжига кирпича.

Повышать температуру в печи нерационально, так как при незначительных отклонениях в технологии (например, при колебаниях объемного веса вспученного перлита) это может привести к образованию большого количества расплава и, как следствие, к усадке и искривлению кирпича, т.е. к браку. Увеличение содержания вспученного перлита в пеномассе приводило к ее оседанию сразу после заливки в формы.

Увеличение количества вспенивающей композиции на основе фенолоформальдегидной смолы и абиетата натрия также не обеспечивало устойчивости пеномассы и приводило к ее оседанию в сушке.

При использовании в качестве вспенивающей композиции сульфонолсодержащих составов пеномасса получалась крайне неустойчивой и коагулировала прямо в бункере-дозаторе на линии формовки. Учитывая полученные результаты, можно сделать вывод о преобладающем влиянии степени пластичности глины на устойчивость пеномассы.

Было предложено повышать пластичность глины Техник-2, добавляя в нее пластичную опошнянскую глину седьмого горизонта.

При проведении исследований в заводских условиях соблюдали все параметры утвержденного техпроцесса на производство шамотного ультралегковеса марки ШЛ-0,4.

В качестве глинистой составляющей использовали смеси глины Веско Техник-2 и опошнянскую № 7 в соотношении: 90 / 10, 70 / 30 и 50 / 50.

В качестве вспенивающей композиции использовали как традиционный состав, используемый в настоящее время на заводе (на основе фенолоформальдегидной смолы и абиетата натрия), так и специально разработанный, на основе сульфонола.

Так как глины Техник-2 и опошнянская № 7 незначительно различаются по количеству кварца и акцессорных минералов (табл. 1), изменение их соотношения в шликере от 90 / 10 до 70 / 30 сказывается только лишь на содержании минералов каолинитовой и монтмориллонитовой группы, а суммарное

количество пластичных компонентов (монтмориллонит, бейделлит и гидрослюды) повышается от 26,6 % до 32,5 % (табл. 3).

Таблица 3

Расчетный минералогический состав экспериментальных глинистых смесей

Соотношение Техник / опошнянская глина	Состав, масс. %				
	Каолинитовая группа	Иллитовая группа	Монтмориллонитовая группа	кварц	Акцессорные минералы
90/10	27	21,5	5	39,5	7,3
70/30	21	18,5	15	38,5	7,9
50/50	15	15,5	27,5	37	8,5

Однако, такого повышения пластичности недостаточно: выпущенные опытно-экспериментальные партии легковеса на основе глинистой смеси с соотношением Техник-2 / опошнянская № 7 = 70 / 30 не отличаются повторяемостью свойств (табл. 4). При попытке снизить кажущуюся плотность кирпича, регулируя величину объемного веса пеномассы, прочность при сжатии также снижалась, на поверхности кирпичей появлялись трещины, наблюдалось осыпание кирпича по граням.

Таблица 4

Физико-механические свойства пеномассы и обожженного шамотного ультралегковеса на основе комбинированного глинистого шликера

№ замеса	Соотношение глин: Техник-2 / Опошнянская № 7	Объемный вес, г/см^3		Свойства пенолегковеса после обжига		Примечание
		Шликера	Пеномассы	Кажущаяся плотность γ, г/см^3	Прочность при сжатии σ, МПа	
1	90/10	1,11	0,59	0,45	1,0	Кирпич осыпается
2	70/30	1,43	0,73	0,57	2,0	плотная структура, трещин нет
3	70/30	1,43	0,63	0,48	1,4	Поверхностные трещины
4	70/30	1,43	0,64	0,44	0,9	Кирпич осыпается
5	50/50	1,40	0,61	0,46	1,1	трещин нет
6	50/50	1,40	0,58	0,45	1,0	трещин нет

При увеличении содержания опошнянской глины до 50 % снижается количество минералов каолинитовой группы (на 6 %), увеличивается содержание минералов иллитовой (на 9,5 %) и монтмориллонитовой (на 12,5 %) групп. В этом случае суммарное количество пластичных компонентов возрастает на 9,5 % по сравнению со смесью глин 70 / 30 и составляет 43 %. Увеличение содержания опошнянской глины до 50 % обеспечивает стабильное получение стандартных значений кажущейся плотности и прочности при сжатии (табл. 4). Снижение значения объемного веса пеномассы с 0,61 г/см^3 до значения, указанного в техпроцессе на производство шамотного пенолегковеса (0,58 г/см^3), при нормальном объемном весе шликера позволяет стабильно получать кажущуюся плотность кирпича после обжига не выше 0,45 г/см^3 при стандартной прочности при сжатии.

Выводы.

В результате проведенных исследований установлено, что увеличение содержания пластичной опошнянской глины в шликере на основе малопластичной каолинитовой обеспечивает улучшение физико-механических характеристик обожженного шамотного пенолегковеса.

На оптимальном соотношении Техник-2/опошнянская № 7 на участке механической формовки пенолегковеса ОАО «Михайловские огнеупоры» была выпущена опытная партия ультралегковеса ШЛ-0,4 и исследованы его физико-механические характеристики после обжига.

Результаты исследований показали стабильную повторяемость свойств в рамках ГОСТ, а разработанный состав глинистого шликера принят к внедрению.

Список литературы: 1. *Гузман И.Я.* Высокоогнеупорная пористая керамика / *И.Я. Гузман*. – М.: Металлургия, 1971. – 208с. 2. Foam ceramics process development // Ceram. Ind. Int. – 1996. – 106. – № 1113. – P. 2. 3. *Черепанов Б.С.* Физико-химические процессы в технологии пенокерамики / *Б.С. Черепанов* // Техника и технология силикатов. – 1994. – Т. 1. – № 2. – С. 37 – 39.

Поступила в редколлегию 25.06.09

УДК.622.532.5.536.2

В.П. НАЛУТЫЙ, докт. техн. наук, ***В.И. ЛУЦЕНКО***, канд. техн. наук,
В.И. ЕЛИСЕЕВ, канд. физ.-мат. наук,
И.П. ХМЕЛЕНКО, аспирант, ИГТМ НАН Украины

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ГОРНОЙ МАССЫ НА ГРОХОТЕ С ПОДСТИЛАЮЩЕЙ СЕТКОЙ

Рассмотрено моделирование поровых каналов у процессе обезвоживания горной массы на рабочему органе виброгрохота.

The pore channels modeling in process of rock exsiccation mass on an operating element of a screen is considered.

Процесс классификации по крупности влажной горной массы и пульпы на грохотах неразрывно связан с обезвоживанием. При тонком грохочении через сетки с малым размером отверстий возникает целый ряд особенностей, изучение которых позволяет предусмотреть их влияние на параметры процесса обезвоживания. Одним из малоизученных факторов является влияние порообразования в слое влажного материала на истечение жидкости, которое усложняется наличием мелкоячеистой сетки на выходе жидкости из порового канала.

Целью исследований в работе являлось определение сопротивления сеток под слоем сыпучего влажного материала и их влияния на обезвоживание.

В качестве начального приближения моделирование порового пространства рудной массы возможно с помощью цилиндрического капилляра. Учитывая, что сыпучая среда находится на мелкоячеистой сетке, необходимо рассмотреть влияние этой сетки на опускание поверхности жидкости, заполняющей поровое пространство в рудной массе. Для этого экспериментально исследовалось движение жидкости в капиллярных трубках, на конце которых закреплялись образцы сеток, используемых в грохотах.

Проводились два различных вида экспериментов. Первый состоял в определение влияния гидравлических сопротивлений капилляра и сетки, установленной на его нижнем срезе, на гидродинамику жидкости при поддержании постоянного уровня давления на входе в трубку, а второй в определение

закономерностей опускания мениска в капиллярной трубке. В первых экспериментах использовались трубки диаметром $2\cdot10^{-3}$, $3\cdot10^{-3}$, $4\cdot10^{-3}$, $6\cdot10^{-3}$ и $7\cdot10^{-3}$ м длиной 0,23 м и сетки с размером ячейки $50\cdot10^{-6}$, $70\cdot10^{-6}$, $100\cdot10^{-6}$, $120\cdot10^{-6}$ и $160\cdot10^{-6}$ м. Результаты этих экспериментов подробно описаны в [1].

Часть результатов первой серии экспериментов представлена в табл. 1 и табл. 2, в которых показано время заполнения сосуда объемом $0{,}5\cdot10^{-3}$ м^3 водой, проходящей по указанным выше трубкам при гравитационном течении.

Таблица 1

Результаты эксперимента с трубкой диаметром 2 мм

Диаметр трубки $2\cdot10^{-3}$ м						
Размер ячейки $\cdot10^{-6}$, м	50	70	100	120	160	Без сетки
Время заполнения, с	95.2	93.2	92.8	92.0	90.8	82.2

Таблица 2

Результаты эксперимента с трубкой диаметром 7 мм

Диаметр трубки $7\cdot10^{-3}$ м						
Размер ячейки $\cdot10^{-6}$, м	50	70	100	120	160	Без сетки
Время заполнения, с	15.4	15.2	14.4	14.2	13.2	7.4

Из таблиц видно, что сетки в диапазоне изменения размеров ячейки от 50 до $160\cdot10^{-6}$ м слабо влияют на расход жидкости, как для больших, так и для маленьких диаметров трубок, что говорит о том, что сопротивления их мало отличаются друг от друга. В последних столбцах таблиц показано время для случая течения жидкости без сеток. Из сравнения времен заполнения сосуда видно, что для трубки диаметром $7\cdot10^{-3}$ м расход через трубку без сетки в 2 раза выше, чем расход в трубках с сетками, т.е. сетки в данном случае обладают сопротивлением, соизмеримым с величиной сопротивления трения на внутренней поверхности трубки. Для узкой трубки влияние сетки меньше потому, что ее сопротивление в данном случае значительно меньше общего сопротивления трубки. Из этих результатов видно, что сопротивление сетки, на которой лежит рудная масса, достаточно сложным образом влияет на гидродинамику жидкости и, в общем случае, может оказывать заметное влияние на процесс обезвоживания.

Для обезвоживания рудной массы интересным представляется изучение процесса опускания уровня воды в поровом пространстве, поэтому вторая серия экспериментов проводилась без подпитки водой порового канала. Чтобы выделить влияние сетки, все трубочки были одного и достаточно большо-

го диаметра ($5{,}5\cdot10^{-3}$ м). В экспериментах использовались те же сетки, что и в первой серии, которые прикреплялись к трубочкам при помощи колец из вакуумной замазки. Схема проведения экспериментов была следующая. Сначала при помощи создаваемого разрежения в трубку подавалась вода на уровень 0,2 м. Затем включалась цифровая видеозапись, и открывался клапан, соединяющий верхний конец трубки с атмосферой. Весь процесс опускания жидкости записывался в память компьютера, и производилась раскадровка. При этом интервал между кадрами составлял 0,04 с. Каждый эксперимент повторялся несколько раз и полученные результаты усреднялись. После этого переходили к экспериментам со следующим типоразмером сетки.

Полученные экспериментальные кривые, характеризующие изменение по времени уровня жидкости в капиллярной трубке показаны на рис. 1.

Как видно из рисунка, полученные результаты подтверждают сделанные выше выводы по первой серии экспериментов для трубок $7\cdot10^{-3}$ м. С одной стороны, жидкость из трубки без ограничивающей сетки сливается примерно в 2 раза быстрее. С другой стороны, экспериментальные кривые для трубок с сетками в диапазоне от 50 до 160 микрон расположены довольно плотно, что говорит о слабом влиянии изменения сопротивления в исследованном диапазоне сеток.

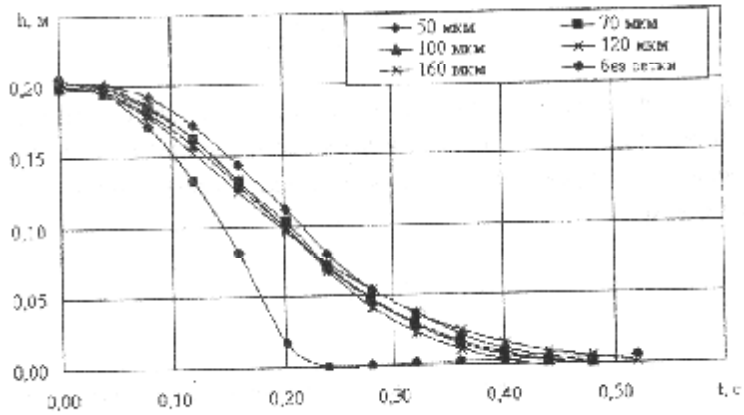


Рис. 1. Зависимость времени обезвоживания капилляра диаметром $5{,}5\cdot10^{-3}$

Для математического моделирования изучаемого процесса рассматривалась задача об опускании воды в капиллярной трубке при наличии сетки на

ее нижнем торце. При построении математической модели была использована теория, разработанная в [2]. Уравнение движения поверхности воды в трубке имеет вид:

$$h\frac{d^2h}{dt^2}+gh+8\frac{\mu}{\rho R_c^2}h\frac{dh}{dt}-2\frac{\sigma}{\rho R_c}\frac{\theta}{\left(1+\theta^2\right)^{1/2}}=\frac{p_0-p_a}{\rho}, \qquad (1)$$

где t – время, с; R_c – радиус трубки, м; h – высота столба жидкости в трубке, м; g – ускорение свободно падающего тела, м/с^2; ρ – плотность жидкости, кг/м^3; μ – коэффициент динамической вязкости, кг/(м·с); p_a, p_0 – давление, соответственно атмосферное и в нижнем сечении трубки, Н/м^2; $\theta=tg\gamma=1/tg\alpha$; γ – угол между радиусом трубки и касательной к поверхности мениска, α – угол смачивания.

При получении этого уравнения было принято, что мениск представляет собой математическую плоскость, расположенную перпендикулярно оси канала. Принимается, что сетка также представляет собой математическую поверхность, на которой существует перепад давления, определяемый в виде:

$$\frac{p_0-p_h}{\rho}=\frac{1}{2}kv^2-\frac{1}{2}k\left(\frac{dh}{dt}\right)^2, \qquad (2)$$

где k – коэффициент сопротивления сетки, м/с; v – скорость жидкости в трубке, м/с; p_h – давление под сеткой, которое в данном случае равно атмосферному p_a. Коэффициент сопротивления k рассчитывался по известным формулам [3].

$$k=\frac{22}{Re_w}+\varsigma_{yr}, \qquad (3)$$

где $Re_w=\frac{vD_w}{\nu}$, D_w – диаметр волокна; ν – кинематический коэффициент вязкости; ς_{yr} – коэффициент, зависящий от коэффициента живого сечения сетки $f=F_0/F_1$, F_0 – площадь живого сечения, F_1 – площадь поперечного сечения трубки.

На рис. 2 приведено сравнение рассчитанных уровней жидкости в капилляре с экспериментальными. Можно отметить удовлетворительное совпадение соответствующих кривых. Причинами расхождения расчета с экспериментом могут быть ошиб-ки в определении времени начала опускания столба жидкости (дискретность 0,04 с), а также погрешности определения величины коэффициента живого сечения f.

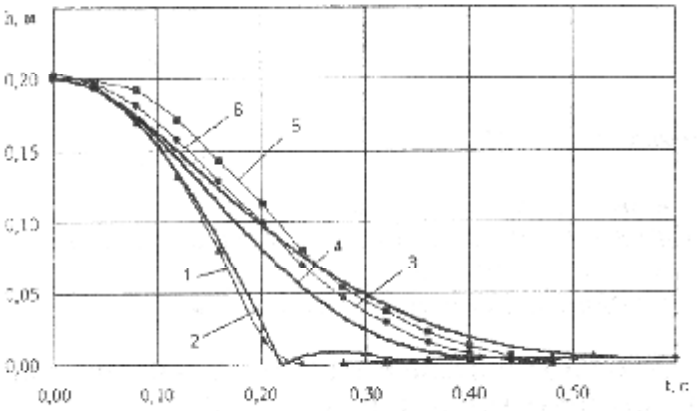


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных данных:
1, 2 – без сетки; 3, 4 – сетка 100 мкм; 5, 6 – сетка 50 мкм;
1, 3, 5 – данные эксперимента; 2, 4, 6 – расчетные данные

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования и теоретические расчеты показывают, что сопротивление сеток, на которых находится рудная масса, может оказывать довольно заметное влияние на процесс обезвоживания. Здесь важным моментом является соотношение сопротивления сетки с сопротивлением канала. Если сопротивление сетки соизмеримо с сопротивлением порового канала, то его необходимо учитывать при расчете процесса обезвоживания.

Список литературы: 1. *Надутый В.П.* Модельные исследования истечения жидкости в слое горной массы через дренажные каналы с осесимметричными выходными отверстиями / *В.П. Надутый, Л.Н. Приходько, В.П. Хоменко* // Сборник научных трудов НГУ. – Днепропетровск. – 2008. – Вып. № 31. – С. 191–196. 2. *Идельчик И.Е.* Справочник по гидравлическим сопротивлениям / Под ред. М.О. Штейнберга. – [3-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Машиностроение, 1992. – 672 с. 3. *Надутый В.П.* Определение закономерностей опускания жидкости в поровых каналах влажной

горной массы, лежащей на сетке / [*В.П. Надутый, В.П. Алексеев, В.Я. Луценко, И.П. Хмеленко*] // Науковий вісник НГУ. – Дніпропетровськ. – 2009. – Вип. № 2. – С. 71 – 74.

Поступила в редколлегию 25.06.09

УДК 666.762.11:666.762.8

Л.А. АНГОЛЕНКО, канд. техн. наук,
Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук, ***С.В. ТИЩЕНКО***, ***Е.Е. СТАРОЛАТ***,
М.А. КУЩЕНКО, НТУ «ХПИ».
В.В. ПОВШУК, «Укрспецогнеупор», г. Запорожье

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Al – Al_2O_3 – C

Термодинамічні розрахунки реакцій в системах Al – Al_2O_3 – C – CO та Al – Al_2O_3 – C – CO_2 підтвердили можливість утворення глиноземистої шпінелі (Al_2O_4), оксикарбідів (Al_2O_4C та Al_2OC) і карбіду алюмінію (Al_4C_3) при температурі 1723 К, що може бути використано в технології корунд-графітових вогнетривів для захисту графіту від окиснення при синтезі зазначених фаз на його поверхні.

Thermodynamic calculations for reactions in systems Al – Al_2O_3 – C – CO and Al – Al_2O_3 – C – CO_2 have confirmed possibility of synthesis of alumina spinel (Al_2O_4), oxicarbides (Al_2O_4C) and aluminium carbide (Al_4C_3) at temperature 1723 K, that might be used in corundum-graphite refractories' technology for graphite protection from oxidation through synthesis of the described phases on its surface.

В настоящее время система Al – O – C представляет большой практический интерес в связи с возможностью образования в ней карбида и оксикарбидов алюминия, которые являются перспективными компонентами конструкционной керамики, абразивов и шлакоустойчивых огнеупоров [1 – 5].

Взаимодействие оксида алюминия с углеродом начинается выше 1800 К [6 – 9] и, согласно [10, 11] сопровождается замещением двух атомов

кислорода атомом углерода, последовательность фазовых превращений при этом следующая:

$$2Al_2O_3 \rightarrow Al_2O_4C \rightarrow 2Al_2OC \rightarrow Al_4C_3.$$

Позднее было установлено, что между Al_2O_3 и Al_4O_4C присутствует фаза с кубической гранецентрированной структурой нормальной шпинели Al_3O_4 [12].

Химический анализ показал следующий состав соединения: после термообработки при 1870 К – $AlO{\cdot}1{,}26Al_2O_3$, при 1970 К – $AlO{\cdot}1{,}21Al_2O_3$, при 2020 К – $AlO{\cdot}1{,}06Al_2O_3$.

Было установлено, что оно представляет собой оксинитрид алюминия $AlN{\cdot}Al_2O_3$ со структурой шпинели [13, 14], а после уточнения принята формула $Al_{(8/3+x/3)}O_{4-x}N_x$ ($0{,}22 < x < 0{,}50$) (так называемый γ-AlON) [15].

Согласно [16 – 20], в системе Al – O – C в конденсированном состоянии присутствуют фазы Al_2O_3, Al, C, Al_4C_3, Al_2OC и Al_4O_4C.

По данным [21], в газовой фазе возможно присутствие паров Al, AlO, Al_2O, Al_2O_2, CO, CO_2. При температурах 1000 – 2500 К газовая фаза над глиноземом в основном состоит из паров алюминия и атомарного кислорода.

В псевдобинарной системе Al_2O_3 – Al_4C_3 оксикарбиды алюминия Al_4O_4C и Al_2OC плавятся инконгруэнтно при температурах около 2150 К и 2300 К соответсвенно [22].

В работе [23] указывается, что стабильно существует только тетраоксикарбид Al_2O_4C, монооксикарбид Al_2OC термодинамически нестабилен, но может быть стабилизирован путем образования твердого раствора с изоструктурными соединениями (AlN, SiC и др.).

При взаимодействии Al_2O_3 и углерода при высоких температурах образуются газообразные низшие оксиды алюминия.

Субоксиды алюминия адсорбируются на поверхности углерода и вступают с ним в химические реакции, разрушая связи Al – O и образуя комплексы C_xO_y, которые затем превращаются в адсорбированный CO, а последний десорбируется.

При разрушении связей Al – O возникают новые связи Al – C, что приводит к образованию Al_4C_3. Образование оксикарбидов алюминия является результатом последующих взаимодействий карбида алюминия с атомарным кислородом и субоксидами алюминия [6, 7, 24].

Синтез соединений в системе Al – Al_2O_3 – C, где возможно образование различных соединений Al с углеродом при участии газовой фазы представляет также интерес.

Авторами данной работы проведены термодинамические расчеты в системе Al – Al_2O_3 – C реакций образования глиноземистой шпинели Al_2O_4, оксикарбидов Al_4O_4C, Al_2OC и карбида алюминия Al_4C_3 с участием газовой фазы, в качестве компонентов которой принимали CO и CO_2.

Расчет энергии Гиббса осуществляли при постоянной температуре 1723 К и варьировании парциального давления P_{CO/CO_2}.

Исходные термодинамические величины, согласно [25 – 30], приведены в табл. 1.

Таблица 1

Термические константы исследуемых веществ

Формула вещества	$\Delta H^\circ_{298,15}$, кДж/ моль	$\Delta S^\circ_{298,15}$, Дж/ моль·град	$C^\circ_{p\,298,15}$, кДж/моль·град
$CO_{(г)}$ [9]	–110,530	197,548	29,141
$CO_{2\,(г)}$ [9]	–393,510	213,674	–
$Al_{(тв,ж)}$ [7]	0	28,35	24,354
$Al_4C_{3\,(тв)}$ [7]	206,900	88,950	116,779
α-$Al_2O_{3\,(тв)}$ [7]	–1675,700	50,92	79,035
Al_2O_4 [10]	2145,042	59,5	–
$Al_4O_4C_{(тв)}$ [10, 13]	–2249,826	186,2	–
$Al_2OC_{(тв)}$ [10, 13]	665,515	26,9	–

Были проведены расчеты изменения термодинамического потенциала для 33 гетерогенных реакций, протекающих в системе Al – CO, которые представлены в табл. 2 и 3, а также 31 реакции в системе Al – CO_2, представленных в табл. 4 и 5.

Зависимость $\Delta G_{r,T}$ от ln P_{CO} для реакций при температуре 1723 К в системе Al – CO приведена на рис. 1 и 2, а зависимость $\Delta G_{r,T}$ от ln P_{CO_2} для реакций в системе Al – CO_2 – на рис. 4 и 5.

Графики зависимости $\Delta G_{r,T}$ от ln P_{CO/CO_2} для реакций в системах Al – Al_2O_3 – CO и Al – Al_2O_3 – CO_2 представлены, соответственно на рис. 3 и рис. 6.

Анализ зависимости $\Delta G^\circ_{T,P} = f$ (ln P_{CO/CO_2}) позволяет сделать вывод о том, что при температуре 1723 К при парциальном давлении

$P_{CO/CO_2} = 10^{-10}$ – 1 ат теоретически возможен синтез глиноземистой шпинели Al_2O_4, оксикарбидов Al_4O_4C и Al_2OC, карбида алюминия Al_4C_3. Однако необходимо учитывать, что данные реакции не учитывают участия в синтезе других газообразных соединений.

Из графиков 1 – 6 видно, что протекание реакций (1) – (28) при температуре 1723 К в системе Al – CO при низком парциальном давлении P_{CO} невозможно, однако при значениях парциального давления $P_{CO} = 10^{-3}$ – 1 ат термодинамически возможно протекание всех указанных реакций.

Таблица 2

Реакции в системе Al – CO

№	Реакция	ΔG°_T, кДж/моль
1	$2Al + 3CO \rightarrow Al_2O_3 + 3C$	–1344,11 + 0,581204·T
2	$3Al + 4CO \rightarrow Al_3O_4 + 4C$	–1702,922 + 0,792782·T
3	$6Al + 2CO \rightarrow Al_4C_3 + Al_2O_3$	–1551,61 + 0,622874·T
4	$4Al + 4CO \rightarrow Al_4O_4C + 3C$	–1807,706 + 0,700172·T
5	$2Al + CO \rightarrow Al_2OC$	–554,985 + 0,227348·T
6	$6Al + 5CO \rightarrow Al_4O_4C + Al_2OC + 3C$	–2362,691 + 0,94474·T
7	$7Al + 8CO \rightarrow Al_3O_4 + Al_4O_4C + 7C$	–3510,628 + 1,492954·T
8	$5Al + 5CO \rightarrow Al_3O_4 + Al_2OC + 4C$	–2257,907 + 1,02013·T
9	$9Al + 9CO \rightarrow Al_3O_4 + Al_4O_4C + Al_2OC + 7C$	–4065,613 + 1,720302·T
10	$7Al + 4CO \rightarrow Al_3O_4 + Al_4C_3 + C$	–1909,822 + 0,834452·T
11	$8Al + 4CO \rightarrow Al_4C_3 + Al_4O_4C$	–2014,606 + 0,745845·T
12	$8Al + 4CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_4C_3 + Al_2OC$	–2105,995 + 0,850222·T
13	$9Al + 5CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_4C_3 + Al_2OC + C$	–2464,807 + 1,0618·T
14	$13Al + 7CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_3O_4 + 2Al_4C_3 + C$	–3460,832 + 1,457326·T
15	$14Al + 7CO \rightarrow Al_2O_3 + 2Al_4C_3 + Al_4O_4C$	–3565,616 + 1,364716·T
16	$15Al + 8CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_3O_4 + 2Al_4C_3 + Al_2OC + C$	–4015,817 + 1,684674·T
17	$15Al + 8CO \rightarrow Al_2O_3 + 2Al_4C_3 + Al_4O_4C + C$	–3924,428 + 1,576294·T
18	$22Al + 11CO \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Al_4C_3 + Al_4O_4C + Al_2OC$	–5671,611 + 2,214938·T
19	$24Al + 13CO \rightarrow 2Al_3O_4 + 3Al_4C_3 + Al_4O_4C + Al_2OC + 2C$	–6389,235 + 2,638094·T
20	$23Al + 22CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_3O_4 + 3Al_4C_3 + Al_4O_4C + Al_2OC + C$	–6030,423 + 2,426516·T
21	$5Al + 7CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_3O_4 + 7C$	–3047,032 + 1,373986·T
22	$6Al + 7CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_4O_4C + 6C$	–3151,816 + 1,281376·T
23	$4Al + 4CO \rightarrow Al_2O_3 + Al_2OC + 3C$	–1899,095 + 0,808552·T
24	$11Al + 14CO \rightarrow 2Al_2O_3 + Al_3O_4 + Al_4O_4C + 13C$	–6198,848 + 2,655362·T
25	$9Al + 11CO \rightarrow 2Al_2O_3 + Al_3O_4 + Al_2OC + 10C$	–4946,127 + 2,182538·T
26	$10Al + 11CO \rightarrow 2Al_2O_3 + Al_4O_4C + Al_2OC + 9C$	–5050,911 + 2,089928·T
27	$15Al + 18CO \rightarrow 3Al_2O_3 + Al_3O_4 + Al_4O_4C + Al_2OC + 16C$	–8097,943 + 3,465914·T

Таблица 3

Реакции в системе Al – Al_2O_3 – CO

№	Реакция	ΔG°_T, кДж/моль
28	$Al + Al_2O_3 + CO \rightarrow Al_3O_4 + C$	–358,812 + 0,211578·T
29	$2Al + Al_2O_3 + CO \rightarrow Al_4O_4C$	–463,596 + 0,278268·T
30	$4Al + Al_2O_3 + 2CO \rightarrow Al_4O_4C + Al_2OC$	–1018,581 + 0,346316·T
31	$3Al + 2Al_2O_3 + 2CO \rightarrow Al_3O_4 + Al_4O_4C + C$	–822,408 + 0,330546·T
32	$3Al + Al_2O_3 + 2CO \rightarrow Al_3O_4 + Al_2OC + C$	–913,797 + 0,438926·T
33	$5Al + 2Al_2O_3 + 3CO \rightarrow Al_3O_4 + Al_4O_4C + Al_2OC + C$	–1377,393 + 0,557894·T

Таблица 4

Реакции в системе Al – CO_2

№	Реакция	ΔG°_T, кДж/моль
1	$4Al + 3CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3C$	–2170,87 – 0,635362·T
2	$3Al + 2CO_2 \rightarrow Al_3O_4 + 2C$	–1358,022 + 0,441418·T
3	$8Al + 3CO_2 \rightarrow Al_4C_3 + 2Al_2O_3$	–2377,77 + 0,677032·T
4	$4Al + 2CO_2 \rightarrow Al_4O_4C + C$	–1462,806 + 0,348808·T
5	$8Al + 3CO_2 \rightarrow Al_4O_4C + 2Al_2OC$	–2400,326 – 0,627822·T
6	$7Al + 4CO_2 \rightarrow Al_3O_4 + Al_4O_4C + 3C$	–2820,828 + 0,790226·T
7	$7Al + 3CO_2 \rightarrow Al_3O_4 + 2Al_2OC + C$	–2295,542 + 0,720432·T
8	$15Al + 6CO_2 \rightarrow Al_3O_4 + Al_4O_4C + 4Al_2OC + C$	–4693,868 + 1,348254·T
9	$10Al + 4CO_2 \rightarrow 2Al_3O_4 + Al_4C_3 + C$	–2922,944 + 0,924506·T
10	$16Al + 6CO_2 \rightarrow Al_4C_3 + 3Al_2O_4C$	–4595,318 + 1,088094·T
11	$12Al + 5CO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 + Al_4C_3 + Al_2OC + C$	–3931,965 + 1,13422·T
12	$14Al + 5CO_2 \rightarrow 2Al_3O_4 + Al_4C_3 + 2Al_2OC$	–3860,464 + 1,20352·T
13	$18Al + 7CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 2Al_3O_4 + 2Al_4C_3 + C$	–5300,714 + 1,601538·T
14	$21Al + 9CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 2Al_4C_3 + 3Al_4O_4C$	–6973,088 + 1,765126·T
15	$26Al + 10CO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 + 2Al_3O_4 + 2Al_4C_3 + 3Al_2OC + C$	–7792,429 + 2,33774·T
16	$26Al + 10CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 2Al_4C_3 + 3Al_4O_4C + C$	–7518,252 + 2,0126·T
17	$28Al + 11CO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 + 2Al_4C_3 + 3Al_4O_4C + Al_2OC + C$	–8527,283 + 2,222314·T
18	$30Al + 11CO_2 \rightarrow 2Al_3O_4 + 2Al_4C_3 + 3Al_4O_4C + 2Al_2OC$	–8455,782 + 2,291614·T
19	$58Al + 22CO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 + 2Al_3O_4 + 4Al_4C_3 + 6Al_4O_4C + 3Al_2OC + C$	–16983,065 + 4,513928·T
20	$7Al + 5CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + Al_3O_4 + 5C$	–3528,892 + 1,07678·T
21	$8Al + 5CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + Al_4O_4C + 4C$	–3633,676 + 0,98417·T
22	$4Al + 2CO_2 \rightarrow Al_2O_3 + Al_2OC + C$	–1554,195 + 0,457188·T
23	$15Al + 10CO_2 \rightarrow 4Al_2O_3 + Al_3O_4 + Al_4O_4C + 9C$	–7162,568 + 2,06095·T
24	$11Al + 7CO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 + Al_3O_4 + Al_2OC + 6C$	–5083,087 + 1,533968·T
25	$12Al + 7CO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 + Al_4O_4C + Al_2OC + 5C$	–5187,871 + 1,441358·T
26	$26Al + 17CO_2 \rightarrow 7Al_2O_3 + 2Al_3O_4 + Al_4O_4C + Al_2OC + 15C$	–12245,655 + 3,594918·T

Анализ зависимостей реакций, протекающих в системе Al – CO_2, показывает, что вероятность протекания реакций (1* – 21*), (23* – 26*) увеличи-

вается с повышением парциального давления диоксида углерода и термодинамически возможно при температуре 1723 К в диапазоне парциальных давлений $P_{CO} = 10^{-10} – 1$ ат.

Протекание реакции (22*) возможно только при $P_{CO_2} = 1$ ат. В системе Al – Al_2O_3 – CO_2 невозможно протекание реакций (28*), (29*), реакции (30*) – (33*) осуществляются при значениях $P_{CO} = 0{,}1 – 1$ ат.

В системе Al – Al_2O_3 – CO_2 возможно протекание реакций (27*) – (31*) при парциальном давлении $P_{CO_2} = 10^{-3} – 1$ ат.

Таблица 5

Реакции в системе Al – Al_2O_3 – CO_2

№	Реакция	ΔG°_T, кДж/моль
27	$2Al + 2Al_2O_3 + CO_2 \rightarrow 2Al_3O_4 + C$	–545,174 + 0,247474·T
28	$6Al + 2Al_2O_3 + 3CO_2 \rightarrow 3Al_4O_4C$	–2217,548 + 0,354362·T
29	$10Al + 4Al_2O_3 + 4CO_2 \rightarrow 2Al_3O_4 + 3Al_4O_4C + C$	–2762,722 + 0,658536·T
30	$3Al + Al_2O_3 + CO_2 \rightarrow Al_3O_4 + Al_2OC$	–741,347 + 0,263244·T
31	$13Al + 5Al_2O_3 + 5CO_2 \rightarrow 3Al_3O_4 + 3Al_4O_4C + Al_2OC + C$	–3504,069 + 0,92178·T

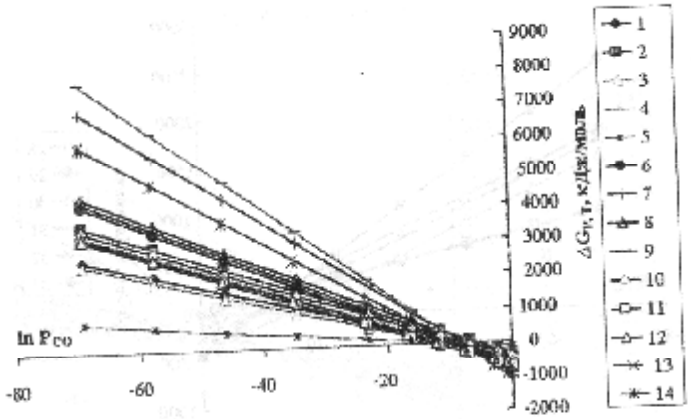


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса ΔG_{T} реакций (1 – 14) от парциального давления P_{CO}

Таким образом, термодинамический анализ реакций, протекающих в системе Al – Al_2O_3 – CO – CO_2, позволяет сделать вывод о том, что в восстановительной среде возможен синтез фаз Al_3O_4, Al_4C_3, Al_4O_4C, Al_2OC.

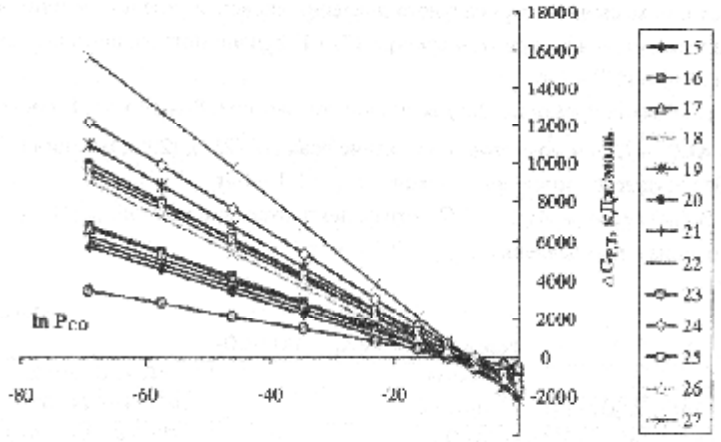


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса $\Delta G_{P,T}$ реакций (15 – 27) от парциального давления P_{CO}

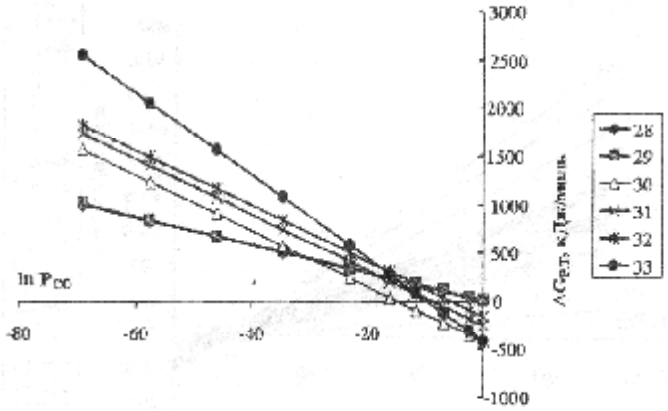


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса $\Delta G_{P,T}$ реакций (28 – 33) от парциального давления P_{CO}

Зная стандартный изобарный потенциал реакции или стандартную свободную энергию реакции [31] при условии, что все парциальные давления всех участников реакции в исходной неравновесной смеси равны единице

($P_i = 1$), рассчитывали константу равновесия реакции для всех приведенных выше реакций, которая приведена в табл. 6 и табл. 7.

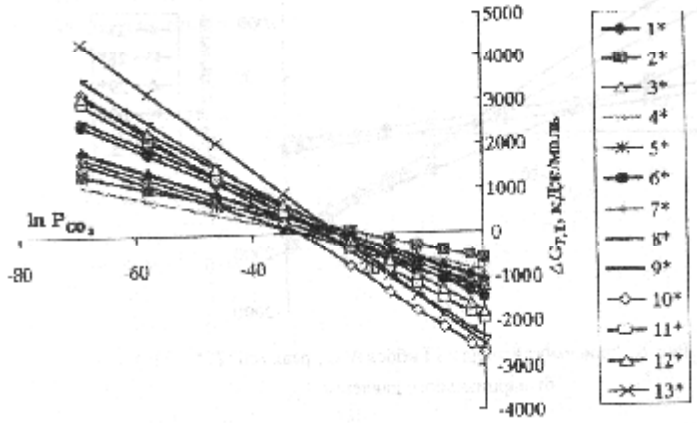


Рис. 4. Зависимость энергии Гиббса $\Delta G_{P,T}$ реакций (1* – 13*) от парциального давления P_{CO_2}

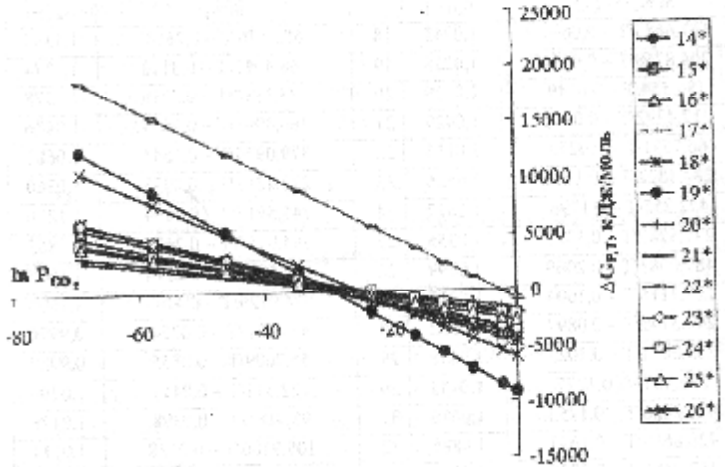


Рис. 5. Зависимость энергии Гиббса $\Delta G_{P,T}$ реакций (14* – 26*) от парциального давления P_{CO_2}

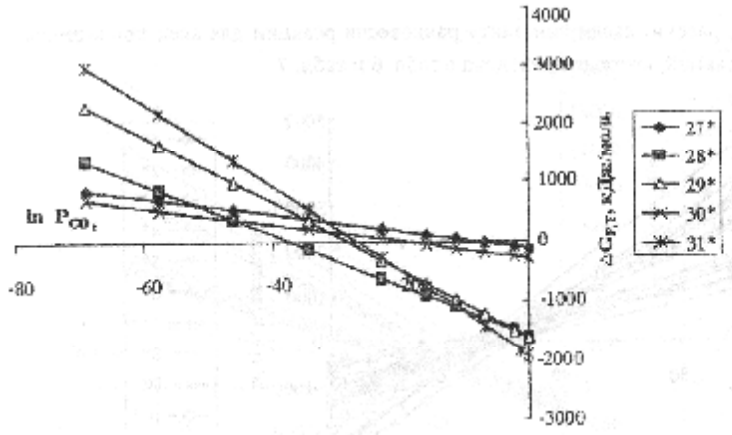


Рис. 6. Зависимость энергии Гиббса $\Delta G_{P,T}$ реакций (27* – 31*) от парциального давления P_{CO_2}

Таблица 6

Константа равновесия реакций в системе Al – Al_2O_3 – C – CO

№	Константа скорости реакции		№	Константа скорости реакции	
	$\ln K_p = f(T)$	$K_{p\,1723}$		$\ln K_p$	$K_{p\,1723}$
1	161,6683/T – 0,0699	1,0242	18	682,176/T – 0,2664	1,1383
2	201,8258/T – 0,0954	1,0238	19	768,4911/T – 0,3173	1,1374
3	186,554/T – 0,0749	1,0339	20	725,3335/T – 0,2919	1,1378
4	217,4292/T – 0,0842	1,0429	21	566,4941/T – 0,1653	1,0486
5	66,7531/T – 0,0273	1,0115	22	379,0974/T – 0,1541	1,0681
6	284,1822/T – 0,1136	1,0526	23	228,4213/T – 0,0973	1,0360
7	422,255/T – 0,1796	1,0677	24	745,5915/T – 0,3194	1,1200
8	271,5789/T – 0,1227	1,0355	25	594,9154/T – 0,2625	1,0863
9	489,0081/T – 0,2069	1,0799	26	607,5188/T – 0,2514	1,1065
10	239,7116/T – 0,1004	1,0335	27	974,0129/T – 0,4166	1,1603
11	242,3149/T – 0,0897	1,0522	28	43,1576/T – 0,0254	0,9996
12	253,3071/T – 0,1023	1,0458	29	55,7609/T – 0,0335	0,9989
13	296,4646/T 0,1277	1,0453	30	122,514/T – 0,0417	1,0299
14	416,2656/T – 0,1753	1,0686	31	98,9185/T – 0,0398	1,0178
15	428,8689/T – 0,1641	1,0885	32	109,9106/T – 0,0528	1,0111
16	483,0186/T – 0,2026	1,0808	33	165,6715/T – 0,0671	1,0295
17	472,0265/T – 0,1896	1,0880			

Увеличение константы равновесия реакции свидетельствует о смещении направления реакции в сторону образования продуктов.

Наиболее вероятными, согласно значениям K_p, в системе Al – Al_2O_3 – C – CO являются реакции (18)–(20), (24), (26), (27).

Таблица 7

Константа равновесия реакций в системе Al – Al_2O_3 – C – CO_2

№	Константа скорости реакции		№	Константа скорости реакции	
	$\ln K_p = f(T)$	$K_{p\,1723}$		$\ln K_p = f(T)$	$K_{p\,1723}$
1	261,1102/T – 0,0764	1,0780	17	1025,6535/T – 0,2673	1,3882
2	163,3416/T – 0,0531	1,0426	18	1017,0534/T – 0,2756	1,3698
3	285,9959/T – 0,0814	1,0882	19	2042,7069/T – 0,5429	1,9015
4	175,9449/T – 0,042	1,0620	20	424,4518/T – 0,1295	1,1239
5	288,7089/T – 0,0755	1,0964	21	437,0551/T – 0,1184	1,1449
6	339,2865/T – 0,095	1,1072	22	186,9371/T – 0,055	1,0550
7	276,1056/T – 0,0867	1,0764	23	861,5069/T – 0,2479	1,2867
8	564,574/T – 0,1622	1,1800	24	611,2889/T – 0,1845	1,1857
9	351,5689/T – 0,1112	1,0973	25	623,9922/T – 0,1734	1,2078
10	552,7205/T – 0,1309	1,2091	26	1472,8957/T – 0,4324	1,5257
11	472,933/T – 0,1364	1,1480	27	65,573/T – 0,0298	1,0083
12	464,3329/T – 0,1448	1,1328	28	266,7246/T – 0,0426	1,1187
13	637,5648/T – 0,1926	1,1941	29	332,2976/T – 0,0792	1,1204
14	838,7164/T – 0,2123	1,3158	30	89,1685/T – 0,0317	1,0203
15	937,2659/T – 0,2812	1,3006	31	429,757/T – 0,1109	1,1431
16	904,2894/T – 0,2421	1,3268			

Аналогично, для системы Al – Al_2O_3 – C – CO_2, увеличение константы равновесия реакции свидетельствует о смещении направления реакции в сторону образования продуктов, то есть Al_2O_3, Al_4C_3, Al_4O_4C, Al_2OC. Наиболее вероятными, согласно значениям K_p, являются реакции (14*) – (19*), (23*), (26*).

Таким образом, согласно проведенным термодинамическим расчетам, в системах Al_2O_3–C – CO и Al_2O_3 –C – CO_2 при температуре 1723

К возможен синтез фаз глиноземистой шпинели Al_2O_3, карбида алюминия Al_4C_3, оксикарбидов алюминия Al_4O_4C и Al_2OC.

Список литературы: 1. *Рябков Ю.И.* Монооксикарбид алюминия – основа конструкционной керамики и композитов : Тез. докл. Всерос. научн.-практ. конф. [Керамические материалы. производство и применение] / *Ю.И. Рябков.* – М. – 2000. – С. 75. 2. *Huang J.L.* Sintering behavior and

нентов золя, аморфность продуктов термообработки геля способствуют повышению плотности покрытий и прочности углеграфитовых материалов. Золь-гель процесс позволяет осуществить диффузию ультрадисперсных частиц кремнезема в поверхностные слои пористого углеграфитового материала еще в процессе твердения золь-гель композиций при низких температурах.

Кремнезем геля пропитывающей композиции находится в аморфном состоянии на воздухе до 1000 °С, в присутствии углерода до более высоких температур [1].

Целью данной работы является исследование влияния технологических параметров пропитки и обжига при низких температурах пропитанных углеграфитовых изделий на уплотнение этих материалов.

Исходные графитовые образцы имели открытую пористость 24 – 27 %. Пропитка в золь-гель композициях из гидролизованного этилсиликата и его смесей с другими компонентами приводит к повышению качества бескислородной керамики.

Были проведены исследования по подбору пропиточных золь-гель композиций и влиянию технологических факторов на повышение стойкости к окислению изделий из графита.

Установлено, что заметный привес массы графитовых образцов наблюдается только после нескольких часов пропитки. Причем, более эффективным оказалось использование неразбавленных золь-гель пропиточных композиций. Это объясняется тем, что при избытке воды в гидролизатах при поликонденсации образуются пространственные структуры кремнийполимеров, которые, вероятно, не могут проникнуть глубоко в микродефекты графитовых образцов.

Золь-гель композиции, состоящие из гидролизата со стехиометрическим количеством воды для гидролиза (катализатор HNO_3), при поликонденсации образуют цепочки из полисилоксановых связей $\equiv Si - O - Si \equiv$ [2], что дает возможность таким золь-гель пропиточным растворам глубже проникать в дефекты структуры графитовой матрицы.

Установлено, что максимальный привес образцов, пропитанных в этих растворах, составляет 6 % после выдержки в пропиточном растворе оптимального состава в течение 3 часов минимально.

Изменение массы графитовых образцов одного и того же состава размером 30×30×10 мм после пропитки в золь-гель композициях разного состава показаны на рис. 1.

Рис. 1. Зависимость привеса образцов от состава пропитывающей композиции и времени выдержки в ней:
1 – ЭТС-32/80; 2 – ЭТС-32/80 : H_2O = 2 : 1; 3 – ЭТС-32/60.
Количество катализатора HNO_3 – 0,1 %.

С целью замедления процессов поликонденсации пропиточные золь-гель композиции охлаждали до температуры 4 – 5 °С.

При использовании предварительно охлажденных пропиточных растворов золь-гель композиций процесс насыщения поровой структуры этим раствором идет более интенсивно (рис. 2).

Рис. 2. Зависимость привеса образцов от времени выдержки и температуры раствора золь-гель композиции, °С:
1 – 20 ± 2; 2 – 15 ± 1; 3 – 10 ± 1; 4 – 5 ± 1.

Установлено, что он зависит от режима пропитки и технологических приемов (например, ультразвуковой обработки или вибрации).

Как видно из рис. 3, снижение температуры пропитывающего раствора и ультразвуковая обработка при пропитке улучшает процесс насыщения открытых пор гелем.

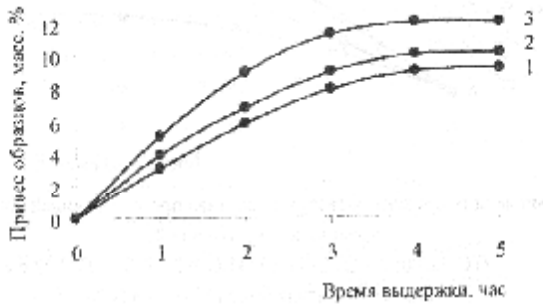


Рис. 3. Зависимость привеса образцов от наличия или отсутствия ультразвуковой обработки (или вибрации) при пропитке раствором золь-гель композиции ЭТС 32/80 при температуре 10 °С:
1 – отсутствие вибрации и ультразвуковой обработки;
2 – вибрация сосуда с образцами в растворе через каждый час;
3 – ультразвуковая обработка через каждый час

Согласно экспериментальных результатов была разработана общая технологическая схема повышения плотности графитовых изделий методом пропитки (рис. 4).

Эта схема применима для использования различных составов пропитывающих золь-гель композиций, газовых сред для обжига насыщенных этими композициями углеграфитовых изделий, режимов термообработки.

Графитовые изделия, пропитанные растворами золь-гель композиций, сушили, обжигали и подвергали термообработке в среде эндогаза (рис. 5) и на воздухе (рис. 6). После обжига в воздушной среде графитовые образцы имели пористость менее 17 %, после обжига в среде эндогаза значительно ниже – 6 – 10 %.

После термообработки пропитанные золь-гель композициями графитовые изделия исследовались петрографически.

Петрографические исследования показали, что упрочненный графитовый материал после обработки пропитывающими золь-гель композициями и обожженный в разных средах имеет зональное строение. Выделяется наимс-

нее измененная и уплотненная зоны. На поверхности графитового изделия образуется плотная пленка. Следовательно, в результате пропитки по всей поверхности графитовых изделий образуется более плотный слой, предохраняющий графит от окисления. Толщина такого слоя после обжига в среде эндогаза составляет около 1,1 мм, после обжига на воздухе всего 0,1 мм. В наименее измененной внутренней зоне этих изделий сохраняются дефекты структуры графитовых изделий в виде пор неправильной формы размером от 10 до 40 мкм, что может способствовать ускорению окисления графитовых изделий в службе. В уплотненной зоне поры отсутствуют полностью.

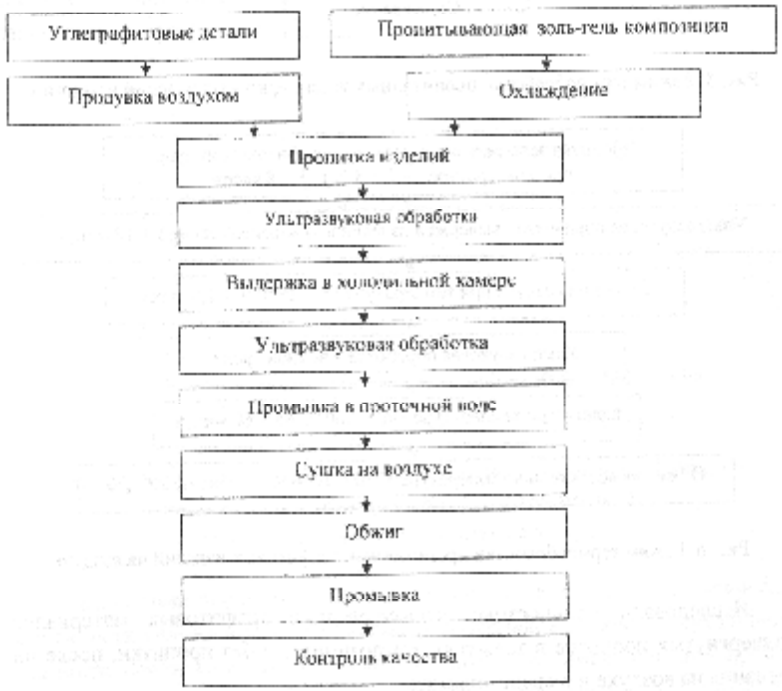


Рис. 4. Общая технологическая схема повышения плотности графитовых изделий

Пространство между агрегатами пластинчатых графитовых кристаллов заполнено стеклом с показателем $N_g = 1{,}480$. В поверхностном слое графитовых пропитанных золь-гель композициями изделий, которые были обожжены

в эндогазе или сначала выдержаны в аммиачной воде, а потом обожжены на воздухе, по данным РФА наблюдается оксинитрид кремния и β-SiC, что повышает стойкость графитовых изделий к абразивному износу и окислению.

Рис. 5. Режим термообработки пропитанных углеграфитовых изделий в эндогазе

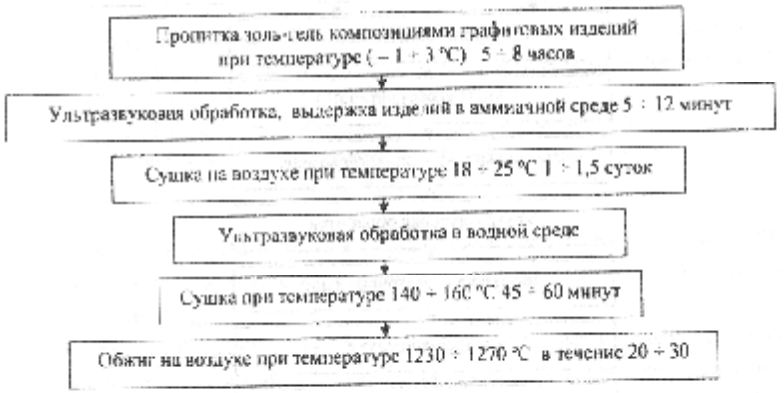


Рис. 6. Режим термообработки пропитанных графитовых изделий на воздухе

Исследовали прочностные характеристики графитовых материалов, подвергнутых пропитке в золь-гель композициях, и без пропитки, после нагревания на воздухе и в среде эндогаза.

Предел прочности при сжатии графитовых образцов после пропитки и термообработки на воздухе составляли 50 – 60 МПа, после обжига в эндогазе – предел прочности при изгибе – 110 – 140 МПа [3, 4].

На рис. 7 представлены результаты изменения прочностных характеристик графитовых образцов после пропитки при термообработке на воздухе.

Прочность непропитанных образцов до 600 °С не изменяется, а при нагревании до 1000 °С незначительно уменьшается, так как они окисляются.

У графитовых образцов, пропитанных золь-гель композициями, при термообработке на воздухе прочностные характеристики при увеличении температуры нагревания до 800 °С увеличиваются на 20 МПа, а при дальнейшем нагревании прочность практически не изменяется.

Увеличение прочностных характеристик графитового материала, поровая структура которого перекрыта гелем, можно объяснить тем, что при поликонденсации продуктов гелеобразования образуются полисилоксановые связи, а при нагревании – плотная пленка из оксинитрида кремния, армированного наноразмерным β-SiC.

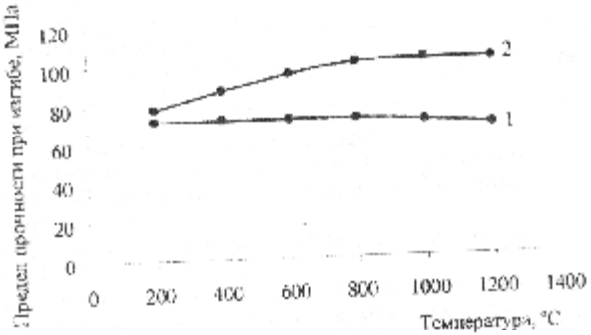


Рис. 7. Зависимость прочностных характеристик графитовых материалов без предварительной пропитки (1) и с пропиткой (2) от температуры термообработки на воздухе

В результате проведенных исследований установлены технологические особенности уплотнения углеграфитовых материалов в среде воздуха и эндогаза после пропитки их золь-гель композициями. В рамках решения проблемы защиты углерода от окисления разработаны технологические схемы повышения плотности углеграфитовых изделий, включая режимы их термообработки.

Список литературы: 1. *Савина Л.К.* Твердение и свойства покрытий, приготовленных по методу золь-гель: всерос. науч. конф. [Защита металлов от коррозии неорганическими покрытиями], (Казань, 20 – 22 мая 1986 г. / *Л.К. Савина, И.Ю. Шутеева, Г.Д. Селиченко.* – КХТИ – Казань, 1985

– С. 29 – 30. **2.** *Семченко Г.Д.* Золь-гель процесс в керамической технологии / Семченко Г.Д. – Харьков. – 1997. – 144с. *Пащенко А.А.* Разработки и исследование гидрофобных покрытий для ситалла // науч.-техн. конф. [Жаростойкие неорганические материалы], (Обнинск, 20-22 октября 1977 г.) / [*А.А. Пащенко, В.П. Лихачевский, О.Г. Осьмаков и др.*] – ОНТИ. – Обнинск, 1977. – С. 347 – 351. **3. 3.** Пат. № 81497 Україна, МПК[6] C04B 41/00, C01B 31/04, C01B 31/00. Спосіб захисту графіту від окислення / *Г.Д. Семченко, І.Ю. Шутєєва, Л.В. Руденко.* – № a200512178; заявл. 19.12.2005; опубл. 25.06.2007, Бюл. № 9. **4.** Патент № 81494 Україна, МПК[7] C04B 35/52, C04B 41/87. Спосіб захисту графітових виробів від окислення / *Г.Д. Семченко, І.Ю. Шутєєва, Л.В. Руденко, О.Є. Старолат.* – № a200511955; заявка 13.12.2005; опубл. 25.06.2007, Бюл. № 9.

Поступила в редколлегию 21.05.09

Содержание

1.	***Н.Ф. КОСЕНКО, М.А. СМИРНОВА, А.С. БЕЛЯКОВ*** МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПРИРОДНОГО ГИПСА	3
2.	***В.Ф. БОЙКО, Т.Б. ЕРИНОВА, И.М. ВЛАСОВА, А.В. ЗАЙЦЕВ, Н.Д. ПИНЕГИНА*** КИНЕТИКА СЕДИМЕНТАЦИИ УЛЬТРА-НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	7
3.	***О.А ЛИТВИНЕНКО, О.І. НЕКОЗ, В.П. КАВУН*** КАВІТАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ	18
4.	***К.В. ШТЕФАН*** МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ	23
5.	***Ю.І. БОЙКО, Ю.Г. СУХЕНКО*** ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПОДРІБНЕННЯ В МІП МЛИНАХ	28
6.	***Н.Д. ПИНЧУК*** ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УПЛОТНЕНИЯ ПРИ ПРЕССОВАНИИ ГИДРОКСИАПАТИТА, СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СМЕСИ И СМЕСЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОКОМПОЗИТОВ	32
7.	***Р.В. ЗАКУСИЛО, Е.А. ПАЩЕНКО*** ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКТОГЕНА ДЛЯ ДЕТОНИРУЮЩИХ ВОЛНОВОДОВ	37
8.	***Г.И. КРАПИВКО*** ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ SiO_2 ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ, ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКОЙ ОТХОДОВ РИСОВОГО ПРОИЗВОДСТВА	42
9.	***И.П. ФЕСЕНКО, И.А. БОРИМСКИЙ, Т.И. СМИРНОВА, Д.А. СТРАТИЙЧУК, В.И. ЧАСНЫК, Т.Б. СЕРБЕНЮК*** ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОГО РАЗМОЛА КАРБИДА КРЕМНИЯ	48
10.	***А.П. ЧЕРНЕНКО*** ОСОБЕННОСТИ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ПОРОШКАМИ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА И МОНТМОРИЛЛОНИТА	53
11.	***Н.М. АНТРАПЦЕВА, И.В. ТКАЧЕВА, А.А. КЛЮГВАЛЬТ*** ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИФОСФАТОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$	59
12.	***Б.В. ВИНОГРАДОВ, И.А. ОСТАШКО*** ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ МЕЛЬНИЦ С S-ОБРАЗНЫМ РАБОЧИМ ОРГАНОМ	64
13.	***А.О. ТРЕТЯКОВ, В.Ф. ГАНКЕВИЧ, Т.В. МАСЛОВА*** ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ АРМОВАНІ БАЗАЛЬТОВИМИ ВОЛОКНАМИ	70
14.	***П.И. ПИЛОВ, Л.Ж. ГОРОБЕЦ, В.Н. БОВЕНКО, Н.С. ПРЯДКО, И.В. ВЕРХОРОБИНА*** О ПОВЫШЕНИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА СТРУЙНОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКУСТИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА	74
15.	***И.К. МЛАДЕЦКИЙ, Ю.С. МОСТЫКА*** АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБОГАТИМОСТИ ВКРАПЛЕННОЙ РУДЫ ПРИ ЕЕ ОБОГАЩЕНИИ	82
16.	***В.В. ПІСЧАНСЬКА, І.О. СОЛОВЙОВА, Ю.А. ОНАСЕНКО*** ПРОБЛЕМИ УЩІЛЬНЕННЯ ВОГНЕТРИВКИХ БЕТОНІВ	88

17.	***Ю.А. ОНАСЕНКО*** ВЛИЯНИЕ ЗЕРНОВОГО СОСТАВА ВЫГОРАЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ЛЕГКОВЕСНЫХ ИЗДЕЛИЙ	93
18	***Б.В. ЕГОРОВ, А.В. МАКАРИНСКАЯ*** ОЦЕНКА ОДНОРОДНОСТИ СМЕСЕЙ И СТАБИЛЬНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СМЕШИВАНИЯ	98
19	***М. ЦИАК, С. КОВАЛЬ*** КОМПРОМИССНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ САМОУПЛОТНЯЮЩЕГОСЯ БЕТОНА	104
20	***Л.О. СТОГОЖЕНКО, О.Г. ДРЮЧКО, І.О. ІВАНИЦЬКА, Н.В. БУНЯКІНА*** СПОСІБ ПЕРЕМИШУВАННЯ ГОМОГЕННИХ І ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМ	111
21	***Л.В. ШИЛЕВОЙ, Т.С. НАЗАРОВА*** СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛЕВОШПАТОВОГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ	115
22	***Д.А. ТЮЛЬПИНОВ*** ПЕРЕРАБОТКА И ПОВТОРНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В КАЧЕСТВЕ ПЛАМЕГАСЯЩЕГО МАТЕРИАЛА	123
23	***О.Н. БОРИСЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО, К.В. ЛЫСАК, В.И. ПОВШУК*** ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ИЗДЕЛИЙ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЕ	127
24	***О.В. БЕРЕЗЮК*** ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ТИСКУ ПРЕСУВАННЯ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ ВІД ОСНОВНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ НА ОСНОВІ ПЛАНУВАННЯ БАГАТОФАКТОРНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ	131
25.	***Э.С. ГЕВОРКЯН, В.А. ЧИШКАЛА*** РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ ZrO_2, WC, TiC И ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ ЭТИХ ПОРОШКОВ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМИ ФИЗИКО МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ	136
26.	***Д.А. БРАЖНИК*** ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ И СПОСОБЫ ПОНИЖЕНИЯ ЭНЕРГЕТИКИ ЕЕ ОБРАЗОВАНИЯ	139
27	***Н.С. ЧОПЕНКО, О.Б. СКОРОДУМОВА, Ю.А. ГЛУХОДЕД*** ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОПОШНЯНСКОЙ ГЛИНЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ШАМОТНОГО ПЕНОЛЕГКОВЕСА	145
28.	***В.П. НАДУТЫЙ, В.И. ЕЛИСЕЕВ, В.Н. ЛУЦЕНКО, И.П. ХМЕЛЕНКО*** ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ГОРНОЙ МАССЫ НА ГРОХОТЕ С ПОДСТИЛАЮЩЕЙ СЕТКОЙ	151
29.	***Л.А. АНГОЛЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО, С.В. ТИЩЕНКО, Е.Е. СТАРОТАТ, М.А. КУЩЕНКО, В.В. ПОВШУК*** ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Al – Al_2O_3 – C	156
30	***Я.Ю. ШУТЕЕВА, М.И. РЫЩЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО,*** ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УПЛОТНЕНИЯ УГЛЕГРАФИТОВОЙ КЕРАМИКИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИЯМИ В КИСЛОРОДНОЙ И ЗАЩИТНОЙ СРЕДАХ	167

НАУКОВІ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ "ХПІ"

Тематичний випуск
"Хімія, хімічна технологія та екологія"

Збірник наукових праць

Випуск № 25
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. № 163-09

Підп. до друку 29.06.2009 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. № 831. 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 С.М.
Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.05.2001 р.
61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16