

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

Сборник научных трудов

Тематический выпуск

«Химия, химическая технология и экология»

40'2009

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.
Л.М. Бесов, д-р техн. наук, проф.
А.В. Бойко, д-р техн. 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.
И.Ф. Домнин, д-р техн. наук, проф.
В.В. Елифанов, д-р техн. наук, проф.
Ю.И. Зайцев, канд. техн. наук, проф.
П.А. Качанов, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Клепиков, д-р техн. наук, проф.
С.И. Кондрашев, д-р техн. наук, проф.
В.М. Кошельник, д-р техн. наук, проф.
В.И. Кравченко, д-р техн. наук, проф.
Г.В. Лисачук, д-р техн. наук, проф.
В.С. Лупиков, д-р техн. наук, проф.
О.К. Морачковский, д-р техн. наук, проф.
В.И. Николаенко, д-р ист. наук, проф.
В.А. Пуляев, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.
Г.М. Сучков, д-р техн. наук, проф.
Ю.В. Тимофеев, д-р техн. наук, проф.
Н.А. Ткачук, д-р техн. наук, проф.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ответственный редактор

М.И. Рыщенко, д-р техн. наук, проф.

Ответственный секретарь

Г.Н. Шабанова, д-р техн. наук, проф.

В.Л. Авраменко, канд. техн. наук, проф.
Б.И. Байрачный, д-р техн. наук, проф.
Л.Л. Брагина, д-р техн. наук, проф.
Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.
Г.И. Гринь, д-р техн. наук, проф.
И.Н. Демидов, д-р техн. наук, проф.
А.М. Каратеев, д-р хим. наук, проф.
Н.Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф.
А.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.
А.П. Мельник, д-р техн. наук, проф.
А.С. Савенков, д-р техн. наук, проф.
Г.Д. Семченко, д-р техн. наук, проф.
С.А. Слободской, д-р техн. наук, проф.
Р.Д. Сытник, д-р техн. наук, проф.
Л.Л. Товажнянский, д-р техн. наук, проф.
В.И. Тошинский, д-р техн. наук, проф.
В.П. Шаповрев, 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. – № 40. – 180 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 № 12 від 04.12.2009 р.**

В.И. ГОЛЕУС, докт. техн. наук, **А.В. НОСЕНКО**, канд. техн. наук,
А.О. КАРАСИК, И.А. МАХОВСКАЯ, канд. техн. наук, ГВУЗ “УГХТУ”

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$

Досліджено склоутворення в багатолітєвій області системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$. Встановлено взаємозв'язок щільності і теплового розширення досліджених стекол з їх хімічним складом.

Glass forming in multilithium area of the system $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ is investigated. The interrelation between properties of glasses (density, thermal expansion) and their chemical composition are established.

Введение. Многолитиевые оксидные стекла на базе системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ представляют интерес с точки зрения использования в качестве твердых электролитов литиевых химических источников тока (ХИТ). Известно [1], что электропроводность таких стекол растет с увеличением содержания оксида лития в их составах. С целью увеличения содержания Li_2O и, соответственно, увеличения ионной проводимости в состав таких стекол вводят солевые добавки (например, Li_2SO_4 , Li_2WO_4 и т.д.) [2, 3].

Среди оксидно-солевых литиевоборатных стекол наиболее хорошо изучены стекла в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ [4, 5]. В то же время стеклообразование и свойства стекол в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ практически не изучены.

В [6] методами оптической спектроскопии и ЭПР исследована структура стекол, отвечающих составу $x\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{WO}_3 \cdot (95-x)\text{B}_2\text{O}_3$, где $x - 15 \div 45$ мол. %. Авторами установлено, что увеличение содержания WO_3 в составах стекол приводит к усилению полимеризации вольфрамокислородных полиэдров и обуславливают высокую электрическую проводимость стекол в этой системе.

Известно [7], что ион WO_4^{2-} существует в сильнощелочных растворах, подкисление которых приводит к образованию полимеров, построенных из октаэдров $[\text{WO}_6]$.

В [8] для получения более однородных стекол в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ при составлении шихт рекомендуется использовать вольфрамат лития.

Шихты стекол с содержанием WO_3 10 – 20 мол. %, составленные с использованием вольфрамата лития, хорошо провариваются при температурах

800 – 850 °С в течение 0,5 часа, т.е. на 100 – 150 °С ниже, чем при использовании WO_3 .

Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ не изучена.

В [9] приведена диаграмма состояния «псевдобинарной» системы $\text{Li}_2\text{WO}_4 - (\text{LiBO}_2)_2$. Эвтектическая точка, представленная на диаграмме, включает 92 мол. % Li_2WO_4 и 8 мол. % $(\text{LiBO}_2)_2$ и имеет температуру плавления 685 °С.

Целью настоящей работы было исследование стеклообразования и свойств стекол в многолитиевой области системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$.

Организация экспериментов. Для составления шихт экспериментальных стекол использовали карбонат лития (х.ч.), вольфрамат лития (Li_2WO_4) и борную кислоту технической чистоты. Шихты составляли из расчета на 10 г стекла.

Варку стекол в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ осуществляли в платиновом тигле в силитовой печи при температурах до 950 °С, время выдержки составляло 0,5 часа. Готовые расплавы вырабатывали в виде тонких пластин толщиной 100 – 200 мкм методом проката через массивные металлические валки.

Тепловое расширение материалов в температурном интервале 20 ÷ 200 °С определяли с помощью автоматического кварцевого dilatометра ДКВ-5А. Точность измерения $\Delta\alpha = \pm 2 \cdot 10^{-7}$ 1/град.

Плотность стекол определяли методом гидростатического взвешивания в толуоле. Для измерений использовали бездефектные пластины стекла массой 0,2 – 0,3 г. Точность измерения $\Delta d = \pm 0,01$ г/см³

Эксперименты и их обсуждение. Известно, что наибольшую склонность к стеклообразованию проявляют расплавы, составы которых близки к составам эвтектик на соответствующих диаграммах состояния [10]. Однако, как указывалось выше, диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ не изучена.

С целью установления положения эвтектик в многолитиевой области этой системы и температур их плавления по формулам Шредера-Ле-Шателье и Эпштейна-Хоуланда были построены линии ликвидуса в псевдобинарных системах « $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ », « $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ », « $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ » и « $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ » [11].

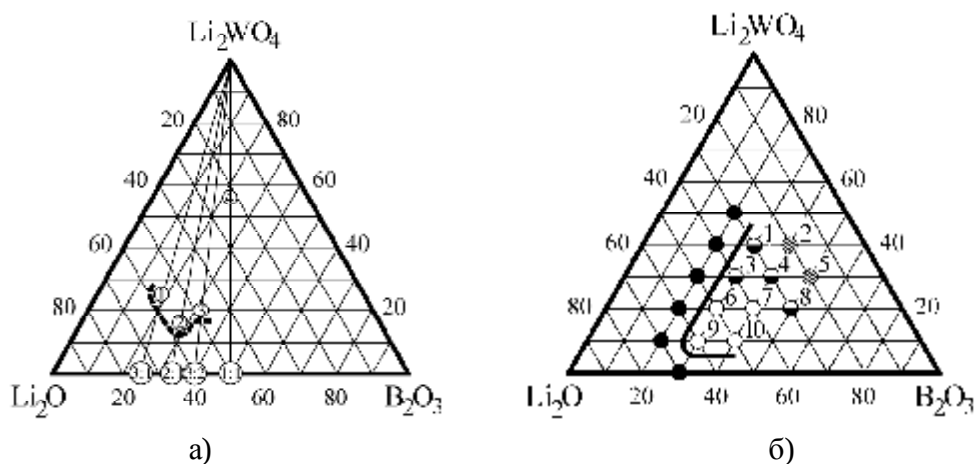
Расчетные составы эвтектических смесей (в пересчете на компоненты в тройной системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$) и температуры их плавления представлены в таблице 1.

Таблица 1

Состав эвтектик в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ и температуры их плавления

№	Система	Состав эвтектической смеси (мол. %) и температура ее плавления, рассчитанные по уравнениям:							
		Эпштейна-Хоуланда				Шредера-Ле-Шателье			
		Li_2O	Li_2WO_4	B_2O_3	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Li_2O	Li_2WO_4	B_2O_3	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
1	$3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{WO}_4$	57,0	24,0	19,0	660	63,9	14,9	21,3	470
2	$2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{WO}_4$	55,7	16,4	27,9	613	52,9	20,6	26,5	485
3	$3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{WO}_4$	47,9	20,1	32,0	660	51,2	14,6	34,2	496
4	$(\text{LiBO}_2)_2 - \text{Li}_2\text{WO}_4$	21,6	56,7	21,6	693	25,3	49,4	25,3	592

Учитывая результаты проведенных расчетов, можно предположить, что в многолитиевой области системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ могут быть получены стекла с содержанием оксида лития ~ 60 мол. % (рис. 1-а).



~ – кристаллизация при выработке; i – однородное стекло; ○ – однородное матовое стекло;
⊗ – неоднородное матовое стекло

Рис. 1. Предполагаемые границы области стеклообразования в многолитиевой области системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ (а) и экспериментально установленные границы области стеклообразования (б)

Границы области стеклообразования в многолитиевой части системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$, установленные по результатам визуальной оценки, по-

казаны на рисунке 1-б и хорошо согласуются с результатами расчетов. Таким образом, при достаточно низких температурах варки в указанной области системы могут быть получены стекла с содержанием $\text{Li}_2\text{O} \geq 60$ мол. %.

Для всех стекол определяли плотность и тепловое расширение (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав стеклообразующих расплавов и свойства стекол в системе
 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$

№ ст.	Химический состав стекла*, мол. %						Свойства стекол	
	Li_2O	Li_2WO_4	B_2O_3	Li_2O	WO_3	B_2O_3	Плотность, d , г/см ³	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, 1/град
1	30	40	30	50,00	28,57	21,43	3,57	149,9
2	20	40	40	42,86	28,57	28,57	3,62	122,2
3	40	30	30	53,84	23,08	23,08	3,44	152,8
4	30	30	40	46,15	23,08	30,77	3,43	138,0
5	20	30	50	38,46	23,08	38,46	3,33	124,4
6	50	20	30	58,33	16,67	25,00	3,13	159,2
7	40	20	40	50,00	16,67	33,33	3,17	148,7
8	30	20	50	41,67	16,66	41,67	3,16	135,8
9	60	10	30	63,64	9,09	27,27	2,71	164,7
10	50	10	40	54,55	9,09	36,36	2,78	160,1

*Химический состав стекол приведен по синтезу

Экспериментально установлено, что в исследованной области системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ плотность стекол изменяется в пределах от 2,71 – 3,62 г/см³ и увеличивается с увеличением содержания вольфрамата лития в их составах. В результате математической обработки полученных данных построена модель вида $Y = \sum (a_i \cdot x_i)$, где $a_i = b_0 + b_i$, описывающая взаимосвязь плотности стекол с их химическим составом стекол, выраженным в мол. %:

$$d = 0,025 \cdot \text{Li}_2\text{O} + 0,052 \cdot \text{Li}_2\text{WO}_4 + 0,027 \cdot \text{B}_2\text{O}_3, \text{ г/см}^3 \quad (1)$$

Высокое значение коэффициента множественной корреляции ($R = 0,977$) и низкое значение ошибки опыта ($\Delta d = \pm 0,06$ г/см³) свидетельствуют о том, что полученная модель достаточно хорошо описывает эту взаимосвязь.

Тепловое расширение исследованных стекол изменяется в пределах $122,2 - 164,7 \cdot 10^{-7}$ 1/град и увеличивается с увеличением содержания оксида лития в их составах. Зависимость ТКЛР стекол от их химического состава, выраженного в мол. %, хорошо описывается уравнением вида ($R = 0,961$; $\Delta\alpha = \pm 3,88 \cdot 10^{-7}$ 1/град):

$$\alpha \cdot 10^7 = 2,162 \cdot \text{Li}_2\text{O} + 1,175 \cdot \text{Li}_2\text{WO}_4 + 0,935 \cdot \text{B}_2\text{O}_3, \text{ 1/град} \quad (2)$$

Графические зависимости плотности и теплового расширения стекол в исследованной области системы от их химического состава представлены на рис. 2.

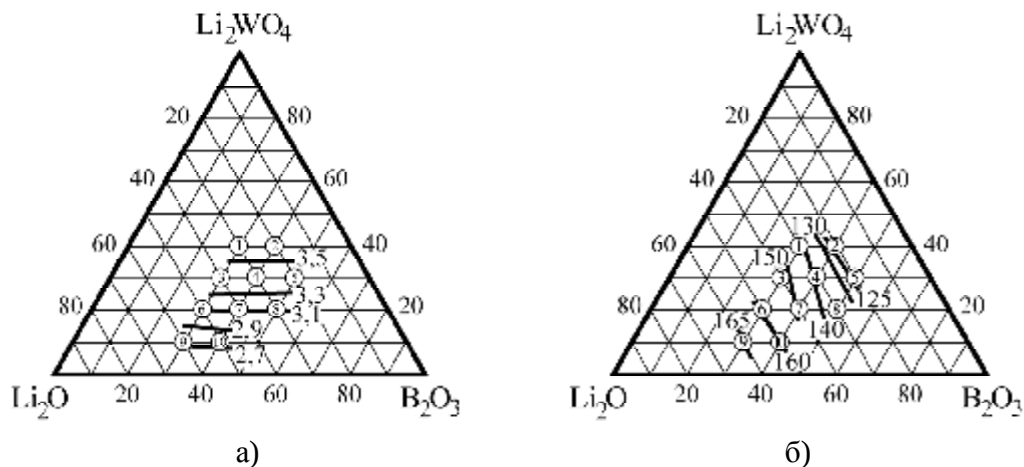


Рис. 2. Зависимость плотности (а) и ТКЛР (б) стекол

в исследованной области системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ от их химического состава
(по экспериментальным значениям свойств)

Установлено, что ионная проводимость оксидно-солевых стекол на основе систем $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ повышается с увеличением содержания оксида лития в их составах [4, 5, 12]. С этой точки зрения в исследованной области системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ наибольший интерес для использования в качестве твердых электролитов литиевых ХИТ представляют стекла $0,6\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,1\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 0,3\text{B}_2\text{O}_3$ и $0,5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,2\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 0,3\text{B}_2\text{O}_3$, содержание Li_2O в которых составляет соответственно 63,6 и 58,3 мол. %.

Заключение. Установлено, что при использовании в качестве сырьевого материала вольфрамата лития (Li_2WO_4) в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ могут

быть получены визуально однородные стекла с содержанием оксида лития до ~ 64 мол. %. По величине ТКЛР стекла такого состава близки к ТКЛР нержавеющей стали, которая может быть использована для изготовления подложек-токоотводов литиевых ХИТ.

Список литературы: 1. Мазурин О.В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: в 4 т. / О.В. Мазурин, М.В. Стрельцина, Т.П. Швайко-Швайковская. – Л.: Наука, 1975. – Т. 2: Однокомпонентные и двухкомпонентные окисные несиликатные системы. – 462 с. 2. Julien C. Solid state batteries: materials design and optimisation / Edited by C. Julien, G. A. Nazri. – Kluwer Academic publishers, 1994. – 625 с. 3. Бурмакин Е.Н. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов / Е.Н. Бурмакин. – М.: Наука, 1992. – 264 с. 4. Кваша А.М. Твердый стекловидный электролит с проводимостью по ионам лития в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$. Сообщение 1: Ионная электропроводность и энергия активации / А.М. Кваша, Е.М. Шембель, А.В. Носенко. // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 6. – С. 151 – 156. 5. Голеус В.И. Физико-химические свойства стекловидных твердых электролитов в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$, определяющие возможность создания на их основе твердотельных ХИТ. Сообщение 1: Ионная проводимость и температурный коэффициент линейного расширения / [В.И. Голеус, Е.М. Шембель, А.В. Носенко и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 1. – С. 60 – 64. 6. Huang Reng-niai. Optical absorption and ESR spectra of mixed conductive glasses in $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ system / Reng-nian Huang, Xi-nuan gan Fuxi Huang // Solid state ionics. – 1992. – V. 57, № 1 – 2. – P. 169 – 172. 7. Хьюи Дж. Неорганическая химия / Дж. Хьюи. – М.: Химия. – 1987. – 477 с. 8. Голеус В.И. Особенности стеклообразования в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ / В.И. Голеус, А.В. Носенко, С.А. Олешко // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 4. – С. 62 – 65. 9. Мохосоев М.В. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем / М.В. Мохосоев, Ф.П. Алексеев, В.И. Луцык. – Новосибирск: Наука (Сибирское отделение), 1978. – 319 с. 10. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы / Г. Роусон. – М.: Мир, 1970. – 312 с. 11. Бобкова Н.М. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений: учебное пособие / Н.М. Бобкова, Л.М. Силич, И.М. Терещенко. – Минск: Университетское, 1990. – 175 с. 12. Тронь А.В. Твердые неорганические электролиты в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{LiF} - \text{P}_2\text{O}_5$ для перезаряжаемых литиевых источников тока: ионная проводимость и энергия активации / А.В. Тронь, А.В. Носенко, Е.М. Шембель // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 562 – 568.

Поступила в редколлегию 28.10.09

Н.П. СОБОЛЬ, канд. техн. наук, **Л.Л. БРАГИНА**, докт. техн. наук,
С.А. ТКАЧЕВА, студент, НТУ «ХПИ».

СОВРЕМЕННАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ СТЕКЛОПАКЕТОВ

Розглянуто сучасний метод визначення приведенного опіру теплопередачі склопакетів, виготовлених за TPS-технологією з використанням різних видів стекол. Наведені графічні залежності, встановлено позитивний вплив на теплоізоляційні властивості склопакетів низькоемісійних стекол, зростання кількості камер та повітряного прошарку між стеклами.

The modern method for the determination of the reduced resistance to heat transfer of glass packets produced by TPS-technology with the use of different types of glasses are considered. Graphic dependences are given, the positive influence on the heat insulating properties of low-emission glass of glass packets, increase of camera quantity and air layers between glasses are determined.

В современном строительстве энергосберегающие технологии, включающие применение стеклопакетов в ограждающих конструкциях, занимают ведущее место. Постоянно растущие объемы промышленного и жилищного строительства требуют расширения производства стеклопакетов.

По данным [1] объем рынка стеклопакетов в настоящее время составляет 500 – 600 млн. евро и растет на 10 – 15 % в год.

На протяжении более 30 лет традиционным способом изготовления стеклопакетов являлась сборка на основе металлических дистанционных рамок с двухстадийной герметизацией края.

В начале 90-х годов в Германии была разработана новая полностью автоматизированная совершенная TPS-технология изготовления стеклопакетов, которая отличается улучшенными теплоизоляционными характеристиками краевых зон стеклопакета, равномерным распределением температур по поверхности стекла, уменьшенным образованием конденсата, повышенной долговечностью в сравнении с обычными стеклопакетами, высоким качеством изготовления различных конфигураций и геометрических форм стеклопакетов [2].

В данной работе рассмотрена современная методика определения теплоизоляционных свойств стеклопакетов, основанная на определении плотности теплового потока, проходящего через образец в климатической камере, и

дальнейшем вычислении приведенного сопротивления теплопередаче [3]. Для экспериментальных испытаний были использованы образцы стеклопакетов, в которых традиционная распорная металлическая рамка из алюминия была заменена термопластическим спейсером. Термопластический спейсер представляет собой полимерную полиизобутиленовую матрицу, включающую в себя осушитель (цеолит). По сравнению с алюминиевой дистанционной рамкой TPS-рамка обладает значительно более низкой теплопроводностью – $0,04 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$ (алюминиевая рамка имеет теплопроводность $220 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$).

Для проведения испытаний применяют:

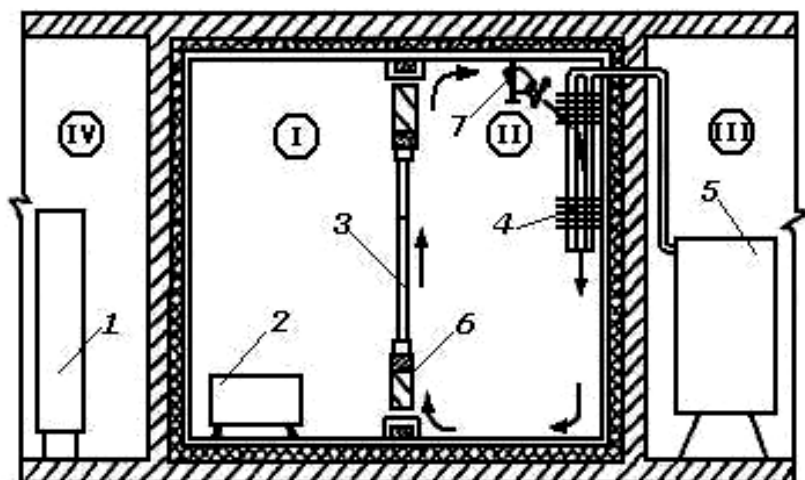
- климатическую камеру по ГОСТ 26254, имеющую теплое и холодное отделения, а также перегородку с проемом, в которую устанавливают испытываемый образец (рис. 1);
- термоэлектрические преобразователи (термопары) с диапазоном измерения температуры от минус 50 до + 50 °С;
- измерители теплового потока – тепломеры с диапазоном измерения плотности теплового потока до 250 Вт/м^2 ;
- источник постоянного тока по нормативному документу, амперметр и вольтметр;
- электроконтактные термометры и прочее вспомогательное оборудование.

Оценка теплоизоляционных свойств осуществляется путем определения приведенного сопротивления теплопередаче стеклопакетов.

Для этого по обеим сторонам испытываемого образца, помещенного в климатическую камеру, создается постоянный во времени перепад температур. При помощи термопар и тепломеров производится измерение температур воздуха и участков образца, а также теплового потока (или тепловой мощности на его создание), проходящего через образец при стационарных условиях испытания. По данным плотности теплового потока, проходящего через образец, производится вычисление значений термического сопротивления и сопротивления теплопередаче стеклопакетов.

На рис. 2 представлены зависимости значений приведенного сопротивления теплопередаче от толщины воздушной прослойки в одно- и двухкамерных стеклопакетах, из которых видно, что увеличение этого показателя, а следовательно, и объема ширины камерного пространства положительно влияет на теплозащитные свойства стеклопакетов. Однако при толщине воз-

душной прослойки свыше 16 мм значение коэффициента теплопередачи через стеклопакет становится практически неизменным, в связи с тем, что преобладающую роль начинает играть конвекционная составляющая тепловых потерь.

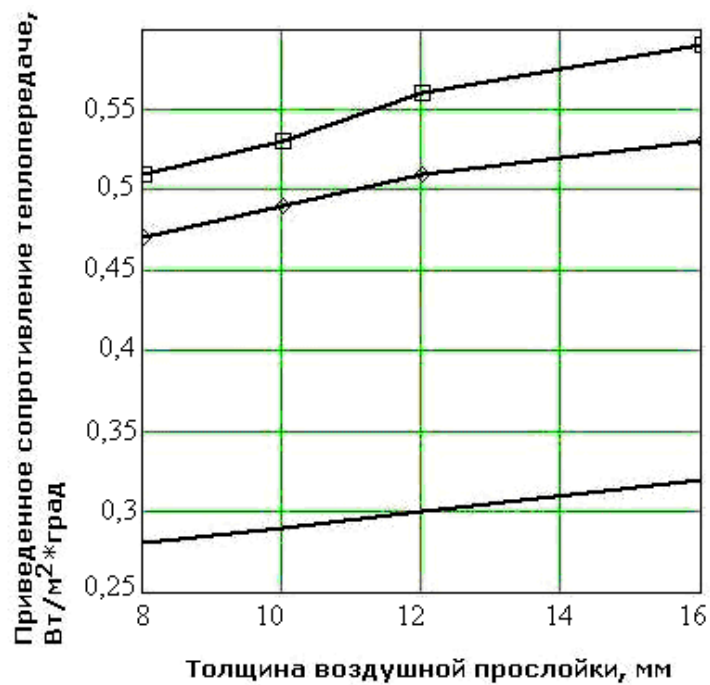


- I – теплое отделение камеры; II – холодное отделение камеры;
 III – машинный зал; IV – помещение с измерительной аппаратурой;
 1 – система автоматического сбора данных; 2 – нагревательные приборы;
 3 – испытуемый стеклопакет; 4 – испаритель;
 5 – холодильная установка; 6 – теплоизоляционный слой; 7 – вентилятор

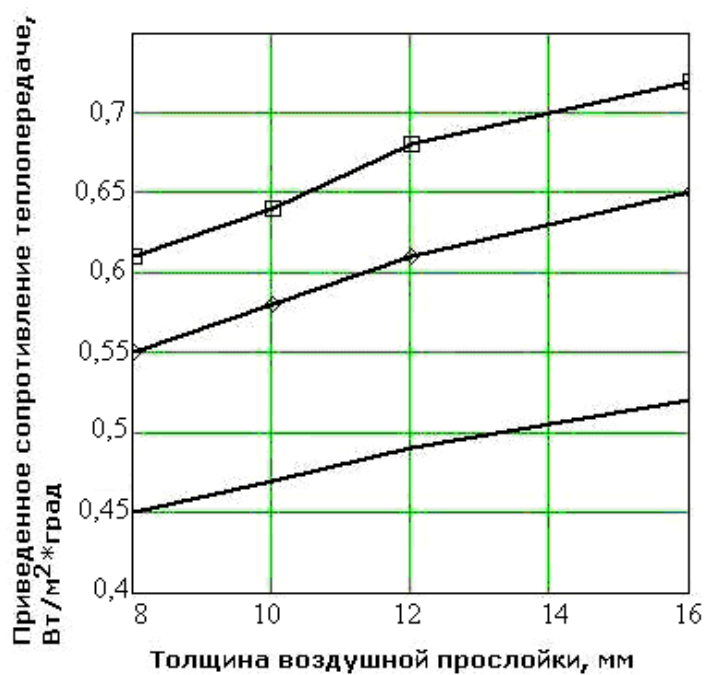
Рис. 1. Схема климатической камеры для измерения теплового потока при помощи тепломеров

Из рисунка также видно, что на теплозащитные свойства стеклопакетов, изготовленных на основе TPS-спейсера, существенное влияние оказывает вид стекла. Применение в конструкции однокамерного стеклопакета низкоэмиссионного К-стекла увеличивает его приведенное сопротивление теплопередаче на 60 – 65 %, а I-стекла – на 80 – 84 % по сравнению с листовым полированным стеклом марки М1, что соответствует увеличению теплозащитных свойств на 20 – 25 % для К-стекла и на 35 – 38 % для I-стекла.

Кроме того, значительное повышение теплозащитных характеристик достигается путем увеличения количества камер в стеклопакете. Причем повышение указанных показателей еще более существенно возрастает при совместном использовании многокамерных пакетов с низкоэмиссионным стеклами с К- и I-покрытием.



а)



б)

Рис. 2. Значения приведенного сопротивления теплопередаче (а) одно- и (б) двухкамерных стеклопакетов в зависимости от толщины воздушной прослойки и вида стекла:

— — с листовым стеклом марки М1; $\diamond$ — с низкоэмиссионным К-стеклом;

$\square$ — с низкоэмиссионным И-стеклом

Таким образом, в работе рассмотрен современный метод определения теплоизоляционных свойств стеклопакетов, изготовленных по TPS-технологии с применением различных видов стекол. Произведены экспериментальные измерения сопротивления теплопередаче стеклопакетов с повышенными теплоизоляционными характеристиками. Проведена обработка результатов испытаний, из анализа которых была установлена зависимость сопротивления теплопередаче от вида стекол и количества камер в стеклопакете.

Список литературы: 1. Николаева И.Л. Кризис как новый этап. Оценка и прогноз развития ситуации / И.Л. Николаева, Н.Л. Гаврилов-Кремичев. // Окна и двери. – 2009. – № 1 – 2 (136 – 137). – С. 34 – 36. 2. Харламов Д.А. Температурный режим стеклопакетов в краевых зонах / Д.А. Харламов. // Окна и двери. – 2008. – № 2 (128). – С. 21 – 23. 3. Здания и сооружения. Метод определения сопротивления теплопередаче ограждающих конструкций : ГОСТ 26254-84. – [Действителен от 1985-01-01]. – [переиздан]. – М.: , 1994. – 21 с. – (Национальные стандарты России).

Поступила в редколлегию 30.09.09

УДК 544.344

С.М. ЛОГВИНКОВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

МЕТОДЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Розглянута доцільність синтезу окремих сполук у нанодисперсному стані в умовах отримання гетерофазних оксидних матеріалів. На прикладах дво- та трикомпонентних оксидних систем проаналізовані закономірності протікання твердофазних обмінних реакцій та відмічені особливості застосування таких реакцій в якості методів синтезу фаз, що ново утворюються в ультра дисперсному стані.

The feasibility of individual compounds synthesis in nanodispersed state in terms of heterophase oxide materials obtaining were considered. On the examples of two- and three-component oxide systems regularities of solid-phase exchange reactions were analyzed and features of the use of such reactions as methods of synthesis of newly formed phases in the ultrafine state were noted.

Современное материаловедение преодолевает очередной рубеж на пути прогресса – познание веществ на наноразмерном уровне. Переход от микро- к наноуровню познания подготовлен достижениями материаловедов в разви-

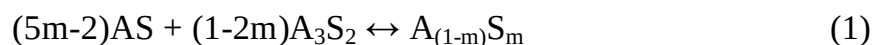
тии методов синтеза различных веществ, нанотехнологий для получения материалов соответствующего размерного диапазона и изделий на их основе, а также развитием необходимого приборно-исследовательского обеспечения. В настоящее время основная информация в литературных источниках затрагивает методы синтеза нанопорошков индивидуальных химических элементов и отдельных соединений различного типа. Вместе с тем, нанодисперсные порошки имеют ограниченную потребительскую ценность из-за малого количества областей их самостоятельной эксплуатации именно в виде порошков. Более широкие возможности применения имеют материалы с использованием нанодисперсных порошков и изделия на их основе. Однако, в процессе получения таких материалов и изделий из них, нанодисперсные порошки подвергаются различным технологическим воздействиям – смешению с другими ингредиентами, компактированию, обработке химическими реагентами, термическим, механическим и др. видам нагрузок. В результате может возникнуть коллизия целесообразности применения именно нанодисперсных прекурсоров, т.к. они не сохраняют свой размерный уровень в конечном материале. Для керамических конструкционных материалов может оказаться выгоднее, с технико-экономических позиций, организация ультрадисперсных размеров фаз непосредственно при их синтезе. Некоторые методы синтеза новообразований и сохранения их размерного уровня в технологии тугоплавких неметаллических материалов разработаны и успешно применяются. В частности, в мезо- и микроразмерной области для упрочнения гетерофазных оксидных материалов широко используют синтез муллита, которым армируется матричная фаза благодаря увеличению объема и морфологическим особенностям роста игольчатых кристаллов. Высокотемпературную прочность огнеупорных бетонов обеспечивают за счет синтеза из компонентов в условиях эксплуатации алюмомагнезиальной шпинели. Традиционно используют малые добавки оксида магния в составах корундовой конструкционной керамики, способствующие образованию наночастиц шпинели на границах зерен корунда и тормозящие их рост. Образование ультрадисперсных частиц обеспечивают и за счет диспропорционирования сложных оксидов (например, циркона – до получения кремнезема и диоксида циркония выше 1580 °С).

Таким образом, любой акт химического взаимодействия в оксидных системах обеспечивает синтез новообразований, имеющих наноразмерный уровень, а технологическая задача сводится к сохранению размерных параметров всех или отдельных компонентов материала в условиях его эксплуа-

тации. Реакционные методы спекания, получения ситаллов, глушения глазурей и эмалей, упрочнения конструкционной керамики и огнеупоров, – разработаны недостаточно, особенно методы, базирующиеся на твердофазных взаимодействиях обменного типа. Твердофазные обменные реакции (ТОР) имеют более сложный механизм взаимодействия в отличие от реакций синтеза или диспропорционирования, что определяет и более расширенный диапазон формирующихся наноразмерных гетерофазных структур материалов с уникальным комплексом свойств. В связи с этим механизм формирования новообразований наноразмерного уровня в условиях протекания ТОР имеет перспективы и актуален.

В работе целесообразно проанализировать закономерности и отметить особенности методов наноструктурирования гетерофазных материалов в процессе их синтеза путем проведения ТОР.

В многокомпонентных оксидных системах ТОР (рассматриваются реакции без участия жидкой и газовой фаз) могут протекать в бинарных системах в единственном варианте – при перитектоидном взаимодействии, т.е. с участием твердых растворов. Примером такого взаимодействия может служить перитектоидная взаимосвязь муллита (A_3S_2), силлиманита (AS) и твердого раствора замещения (в записи общего вида $A_{(1-m)}S_m$) [1 – 4]:



где A, S – сокращенная форма записи оксидов Al_2O_3 и SiO_2 ; m – параметр нестехиометрии твердого раствора, который определяет и соотношение исходных ингредиентов при изменении значения в пределах от 0 до 1.

Наноструктурирование при перитектоидных реакциях реализуется при начале взаимодействия, т.е. фактически определено температурой обратимости реакции. Однако, в реакциях типа (1) есть дополнительные резервы получения новообразований наноразмерного уровня дисперсности, т.к. механизм их взаимодействия меняется при изменении значения параметра m:

$$m \geq 0,5: \quad (5m - 2)AS = A_{(1-m)}S_m + (2m - 1)A_3S_2 \quad (2)$$

$$0,4 \leq m \leq 0,5: \quad (5m - 2)AS + (1 - 2m)A_3S_2 = A_{(1-m)}S_m \quad (3)$$

$$m \leq 0,4: \quad (1 - 2m)A_3S_2 = (2 - 5m)AS + A_{(1-m)}S_m \quad (4)$$

$$m = 0 \qquad 2AS + A \rightarrow A_3S_2 \qquad (5)$$

$$m = 1 \qquad S \rightarrow S + A_3S_2 \qquad (6)$$

Развитие перитектоидной реакции (1) можно отобразить при построении условной векторной диаграммы (рис. 1), на которой направление векторов – от исходных ингредиентов к продуктам взаимодействия.

Из рис. 1 следует, что для организации наноструктурирования фаз необходимо знать температуры горизонталей, содержащих узловые точки и отвечающих началу химических взаимодействий.

Развитием реакционных взаимодействий (1) – (6) детерминируется строение субсолидусной области диаграммы состояния $Al_2O_3 - SiO_2$ [2].

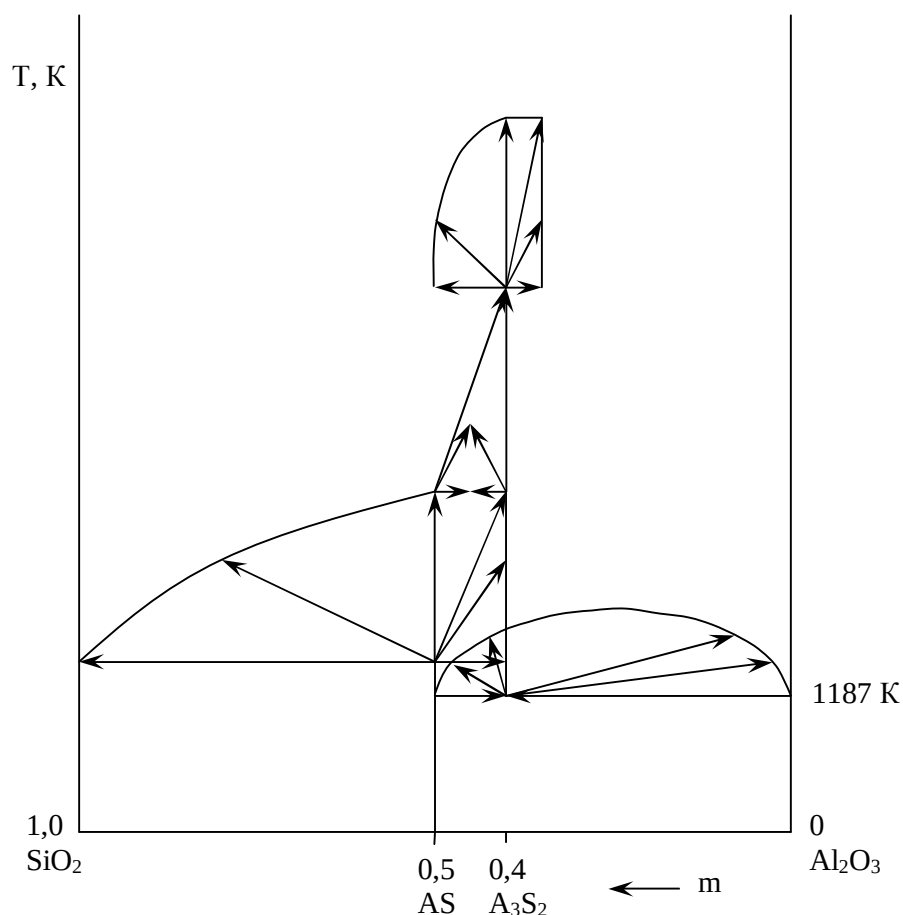


Рис. 1. Условная векторная диаграмма развития перитектоидного взаимодействия (1) в системе $Al_2O_3 - SiO_2$

В двухкомпонентных системах может реализовываться сопряжение твердофазных реакций в единственном случае, когда образовавшееся бинар-

ное соединение оказывается термодинамически нестабильно выше определенной температуры, при которой оно диспропорционирует.

На рис. 2 отображены зависимости изменения энергии Гиббса (ΔG) от температуры (T) для реакций синтеза (7) условного оксида DE_2 и его диспропорционирования выше температуры T_g :



Из рис. 2 следует, что по реакции (7) до температуры ее обратимости термодинамически стабильны исходные оксиды (части зависимостей $\Delta G = f(T)$, лежащие в области положительных значений ΔG целесообразно зеркально по отношению к оси T отображать в область отрицательных значений ΔG для удобства анализа). От температуры T_0 до T_g стабильно бинарное соединение DE_2 , а выше температуры T_g соединение DE_2 диспропорционирует по реакции (8).

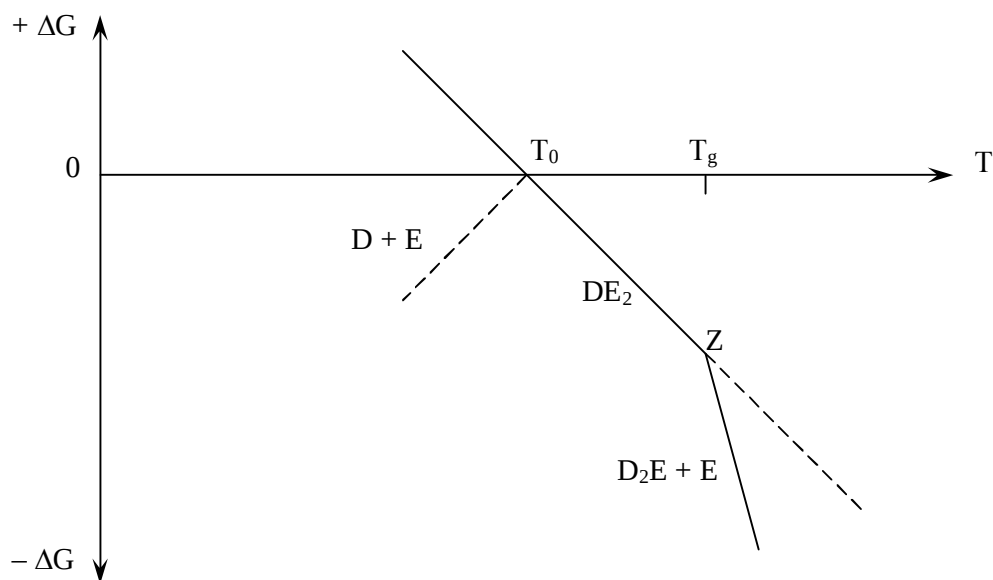


Рис. 2. Сопряженность реакций (7) и (8) в двухкомпонентной системе и установление стационарного состояния фаз при температуре T_g

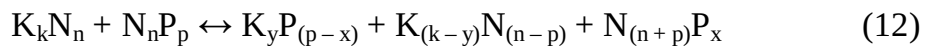
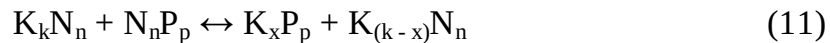
Сопряжению реакций (7) и (8) на рис. 2 отвечает точка установления стационарного состояния (Z) при температуре T_g . Алгебраическое суммирование уравнений реакций (7) и (8) (формально обеспечивающее форму записи обменного взаимодействия $D + 2E \rightarrow 0,5D_2E + 1,5E$) производить нельзя

из-за различных температурных интервалов их протекания и, соответственно, будет нарушено правило фаз Гиббса для бинарных систем.

Фактически, в перитектоидном взаимодействии (1) также реализуется сопряжение реакций (2) – (6).

Для целей наноструктурирования в бинарных оксидных системах технологически важно установить температуры: обратимости возможных твердофазных реакций, их сопряжения, диспропорционирования соединений и концентрационных границ лабильных областей фазового распада твердых растворов по спинодальному механизму.

В трехкомпонентных системах возможности обеспечить наноструктурирование за счет ТОР возрастают за счет увеличения разнообразия вида ТОР, количества вариантов их сопряжения и участия во взаимодействии не только простых и бинарных, но и тройных соединений, а также их твердых растворов. Разнообразие ТОР в тройных системах диктуется возможностями реализации механизмов:



где K, N, P – условные оксиды, а прописными подстрочными буквами обозначены стехиометрические коэффициенты соединений или твердых растворов.

Вероятность сопряжения ТОР возрастает за счет возможности одновременного протекания процессов с участием соединений и твердых растворов разных подсистем тройной системы.

Суммарный процесс будет отображать изменение термодинамической стабильности комбинаций фаз в различных температурных интервалах, которым на графике зависимостей $\Delta G = f(T)$ будут соответствовать наиболее низко расположенные участки ломаной кривой для сопрягающихся ТОР.

Анализ возможных стационарных состояний должен включать проверку всех особых точек (точек обратимости ТОР, отвечающих пересечению зависимости $\Delta G = f(T)$ с осью температур, а также точек вероятного сопряжения,

отвечающих пересечениям между собой зависимостей $\Delta G = f(T)$, в т.ч. для обратных реакций).

На рис. 3 приведен условный пример для зависимостей реакции (9) и реакции (10) в обратном направлении.

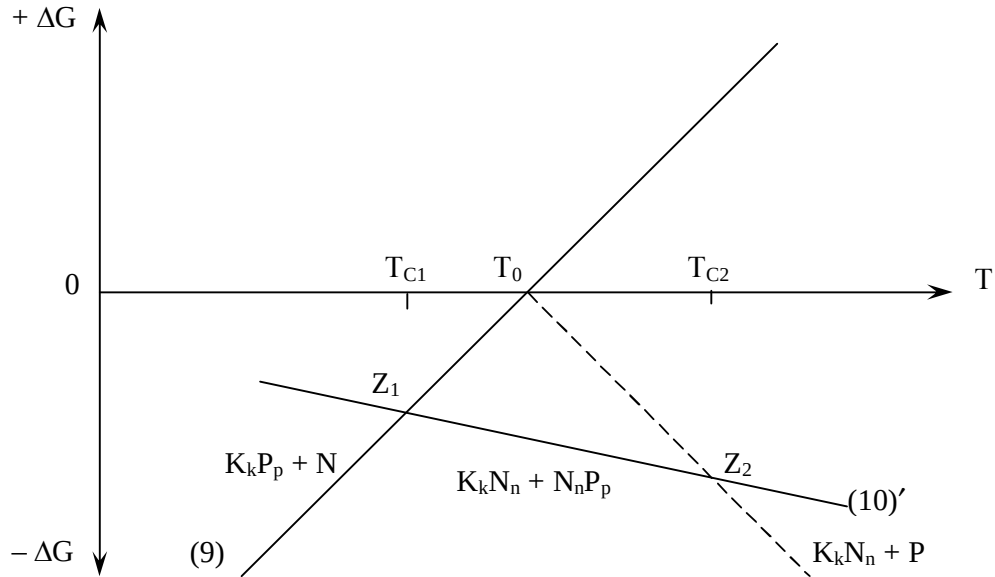


Рис. 3. Сопряжение двух реакций при двух температурах

Зависимости $\Delta G = f(T)$ имеют незначительную кривизну и при их аппроксимировании прямыми – максимально возможное количество особых точек (j) при протекании ТОР в количестве R определяется формулой:

$$j = 0,5R(R + 1) \quad (13)$$

Ветвление пути термической эволюции фазового состава за счет установления множества стационарных состояний важно при создании термостойких материалов из-за возможности периодического сопряжения ТОР в различных температурных интервалах [5 – 7].

Периодическое развитие трех ТОР возможно в четырех возможных комбинациях и обеспечивает суммарному процессу термодинамическую выгоду даже при наличии отдельных процессов, запрещенных по термодинамическим причинам.

В частности, если в реакционной системе возможны ТОР:



$$E + F = H \quad (15)$$

и $\Delta G_{(15)} < 0$, а $|\Delta G_{(14)}| < |\Delta G_{(15)}|$, то суммарный процесс за счет сопряжения всегда термодинамически выгоден ($\Delta G < 0$) и в прямом направлении будет протекать ТОР:

$$B + C + F = D + H \quad (16)$$

где В, С, D, E, F, H – условные соединения системы.

Подобное развитие процессов направлено на гибкую структурно-фазовую адаптацию к внешним тепловым нагрузкам, обеспечивая целостность материала. Такие материалы относят к «умным», а их структуру называют диссипативной.

В четырех и более многокомпонентных системах принципиально новых типов ТОР нет, они лишь допускают участие большего числа реагентов во взаимодействии в соответствии с правилом фаз Гиббса. Однако, следует учитывать существенное сокращение концентрационных областей, где реализация ТОР в многокомпонентных системах из тугоплавких оксидов возможна без участия расплава. В то же время в таких системах возрастает вероятность образования многокомпонентных твердых растворов, которые могут иметь лабильные концентрационные области, где обеспечивается их фазовый распад по спинодальному механизму. Продукты спинодального фазового распада имеют нанометрический уровень размеров, что дает дополнительные перспективы в технологической практике [8].

Таким образом, проанализированы основные закономерности и отмечены особенности методов наноструктурирования при синтезе гетерофазных материалов в многокомпонентных оксидных системах, которые перспективны для технологического формирования комплекса требуемых свойств и эксплуатационных характеристик огнеупоров и технической керамики.

Список литературы: 1. Логвинков С.М. Термодинамические аспекты фазообразования в системе $Al_2O_3 - SiO_2$ / [С.М. Логвинков, В.В. Макаренко, Н.С. Попенко и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2003. – № 14. – С. 52 – 55. 2. Логвинков С.М. Особенности твердофазных взаимодействий и субсолидного строения системы $Al_2O_3 - SiO_2$ / С.М. Логвинков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 6. – С. 7 – 15 (с поправками № 8. – С. 52). 3. Логвинков С.М. Проблемы неравнозначности условий фазообразования в шамоте / [С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, М.М. Шабанова и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 1. – С. 34 – 40. 4. Логвинков С.М. Тестирование диаграммы состояния $Al_2O_3 - SiO_2$ согласно экспериментальным данным термической эволю-

ции каолинита / [С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2007. – № 8. – С. 161 – 172. 5. Логвинков С.М. Сопряженные процессы в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и осциллирующий, автокаталитический характер эволюции фазового состава / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 4. – С. 6 – 13. 6. Логвинков С.М. Структурно-фазовая релаксация в материалах системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при термических нагрузках / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора // Вісник НТУ «ХПІ». – 2006. – № 44. – С. 129 – 136. 7. Логвинков С.М. Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / [С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 12. – С. 9 – 15. 8. Логвинков С.М. Перспективи технологічного використання спінодального фазового розпаду сапфіринових і кордієритових твердих розчинів / [С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева Д.А. та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 2 – С. 341 – 345.

Поступила в редколлегию 5.10.09

УДК 338.45: 662.276

Л.М. УЛЬЕВ, докт. техн. наук, **С.А. БОЛДЫРЕВ**, канд. техн. наук,
Е.В. ПОЛИВОДА, студент, НТУ «ХПІ»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕГО ПОТЕНЦИАЛА РАЗДЕЛЕНИЯ ШФЛУ НА ЦЕНТРАЛЬНОЙ ГАЗОФРАКЦИОНИРУЮЩЕЙ УСТАНОВКЕ

У роботі виконана пинч-діагностика центральної газофракціонуючої установки, на якій відбувається розділення широкої фракції легких вуглеводнів (ШФЛВ). За допомогою побудови кривих показано, що існує можливість збільшити потужність рекуперації теплової енергії в процесі розділення ШФЛВ біліше, ніж у два рази, а потенціал енергозбереження установки дорівнює ~ 2 МВт.

Pinch-diagnostics of the process by hydrocarbon wide spread separation at the central gas-fractionation plant was made. The energy saving potential was found with the help of the composite curves building. It was shown possibility of recuperation capacity mote then two times with energy saving potential of unit equal 2 MW.

Введение. Сокращение потребления топливно-энергетических ресурсов в промышленности сопряжено с широкомасштабной реализацией современных энергосберегающих технологий, созданием высокоэффективных энерго-

технологических комплексов. Хотя этот вопрос далеко не нов для нефтехимической промышленности, в последнее десятилетие добавились два фактора, которые придали особое значение экономии энергии в Украине и вынуждают расширять диапазон используемых для этой цели методов и средств.

Во-первых, рост цен на энергию побуждает более экономно использовать энергоресурсы с тем, чтобы уменьшить общие затраты. Более того, все предприятия, спроектированные и построенные во времена низких цен на энергоносители, в настоящее время работают далеко не в оптимальном режиме с точки зрения потребления энергии.

Во-вторых, значительно уменьшились темпы роста производства, а это означает, что уменьшились возможности введения в строй новых заводов и освоения новых технологических процессов, и внимание направляется все больше в сторону повышения эффективности использования существующего оборудования.

Нефтепереработка и нефтехимия являются энергоемкими производствами, и уровень энергозатрат в значительной степени влияет на себестоимость готовой продукции. В зависимости от глубины переработки нефти, ее состава, ассортимента и качества целевых продуктов, технического уровня оборудования и других факторов расход энергии на собственные нужды нефтеперерабатывающих заводов эквивалентен (6 – 10) % перерабатываемой нефти. Из общего количества потребляемой энергии (55 – 65) % приходится на долю технологического топлива, (30 – 35) % – на тепловую и (8 – 12) % – на электрическую энергию [1].

На украинских НПЗ большая часть технологических установок строилась в 60-х и 70-х годах, когда цена энергоресурсов была очень низкая, и экономии энергии не придавалось большого значения. И в последующие годы энергосберегающих мероприятий практически не производили. Поэтому энергопотребление в основных процессах нефтепереработки и нефтехимии на (30 – 60) % выше, чем в современных зарубежных установках.

Улучшения в этом направлении достигаются путем модернизации отдельных систем производства, установок и заводов в целом, рационализации и совершенствования производственных операций.

Ранее в работе [2] была выполнена частичная интеграция процесса первичной переработки нефти на одной из установок Кременчугского НПЗ. В работе было показано, что при реализации проекта реконструкции процесса, выполненного с помощью методов пинч-анализа, можно снизить потре-

ние горячих утилит на 9 %, а холодных на 12 %. Но в указанной работе определено уменьшение внешних утилит, подводимых к процессу дистилляции без анализа их производства, т.е. без рассмотрения процесса нагрева сырой нефти и ее продуктов в трубчатой печи, а также в тепловую интеграцию была включена только часть технологических потоков установки.

В работе [3] было показано, что на установках другого Украинского завода можно сократить удельное потребление топлива на (70 – 75) % в различных режимах работы.

Использование методов пинч-анализа для реконструкции нефтеперерабатывающего предприятия в Индонезии позволило уменьшить потребление энергии на 39 % при сроке окупаемости, равном 6 месяцев [4].

В работе [5] показано, что использование методов пинч-анализа при проектировании рекуперативных теплообменных систем для установок первичной переработки нефти, можно сократить потребление горячих утилит на 29 %, а холодных – на 34 %.

Литературные данные, опубликованные в различных источниках [2 – 6], говорят, что применение пинч-анализа в среднем приводит к снижению стоимости потребляемой энергии на (30 – 50) % и значительно снижаются капитальные затраты при создании новых предприятий.

Поэтому применение методов теплоэнергетической интеграции практически на всех установках нефте- и газоперерабатывающих заводах, построенных во времена относительно дешевых энергоносителей, приведет к значительному снижению удельного энергопотребления.

В данной работе анализируется энергопотребление в процессе разделения широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) на центральной газодиффузионной установке (ЦГДУ).

Экстракция технологических данных. ЦГДУ предназначена для разделения сырья – ШФЛУ и технического бутана на товарные фракции: пропановую, изобутановую, нормального бутана, изопентановую, нормального пентана и гексановую. Установка введена в действие в 1979 году с проектной мощностью 800 тысяч тонн сырья в год. На основании изучения технологического регламента процесса разделения ШФЛУ, выполнения ее обследования и проведения измерений технологических параметров процесса построена энерготехнологическая схема процесса разделения (рис. 1).

В настоящее время в технологическом процессе задействованы пять ректификационных колонн.

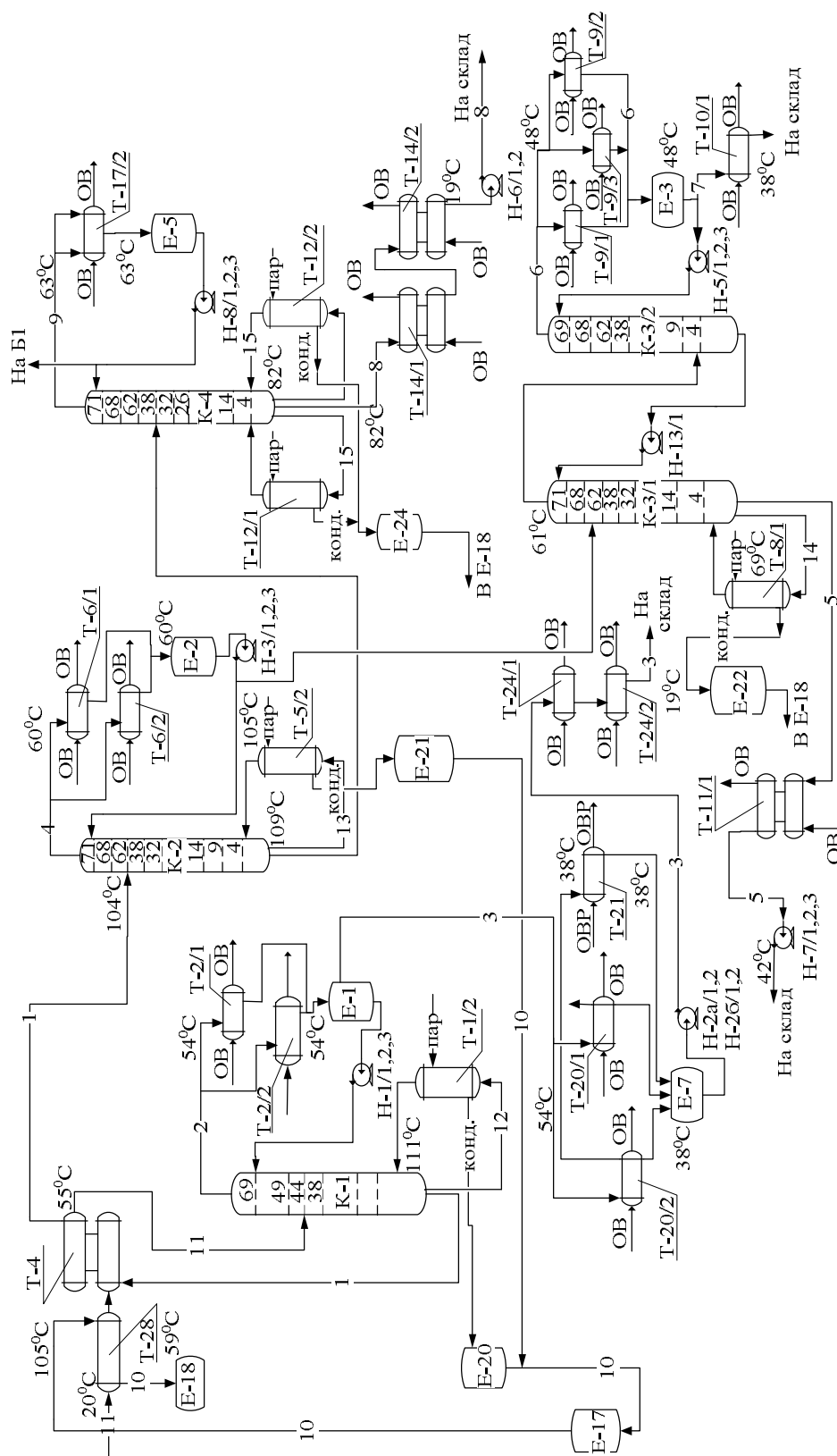


Рис. 1. Принципиальная энерготехнологическая схема установки ЦФУ.

Цифры на колоннах указывают на номера тарелок; номера потоков указаны в соответствии с таблицей 2:

Е – емкость; К-1 – ректификационная колонна выделения этан-пропановой фракции; К-2 – колонна выделения изобутан-бутановой фракции; К-3/1 и К-3/2 – колонна разделения изобутан-бутановой фракции; К-4 – колонна выделения изопентан-пентановой фракции; Н – насос; ОВ – охлаждающая вода; ОВР – охлаждающая вода речная; Т – теплообменные аппараты.

Это:

- колонна К-1 – узла выделения этан-пропановой фракции;
- колонна К-2 – узла выделения изобутан-бутановой фракции;
- колонны К3/1 и К-3/2 – узла разделения изобутан-бутановой фракции;
- колона К-4 – узла выделения изопентан-пентановой фракции.

Анализ регламента процесса разделения ШФЛУ на ЦГФУ позволил выделить 15 технологических потоков, доступных для тепловой интеграции процесса.

1. Кубовый остаток К1. Отводится с низа колонны К1 (рис. 1.) и подается для разделения в колонну К2. $t_{\text{нач}} = 111^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}} = 104^{\circ}\text{C}$, $G = 59,99$ т/ч.
2. Конденсация паров К1. Пары колонны К1 конденсируются в Т-2/1, Т-2/2. Конденсат поступает в Е-1. $t_{\text{конд}} = 54^{\circ}\text{C}$, $G = 92,15$ т/ч.
3. Охлаждение ЭПФ. Этан-пропановая фракция отводится из Е1, конденсируется и охлаждается в Т-20/1, 2 и Т-21, а затем поступает в Е7. $t_{\text{нач}} = 54^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}} = 19^{\circ}\text{C}$, $G = 9,81$ т/ч.
4. Конденсация паров К2. Пары колонны К2 конденсируются в Т-6/1, Т-6/2. Конденсат отводится в Е-2. $t_{\text{конд}} = 60^{\circ}\text{C}$, $G = 153,20$ т/ч.
5. Бутановая фракция. Отводится с низа колонны К-3/1, охлаждается в Т-11/1 и направляется на склад. $t_{\text{нач}} = 69^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}} = 42^{\circ}\text{C}$, $G = 31,50$ т/ч.
6. Конденсация паров К3. Пары колонны К3/2 конденсируются в Т-9/1,2,3. Конденсат отводится в Е-3. $t_{\text{конд}} = 48^{\circ}\text{C}$, $G = 216,90$ т/ч.
7. Изобутановая фракция. Отбирается из емкости Е-3, охлаждается в Т-10/1 и отводится на склад. $t_{\text{нач}} = 48^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}} = 38^{\circ}\text{C}$, $G = 23,05$ т/ч.
8. Пентановая фракция. Отводится с низа колонны К-4, охлаждается в Т-14/1,2 и направляется на склад. $t_{\text{нач}} = 82^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}} = 19^{\circ}\text{C}$, $G = 2,12$ т/ч.
9. Конденсация паров К4. Пары колонны К4 конденсируются в Т-17/2. Конденсат отводится в Е-5. $t_{\text{конд}} = 63^{\circ}\text{C}$, $G = 27,87$ т/ч.
10. Конденсат в Т-28. Конденсат греющего пара ректификационных колонн поступает в Т-28, охлаждается и отводится в Е-18.
11. Исходная ШФЛУ. Широкая фракция летучих углеводородов подогревается в Т-28 и Т-4 и направляется в колонну К-1 для разделения, $t_{\text{нач}} = 20^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}} = 55^{\circ}\text{C}$, $G = 69,80$ т/ч.
12. Подогрев К1. Низ колонны К1 подогревается в Т-1/2 паром, $t = 111^{\circ}\text{C}$, $G = 175,30$ т/ч.
13. Подогрев К2. Низ колонны К2 подогревается в Т-5/2 паром, $t = 109^{\circ}\text{C}$, $G = 143,10$ т/ч.

14. Подогрев К3. Низ колонны К3 подогревается в Т-8/1 паром, $t = 69\text{ }^{\circ}\text{C}$, $G = 207,60\text{ т/ч}$.

15. Подогрев К4. Низ колонны К4 подогревается в Т-12/1,2 паром, $t = 82\text{ }^{\circ}\text{C}$, $G = 25,02\text{ т/ч}$.

На основании собранных и измеренных теплофизических и расходных данных был составлен материальный баланс установки ЦГФУ (табл. 1), который показывает хорошее согласие между входящими и выходящими материальными потоками.

Различие менее 0,5 %, а это означает, что при анализе работы и энергопотребления на установке первичной переработки нефти в модельных представлениях будут использоваться значения величин материальных потоков адекватные реальным данным.

Полученные результаты измерений температур и расходов технологических потоков, регламентных данных и результаты вычисления материального баланса установки позволили построить потоковую таблицу [6] рассматриваемого процесса (табл. 2), которая является цифровым образом системы технологических потоков и основой для их интеграции.

Определение энергосберегающего потенциала. Исходя из данных таблицы 2, строим составные кривые горячих и холодных технологических потоков, действующего в настоящее время процесса, на температурно-энтальпийной диаграмме (рис. 2).

Неперекрывающаяся часть холодной кривой в верхней части рисунка (рис. 2) показывает тепловую мощность, которую потребляет выбранная система технологических потоков от внешних горячих утилит. Горячими утилитами на установке является пар. Величина потребления горячих утилит $Q_{Hmin} = 42,112\text{ МВт}$.

Неперекрывающаяся часть горячей кривой в нижней части рисунка показывает тепловую мощность, которую необходимо отвести от системы технологических потоков установки ЦГФУ, которая равна $Q_{Cmin} = 42,812\text{ МВт}$.

Наименьшее расстояние между кривыми по оси ординат – температурной оси показывается областью пинча выбранной системы технологических потоков. В нашем случае на действующей установке пинч показывается на температурах: $T_{гор} = 111\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_{хол} = 69\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Разность температур в области пинча равна $DT_{min} = 42\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эта разность была бы минимальной между теплоносителями в теплообменном оборудовании, если бы выполнялись условия вертикального теплообмена [6], но в на-

стоящее время в теплообменной системе установки $DT_{\min} = 39\text{ }^{\circ}\text{C}$, вследствие наличия между теплоносителями перекрестного теплообмена, который отчетливо виден на сеточной диаграмме существующей теплообменной сети установки, на которой показаны также и существующие пинч-температуры в выбранной системе технологических потоков (рис. 3).

Таблица 1

Материальный баланс ЦГФУ

Компо- ненты	Сырье		Верх К-1		Куб К-1		Верх К-2		Куб К-2	
	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%
Метан	133	0,19	133	1,36						
Этан	180	0,26	180	1,83						
Пропан	9446	13,53	9423	96,06	23	0,04	23	0,04		
Изобутан	23398	33,52	69	0,70	23329	38,89	23329	42,45		
Буган	31367	44,94	1	0,01	31366	52,29	31366	57,1		
Изопентан	3013	4,32			3013	5,02	11	0,02	3002	59,56
Пентан	1583	2,27			1583	2,64			1583	31,4
Гексан	455	0,65			455	0,76			455	9,03
<u>С3 и С4</u>	225	0,32	4	0,04	221	0,37	221	0,40	0,5	0,01
Всего:	69800	100	9810	100	59990	100	54950	100	5040	100
	69800		9810		59990		54950		5040	
Метан	133	0,19								
Этан	180	0,26								
Пропан	9446	13,53	23	0,1						
Изобутан	23398	33,52	23013	99,84	316	0,99				
Буган	31367	44,94	12	0,05	31355	98,29				
Изопентан	3013	4,32					2913	99,75	89	4,18
Пентан	1583	2,27					7	0,25	1576	74,36
Гексан	455	0,65							455	21,46
<u>С3 и С4</u>	225	0,32	2	0,01	230	0,72				
Всего:	69800	100	23050	100	31900	100	2920	100	2120	100
	69800		23050		31900				2120	

Таблица 2

Потоковые данные технологических потоков, включенных в интеграцию для существующего в настоящее время режима работы ЦГФУ

№	Название потока	Тип	T_s , °C	T_t , °C	G , т/ч	C , кДж/кг·K	r , кДж/кг	CP , кВт/K	ΔH , кВт
1	Кубовый остаток K1	гор	111	104	59,99	3,635		60,57	424
2	Конденсация паров K1	гор	54	54	92,15		274,5		7026
3	Охлаждение ЭПФ	гор	54	38	9,81	2,358		6,43	103
		гор	38	38	9,81		316,5		862
		гор	38	19	9,81	2,916		7,95	151
4	Конденсация паров K2	гор	60	60	153,20		308,8		13140
5	Бутановая фракция	гор	69	42	31,50	2,682		23,46	634
6	Конденсация паров K3	гор	48	48	216,90		301,5		18165
7	Изобутановая фракция	гор	48	38	23,05	2,609		16,70	167
8	Пентановая фракция	гор	82	19	2,12	2,407		1,42	89
9	Конденсация паров K4	гор	63	63	27,87		314,3		2433
10	Конденсат в T-28	гор	105	59	38,45	4,190		44,75	1346
11	Исходная ШФЛУ	хол	20	55	69,80	2,547		49,37	1728
12	Подогрев K1	хол	111	111	175,30		218,5		10640
13	Подогрев K2	хол	109	109	143,10		278,2		11057
14	Подогрев K3	хол	69	69	207,60		314,4		18130
15	Подогрев K4	хол	82	82	25,02		328,8		2285

Для снижения энергопотребления в химико-технологической системе (ХТС) необходимо уменьшение минимальной разности температур $DT_{\min}$ между теплоносителями в теплообменных аппаратах. Это достигается путем сближения составных кривых вдоль энтальпийной оси. Значение $DT_{\min}$ которое может быть достигнуто в теплообменной сети ХТС определяется как спецификацией теплообменного оборудования, так и теплофизическими

свойствами теплоносителей, которые в свою очередь, конечно, влияют на выбор спецификации теплообменного оборудования.

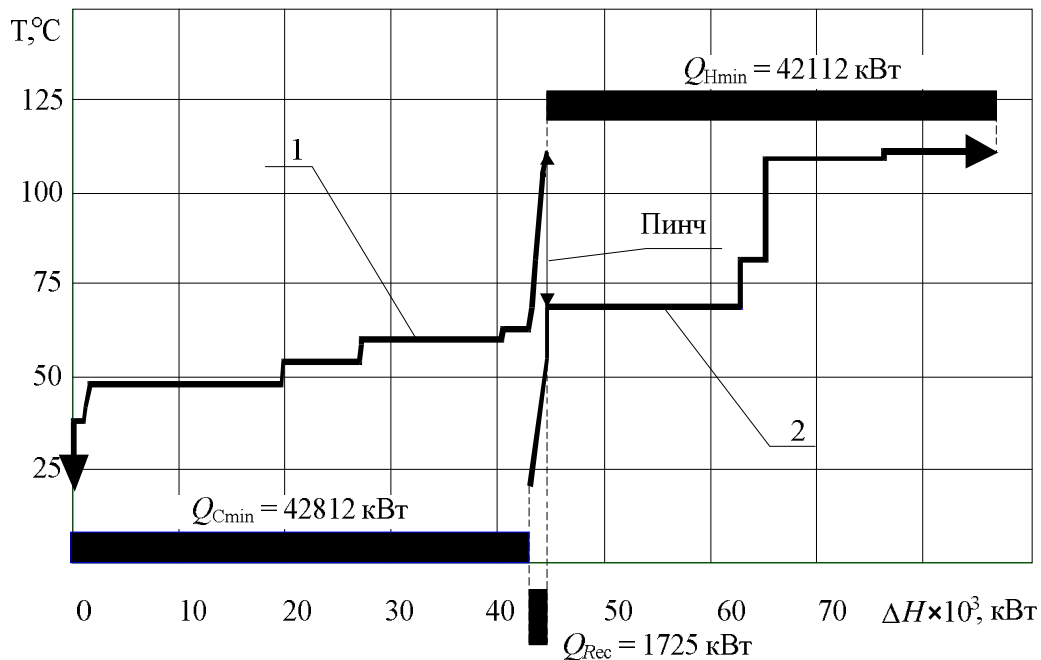


Рис. 2. Составные кривые процесса разделения широкой фракции легких углеводородов на установке ЦГФУ.

1 – составная кривая горячих потоков; 2 – составная кривая холодных потоков;
 Q_{Hmin} , Q_{Cmin} , Q_{Rec} – потребляемая мощность горячих утилит, холодных утилит и мощность рекуперации.

Теплоносителями, участвующими в теплообмене на ЦГФУ являются фракции легких углеводородов, которые при температурах разделения ведут себя как маловязкие жидкости. Поэтому для организации дополнительного теплообмена можно применить высокоэффективные пластинчатые теплообменные аппараты. В пластинчатых теплообменниках для легких углеводородов может быть достигнута минимальная разность температур $DT_{min} = 2^\circ\text{C}$.

Поэтому построим составные кривые для $DT_{min} = 2^\circ\text{C}$ (рис. 4).

Мы видим, что пинч локализуется на температуре для горячих потоков, равной 71°C , и соответственно для холодных потоков – 69°C . Составные кривые показывают, что при достижении $DT_{min} = 2^\circ\text{C}$ исчезают холодные утилиты, горячие утилиты при этом приобретают значение равное $Q_{Hmin} = 40,151 \text{ МВт}$, что на 4,7 % меньше, чем процесс получает от утилитной системы в настоящее время. Холодные утилиты уменьшаются на 4,2 % с $Q_{Cmin} = 42,812 \text{ МВт}$ до $Q_{Cmin} = 41,026 \text{ МВт}$.

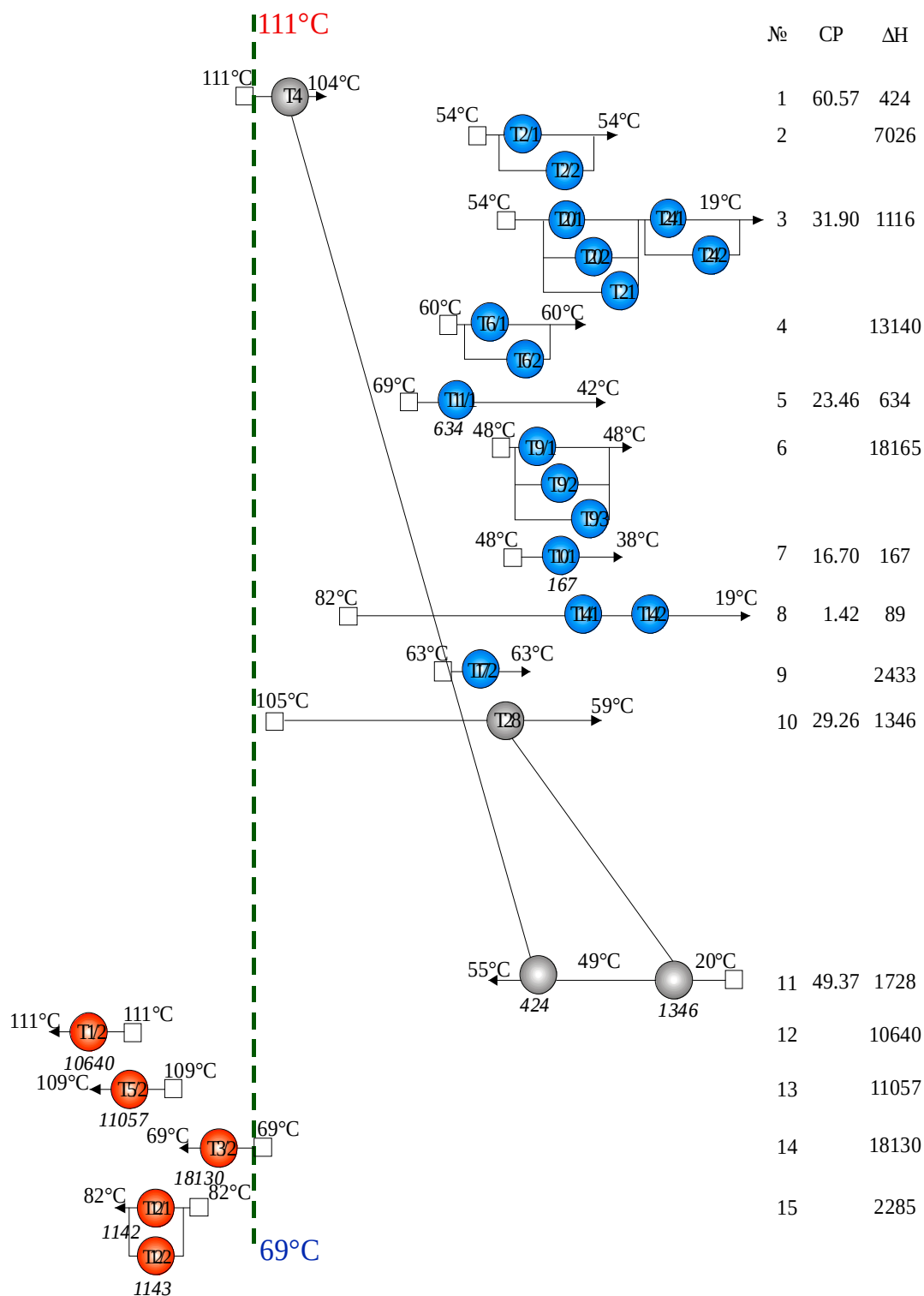


Рис. 3. Существующая в настоящее время система теплообмена на ЦГФУ.

Т – теплообменные аппараты; штриховая линия – локализация пинч-температур;
 CP – потоковые теплоемкости, кВт/К; ΔH – изменение потокового теплосодержания, кВт. Внизу под размещениями теплообменных аппаратов показаны их тепловые нагрузки в кВт

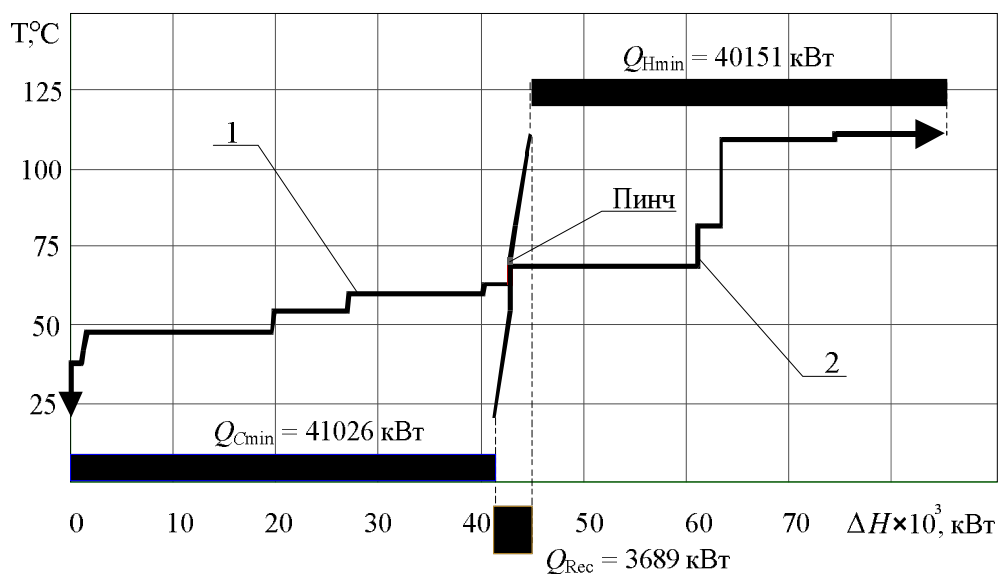


Рис. 4. Составные кривые процесса разделения широкой фракции легких углеводородов на ЦГФУ, построенные для $\Delta T_{\min} = 2^\circ\text{C}$.

1 – составная кривая горячих потоков; 2 – составная кривая холодных потоков;

$Q_{H\min}$, $Q_{C\min}$, Q_{Rec} – потребляемая мощность горячих утилит, холодных утилит и мощность рекуперации.

Мощность рекуперации тепловой энергии в интегрированной системе с $DT_{\min} = 2^\circ\text{C}$ достигнет значения $Q_{\text{Rec}} = \sim 3,7$ МВт, т.е. увеличится более чем в два раза по сравнению с существующей в настоящее время. Таким образом, с помощью углубления теплоэнергетической интеграции процесс разделения на ЦГФУ можно уменьшить энергопотребление на 1,96 МВт.

Закключение.

В результате обследования процесса разделения ШФЛУ на ЦГФУ были выявлены недостатки существующей теплообменной системы, которые приводят к увеличению энергопотребления. Достигнута минимальная разность температур между холодной и горячей составными кривыми, что позволяет уменьшить энергопотребление на установке более, чем в 2 раза, по сравнению с существующей.

Список литературы: 1. Степанов А.В. Рациональное использование сырьевых и энергетических ресурсов при переработке углеводородов / А.В. Степанов, Н.И. Сульжик, В.С. Горюнов. – К.: Техника. 1989. – 170 с. 2. Клемеш Й. Применение метода пинч-анализа для проектирования энергосберегающих установок нефтепереработки / [Й. Клемеш, Ю.Т. Костенко, Л.Л. Товашнянский и др.] // ТОХТ. – 1999. – Т. 33, № 4. – С. 420 – 431. 3. Tovazshnyanski L.L. Energy Integration of the Early Crude Oil Unit with Take Into Account Different regime / [L.L. Tovazshnyanski, P.A. Kapustenko,

L.M. Ulyev et al.] // Chemical Engineering Transaction. – 2005. – Vol. 7. – P. 103 – 108. 4. Азми А.С. Оптимизация теплообменной системы установки ректификации сырой нефти / А.С. Азми, Й. Клемеш, С. Нгатирун // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2003. – № 3. – 97 с. 5. Promvitak P. Grassroots Design of Heat Exchanger Networks of Crude Distillation Unit / [P. Promvitak, K. Siemanond, S. Bunluesriruang et al.] // Chemical Engineering Transactions. – 2009. – Vol. 18, Part 1. – P. 219 – 224. 6. Смит Р. Основы интеграции тепловых процессов / [Р. Смит, Й. Клемеш, Л.Л. Товажнянский и др.]. – Харьков: ХГПУ, 2000. – С. 457.

Поступила в редколлегию 16.10.09

УДК 614.84

А.А. ЧЕРНУХА, А.А. КИРЕЕВ, канд. хим. наук, УГЗУ, г. Харьков,
О.Б. СКОРОДУМОВА, докт. техн. наук, УИПА, г. Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ОГНЕЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ

Досліджено процеси фазоутворення у вогнезахисній композиції на основі силікату натрію та карбонату калію. Вивчено механізм процесу. Встановлено, що використання карбонату калію забезпечує контрольоване газовиділення при термообробці композиції, завдяки чому зберігається цілісність вогнезахисного покриття.

The phase formation processes in fire-proofing composites based on sodium silicate and potash have been studied. The behavior of the process was studied. It is established that potash use provides for the controlled gas-emission process during the thermal treatment of the composite and its integrity.

В последнее время активно ведутся разработки по созданию эффективных методов повышения пожаробезопасности производственных и жилых зданий. В этой связи особенно актуальны исследования, связанные с разработкой эффективных огнезащитных покрытий. Известны составы огнезащитных покрытий на основе жидкого стекла, использование которого обусловлено способностью к вспучиванию при температурах возгорания [1]. Недостатком таких покрытий является неконтролируемый размер и коалесценция пор, образующихся при вспучивании жидкого стекла.

Целью работы являлась разработка огнезащитного покрытия на основе жидкого стекла с контролируемой пористостью.

По сведениям [2], водные растворы силиката натрия имеют сильно ще-

лочную реакцию и могут подвергаться гидролизу. При $pH < 10,9$ они теряют свою устойчивость и могут частично выделять кремниевую кислоту. Этот факт обуславливает детальное изучение процессов поликонденсации кремниевой кислоты и их влияния на формирование огнезащитного покрытия.

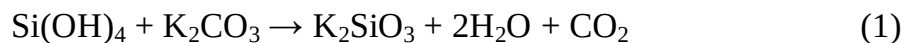
Смешение концентрированного раствора карбоната калия с раствором метасиликата натрия (жидким стеклом) приводит к достаточно быстрому гелеобразованию по всему объему исследуемой смеси.

Известно [3, 4], что при использовании высококонцентрированных растворов полимеров, переведенных в студнеобразное состояние, при старении не наблюдается отделения синергетической жидкости.

Это объясняется тем, что она может бесконечно долгое время сохраняться в геле в виде микро- и субмикронных участков, так как для выделения этой жидкости во внешнюю среду необходимо образование открытой капиллярной пористости. О субмикроскопическом отделении жидкости можно судить по помутнению гелевой системы.

При исследовании полученного геля под микроскопом в отраженном свете наблюдается плотная бесцветно-мутная гелевая матрица с равномерно расположенными включениями мелких, белого цвета кристаллов призматической формы. Учитывая, что при частичном гидролизе силиката натрия выделяется кремниевая кислота, а также принимая во внимание приведенные сведения о процессах ее поликонденсации, рассмотрим процессы, происходящие в исследуемом геле на основе силиката натрия и карбоната калия.

При смешении раствора жидкого стекла с раствором карбоната калия с последним вступает в химическую реакцию кремниевая кислота, являющаяся полупродуктом частичного гидролиза силиката натрия, с образованием калиевого силиката:



Эта реакция протекает до полного израсходования карбоната калия.

Второй продукт реакции, угольная кислота $[\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2]$, может реагировать с силикатом натрия, также имеющимся в растворе, с образованием различных карбонатов:



Присутствие в смеси карбонатов натрия компенсирует заряд на частицах кремниевой кислоты и вызывает ее поликонденсацию с последующей коагуляцией смеси и гелеобразованием [5 – 7].

Выдвинутые предположения подтверждаются рентгенографически: на дифрактограмме исследуемой смеси присутствуют четкие дифракционные максимумы слабой интенсивности водного карбоната натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и троны – двойной соли карбоната и двуводного гидрокарбоната натрия (рис. 1).

Дифракционные максимумы, соответствующие водному карбонату натрия, характеризуются меньшей интенсивностью и большей степенью диффузности, что позволяет предположить несовершенную кристаллическую структуру этой соли и ее меньшее содержание по сравнению с тронной [8].

Присутствие гало на дифрактограмме указывает на содержание рентгеноаморфной составляющей в исследуемой смеси.

Принимая во внимание наличие гало и приведенные выше реакции, можно предположить, что рентгеноаморфная составляющая полученного геля содержит силикат калия в полуаморфном состоянии, а также различные полупродукты процесса поликонденсации метакремниевой кислоты.

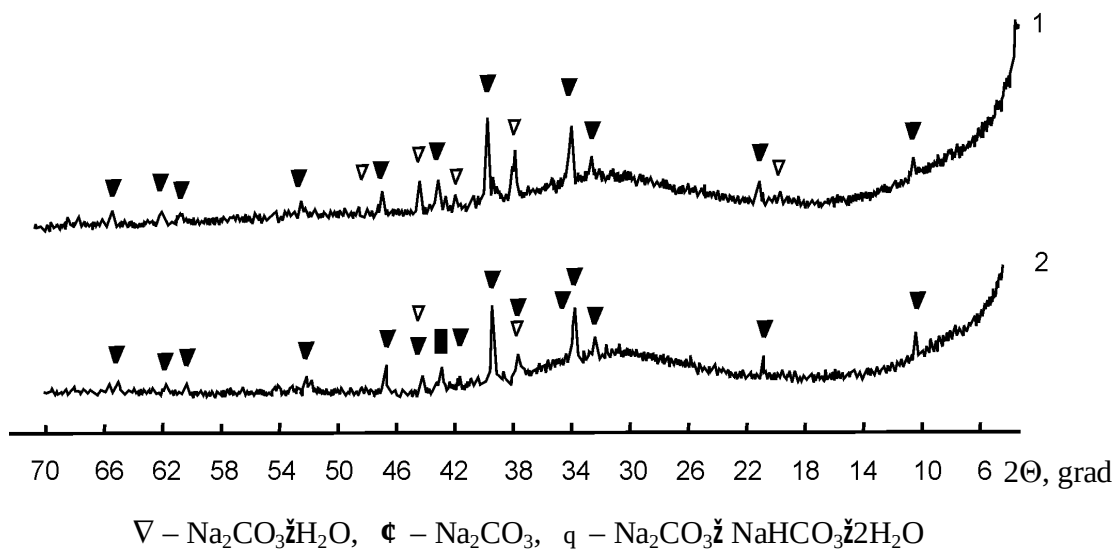


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ смеси карбоната калия и силиката натрия:
1 – нетермообработанной, 2 – термообработанной при 500 °С

На рис. 2 представлены кривые нагрева смеси солей натрия и калия. На кривой ДТА присутствует глубокий эндотермический эффект при 150 °С, сопровождающийся значительной (до 45 %) потерей массы (табл.). Согласно сведениям [1] и результатам рентгенофазового анализа можно предположить,

что этот эффект соответствует удалению кристаллогидратной воды из карбоната натрия, а также сопровождается разложением троны.

Слабо выраженный эндотермический эффект при 420 °С сопровождается дополнительными потерями массы до 3 % и соответствует остаточному терморазложению троны до безводного карбоната натрия.

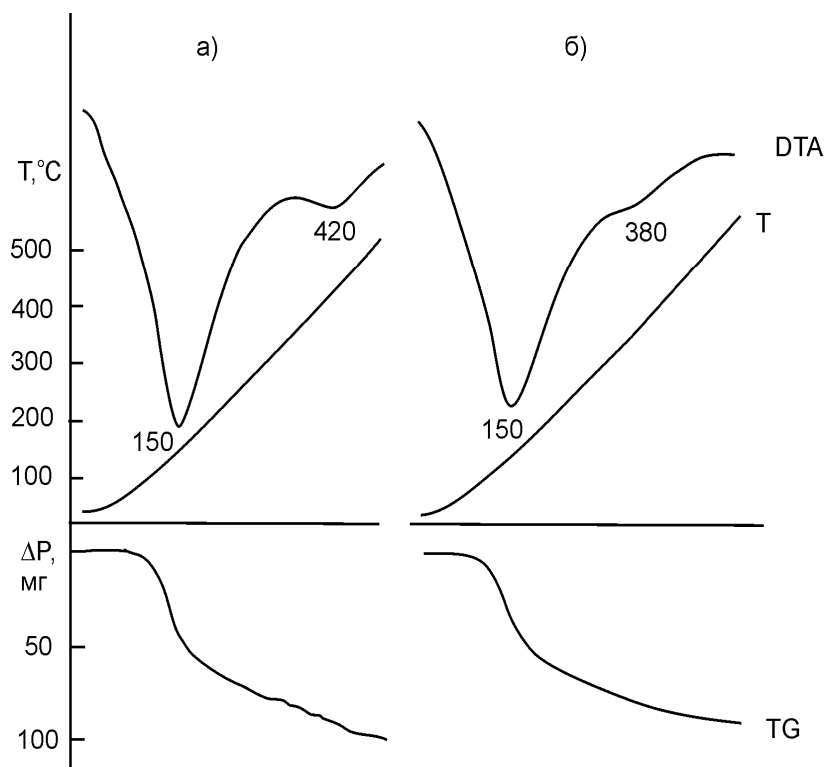


Рис. 2. Дифференциально-термический анализ
а) смеси карбоната калия и силиката натрия и б) огнезащитной смеси

Таблица

Потери массы в смеси солей натрия и калия при термообработке

Температура, °С	Потери массы		Прирост потерь, %
	мг	%	
100	5,1	5,05	0
150	45,9	45,4	40,4
200	61,2	60,6	15,2
250	71,4	70,7	10,1
300	78,2	77,4	6,4
350	86,7	85,8	8,4
400	88,4	87,5	1,7
450	95,2	94,3	6,8
500	100	100	5,4

Результаты ДТА согласуются с выводами рентгенофазового анализа: при термообработке смеси до 500 °С происходит отщепление молекулы воды в водном карбонате натрия, что сопровождается на дифрактограмме появлением набора дифракционных максимумов, соответствующих безводному карбонату натрия и исчезновению характеристических максимумов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Интенсивность основных дифракционных максимумов трона несколько снижается, что можно предположительно отнести к частичной потере солью кристаллогидратной воды.

Интенсивность гало не изменяется (рис. 3).

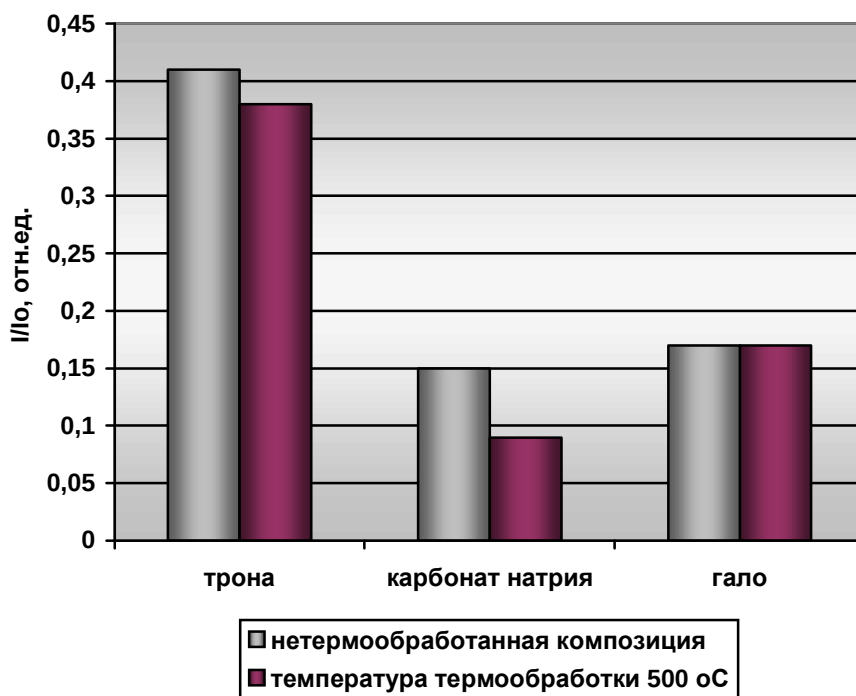


Рис. 3. Изменение интенсивности характеристических дифракционных максимумов в зависимости от температуры термообработки огнезащитного покрытия.

Дифракционные максимумы d , Å: трона – 2,647,
водный карбонат натрия – 2,37, гало – 3,40

Введение в состав гелеобразной смеси асбеста и вспученного вермикулита не изменяет механизм фазообразования в нетермообработанном покрытии, о чем свидетельствует форма ДТА-кривой покрытия, приведенная на рис. 2.

Исследование огнезащитного покрытия под микроскопом показало присутствие стекловидного вещества, состоящего из мелких остеклованных

частиц размером 3 – 5 мкм, объединенных в пористые агрегаты размером до 40 – 50 мкм (рис. 4).

Диаметр пор в агрегатах составляет 5 – 10 мкм.

Поры между агрегатами имеют размер 60 – 80 мкм.

Реже встречаются отдельные крупные поры размером 150 – 300 мкм.

По-видимому, образование самых мелких пор связано с выделением углекислого газа при реакции кремниевой кислоты с карбонатом калия.

Эта реакция протекает достаточно медленно из-за ограниченного количества выделившейся в процессе гидролиза силиката натрия кремнекислоты, поэтому ярко выраженной коалесценции пузырьков газа в гелевой смеси не наблюдается.

Средний размер пор образуется, по-видимому, при удалении из смеси физической воды, расположенной в пустотах между крупными глобулами геля.

Крупные поры образуются вследствие коалесценции пор среднего размера в процессе термообработки.

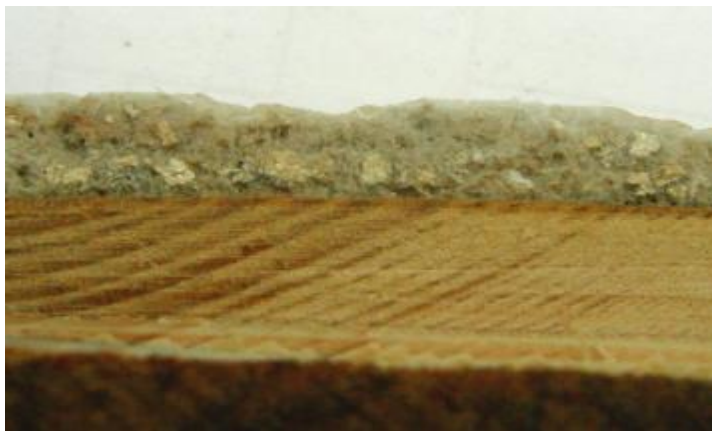


Рис. 4. Вид огнезащитного покрытия на срезе

Как видно из рисунка 4, вспучивание огнезащитного покрытия не приводит к его разрушению.

Остеклованные частицы геля образуют плотный соединительный слой с деревянной поверхностью без сколов.

Введение в состав геля вермикулита и асбеста не нарушает целостности покрытия.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Использование двухкомпонентного состава геля на основе жидкого стекла и карбоната калия обеспечивает, вследствие своих химических особенностей, последовательное протекание реакций образования карбонатов натрия.

2. Последовательное прохождение указанных реакций обеспечивает контролируемое газовыделение при термообработке смеси и тем самым обеспечивает целостность огнезащитного покрытия.

Список литературы: 1. Жартовський В.М. Профілактика горіння целюлозовмісних матеріалів. Теорія та практика / В.М. Жартовський, Ю.В. Цапко. – К.: Наукова думка, 2006. – 248 с. 2. Химическая энциклопедия. – М.: Большая российская энциклопедия. – 1992. – Т. 3. – 641с. 3. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров / С.П. Папков. – М.: Химия. – 1974. – 256 с. 4. Карнаухова Т.М. Исследование структурообразования в золях кремнезема методом спектра мутности / Т.М. Карнаухова, Н.К. Иванов, М.С. Захаров // Коллоидный журнал. – 1985. – № 6. – С. 1180 – 1183. 5. Айлер Р. Химия кремнезема. / Р. Айлер; [пер. с англ. Л.Т. Журавлев]. – М.: Мир, 1982. – 416 с. 6. Слиякова И.Б. Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение / И.Б. Слиякова, Т.И. Денисова. – К.: Наукова думка, 1988. – 192 с. 7. Неймарк И.Е. Силикагель: его получение, свойства и применение / И.Е. Неймарк, Р.Ю. Шейнфайн. – К.: Наукова думка, 1973. – 200 с. 8. Баталин Ю.В. Сульфат натрия и природная сода / Ю.В. Баталин, М.А. Урасин, И.Л. Шаманский. – М.: Химия. – 1969. – 232 с.

Поступила в редколлегию 27.10.09

УДК 614.16

С.Р. АРТЕМЬЕВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КРИЗИС ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ. ПРИЧИНЫ, ПОСЛЕДСТВИЯ. ПЕРЕДОВЫЕ ПУТИ РЕШЕНИЯ.

В статті розглянуто достатньо актуальну проблему нестачі питної води у світі. Проаналізовано причини виникнення вказаної проблеми та показано наслідки її невирішення. На прикладі передових технологій, застосованих в Англії, показано один з варіантів вирішення зазначеної проблеми, з урахуванням поточного вдосконалення системи міського водопостачання та водовідведення.

In the article the issue enough of the day of lack of drinking-water is considered in the world. Reasons of origin of the indicated problem are analysed and the consequences of its undecision are rotined. On the example of front-rank technologies, applied in England, one of variants of decision of the noted problem is rotined, taking into account current perfection of the city water system.

Постановка проблемы.

10 ноября 1980 года на Генеральной ассамблее ООН уверенно говорилось о «десятилетии международного обеспечения питьевой водой и канализацией». Провозгласили цель – к 1990 году обеспечить каждого жителя развивающихся стран беспрепятственным доступом к незагрязненной воде и канализации.

К концу десятилетия было затрачено около 134 миллиардов долларов на то, чтобы подвести чистую воду в дома более миллиарда человек и построить канализационные сооружения для еще более 750 миллионов, – что и говорить, достижения впечатляющие.

Но прирост населения в развивающихся странах, составивший более 800 миллионов человек, свел эти достижения на нет. К 1990 году оставалось более миллиарда человек, не имеющих доступа к незагрязненной воде, а также приемлемого водопровода и канализации.

После 1990 года, как сообщает ВОЗ, для улучшения условий жизни людей, не имеющих водопровода и канализации, – «сделано было мало». Сандра Постел, которая тогда была вице-президентом института «Уорлдуотч», написала: «То, что 1,2 миллиарда человек пьют воду, рискуя при этом заболеть или умереть, остается колоссальным нравственным упущением. И дело не столько в нехватке воды или техники, сколько в недостатке социальной и политической решимости удовлетворять основные потребности бедных.

По различным оценкам, потребуется на 36 миллиардов долларов в год больше, а это примерно 4 % мировых военных затрат, чтобы обеспечить все человечество тем, что большинство из нас принимает как должное – чистой питьевой водой и канализацией, соответствующей санитарным нормам» [1].

Анализ публикаций.

Следует отметить, что рассматриваемая проблема отнюдь не нова. Практически любое издание учебной и художественной направленности затрагивает указанную проблему, показывает ухудшающуюся динамику ее неразрешения.

Следует отметить, что указанная литература [1 – 7] в основном констатирует уже существующие факты и анализирует данные статистики, при этом бесспорно рассматриваются варианты решения указанной проблемы, но практически нет фактов, передовых примеров удачного разрешения сложившейся ситуации с водой, не освещается то, что теоретически возможно и

описано, но по различным причинам практического воплощения не получило. И тем более совсем скупы материалы, освещающие примеры решения указанной проблемы для конкретного региона на примере ее решения в другом регионе (стране).

Постановка задачи.

В статье рассматривается достаточно актуальная проблема недостатка питьевой воды в мире. При этом анализируются причины возникновения указанной проблемы и указываются уже ныне существующие последствия ее неразрешения. На примере передовых технологий, примененных в Англии, показан один из вариантов решения указанной проблемы, с учетом усовершенствования при этом системы городского водоснабжения.

Изложение основного материала.

Практически любой американец начинает день с того, что принимает душ, чистит зубы, при этом, естественно, из крана течет вода. Еще до завтрака он расходует столько воды, сколько заполнило бы небольшую ванну. К концу дня общий ее расход составляет более 350 литров. Нужно просто повернуть кран, чтобы получить сколько угодно чистой воды. Вода всегда доступна, это как бы само собой разумеющееся в США.

У населения стран Африки дело обстоит совсем иначе. Африканцы встают задолго до рассвета, одеваются, уравнивают на голове ведро и идут несколько километров к реке. Там они моются, набирают воду в ведро и возвращаются домой. На все это каждый день уходит примерно четыре часа. Еще час уходит на отцеживание паразитов, а затем происходит разлив воды в три емкости – для питья, для домашних дел и для того, чтобы помыться вечером.

Так сложилось далеко не в одной Африке. По данным Всемирной организации здравоохранения, время, которое многие и многие женщины и дети различных регионов ежегодно затрачивают на то, чтобы принести воду издалека, причем часто взятую из загрязненного источника, в общей сложности составляет более десяти миллионов лет.

В современных условиях расход чистой воды на Земле составляет практически 40 % речных стоков и при сохранении существующих темпов загрязнения водных бассейнов и роста водопотребления населения уже в начале 21 века, то есть в нынешнее время, запасы чистых пресных вод могут оказаться исчерпанными [1, с. 131].

При этом, согласно [2, с. 94] в результате проведенного анализа водопользования за последние 60 лет подсчитано, что к 2100 г. человечество может исчерпать все запасы пресной воды.

Действительно, на земле предостаточно пресной воды, но вода распределена крайне неравномерно. В этом состоит первая из главных проблем. Согласно подсчетам ученых, в Азии 36 % мирового запаса речных и озерных вод, но в этой части планеты сосредоточено более 60 % мирового населения.

И наоборот, в реке Амазонке сосредоточено 15 % мирового запаса речной воды, а число людей, которые живут не так далеко от указанной реки и могут пользоваться водой, составляет всего 0,4 % мирового населения.

Неравномерно распределяется и дождевая вода. В некоторых регионах Земли дождей почти не выпадает, а другие регионы заливают дождями.

О том, насколько сильно антропогенная деятельность человека сказывается на количестве осадков, еще идут споры, точно это пока не установлено. Однако уже сейчас совершенно ясно, что воды недостает во многих и многих местах.

Столкнувшись с нехваткой воды, богатые страны обычно находят средства, чтобы выйти из положения – строят дамбы, применяют дорогостоящую технику для очистки и повторного использования воды или даже опресняют морскую воду. Бедные же страны не могут себе этого позволить. Зачастую приходится либо нормировать чистую воду, отчего может замедляться экономический прогресс и снижаться объем производства продуктов питания, либо использовать грязную воду, отчего распространяются болезни.

Неравномерное распределение водных ресурсов осложняется второй проблемой: с ростом населения растет и потребность в воде. В начале 21 века потребление воды возросло по меньшей мере вдвое по сравнению с концом прошлого столетия и, по некоторым оценкам, в следующие 20 лет оно может удвоиться снова.

Конечно, если население растет, то требуется не только больше питьевой воды, но и больше пищи. А на приготовление пищи, в свою очередь, уходит огромное количество воды. При этом сельское хозяйство вынуждено делить воду с промышленностью и с тем же населением. Но поскольку города и промышленные районы разрастаются, сельское хозяйство зачастую остается обделенным. «Где мы возьмем пищу? – спрашивает один исследователь. Как накормить десять миллиардов человек, если сейчас едва хватает на пять миллиардов, и при этом мы отбираем воду у сельскохозяйственников?».

Согласно [3, с. 159] потребление воды в мире за 20 век увеличилось по сравнению с 19 веком в 7 раз.

Рост населения в основном приходится на развивающиеся страны, где уже сейчас не хватает воды. К сожалению, эти страны меньше других способны как в финансовом, так и в техническом отношении справиться с этими проблемами.

С двумя проблемами: нехваткой воды и потребностями растущего населения связана третья – загрязнение. Ежегодно в реки всего мира сбрасывается до 450 миллиардов кубометров бытовых и промышленных отходов. В Мировой океан ежегодно поступает до 10 млн. т нефти и ее производных [3, с. 162]. Многие реки загрязнены по всей своей протяженности.

В развивающихся странах непереработанные отходы сбрасываются почти в каждую крупную реку. В России проверка воды в 200 крупных реках показала, что в восьми реках из десяти – опасный уровень содержания бактерий и вирусов. Хотя в высокоразвитых странах отходы не попадают непосредственно в реки и грунтовые воды, но зачастую эти воды отравлены ядохимикатами, которые содержатся и в сельскохозяйственных удобрениях. Чуть ли не каждая страна, у которой есть выход к морю, сбрасывает непереработанные отходы недалеко от морского берега, на мелководье, при этом сильно загрязняя пляжи.

Загрязнение воды – глобальная проблема. В брошюре «Вода – необходимый ресурс» говорится: «Из-за грязной воды треть человечества страдает от болезней и имеет слабое здоровье, другой трети угрожают химикаты, сброшенные в воду, действие которых может обнаружиться только в будущем».

Для здоровья человека неблагоприятные последствия при использовании загрязненной воды, а также при контакте с ней (стирка, рыбалка, купание) проявляются непосредственно при питье, либо в результате биологического накопления по длинным пищевым цепям типа: вода – планктон – рыба – человек или вода – почва – растения – животные – человек [4, с. 319].

Население Африки, упомянутое в начале статьи, говорит о смерти от «водного голода» в переносном смысле. Но от нехватки чистой пресной воды люди умирают и буквально. Им почти ничего не остается, как только брать воду из ручьев и рек, которые мало чем отличаются от сточных канав. Стоит ли удивляться, что, по данным ВОЗ, каждые восемь секунд от болезней, вызванных грязной водой, умирает один ребенок.

В развивающихся странах, согласно журналу «Уорлдуотч», 80 % всех болезней распространяются из-за потребления грязной воды. Болезнетворные микробы, находящиеся в воде, и глобальное ее загрязнение убивают около 25 миллионов человек в год.

Больше всего от смертельных болезней, вызванных загрязненной водой, в том числе дизентерии, холеры и тифа умирают в тропиках. Но заболевания, передающиеся с водой, встречаются вовсе не только в развивающихся странах. В течение 1993 года в Соединенных Штатах, в городе Милуоки, штат Висконсин, 400 000 человек заболели от водопроводной воды, в которой были обнаружены микробы, устойчивые к хлору. В том же году опасные микробы оказались в водопроводе других городов США – Вашингтоне, Нью-Йорке и тогда воду из-под крана стали кипятить.

Согласно [5, с. 87] наиболее распространенными последствиями загрязнения воды для человека являются различные виды инфекционных заболеваний. Возможно, именно превышение в воде ГДК одновременно нескольких токсических элементов привело к алопеции в Черновцах осенью 1988 года [6, с. 171]. Данный вопрос остается открытым и 20 лет спустя.

Самый больной вопрос – как поделить речную воду. По словам Питера Глайка, американского исследователя, 40 % мирового населения живет в бассейнах 250 рек, за воду которых борется больше, чем одна страна. Реки Брахмапутра, Инд, Меконг, Нигер, Нил, Тигр текут через многие страны, которые стараются выкачать из них как можно больше воды. А если говорить в целом, то порядка 35 % населения Земли из 80 стран просто не имеет прямого доступа к питьевой воде [7, с. 102].

Что в основном предлагается для решения указанной проблемы? Литературные источники, в частности [7], анализирует следующие пути решения:

1. Постройка опреснительных заводов для удаления соли из морской воды. Обычно это делается так: морская вода закачивается в котлы с низким давлением и нагревается до кипения. Пар откачивается, а кристаллики соли остаются. Это достаточно дорогостоящий процесс и у многих развивающихся стран просто нет средств на опреснение морской воды.

2. Растапливание айсбергов. Ученые полагают, что массивные айсберги, содержащие чистую воду, можно пригонять из Антарктики мощными буксирами и растапливать, чтобы обеспечивать водой засушливые страны южного полушария. Но беда в том, что чуть ли не половина айсберга растает в пути.

3. Бурение скважин. Глубоко под землей пролегают водоносные пласты твердых пород. Из этих пластов можно выкачивать воду даже в самых сухих пустынях. Но выкачивание обходится тоже недешево, а уровень грунтовых вод при этом понижается. Еще один недостаток – в основном водоносные пласты пополняются водой медленно, а некоторые из них вообще не пополняются.

Развивая вопрос передовых технологий, хочется привести достаточно наглядный пример решения указанной проблемы, с учетом аспекта жилищно-коммунального хозяйства, которая успешно была решена в Лондоне.

Система водоснабжения Лондона – одна из самых современных в мире. Построена она была на два года раньше намеченного срока, в 1990 году, обошлась система примерно в 375 миллионов долларов. Опыт строительства продается другим странам. Проект достаточно дорогостоящий, но что же он дал?

Дело в том, что самый старый лондонский центральный водопровод был построен еще в 1838 году. Через сорок лет в бедных кварталах города за водой, как и прежде, ходили с ведрами к общественному стояку.

Во времена Виктории инженеры со знанием дела провели воду в частные дома – проложили железный трубопровод, трубы закладывали на разной глубине под дорогами. Но со временем машин становилось больше, грунт вибрировал сильнее, насосное давление поднималось, чтобы вода доходила в далекие дома иногда за целых 30 километров, трубы не выдерживали, лопались. На дорогах тогда творилось не пойми что – в результате улицы перекрывались для ремонта трубопровода. По подсчетам, из-за повреждений в трубах терялось около 25 % воды, которую брали из водохранилищ Англии.

Кроме того, потребление воды в Лондоне возросло за последние 150 лет с 330 миллионов до 2 миллиардов литров в день. Возросло, в том числе, и за счет стиральных и посудомоечных машин, мойки автомобилей и полива садов жарким летом. Усовершенствование столичного водоснабжения отлагательств не терпело. Но как эту проблему можно было решить?

О прокладке под теми же дорогами новых, добротных труб взамен обветшавших не могло быть и речи. Стоимость непомерная, неудобства для лондонцев невыносимые. Потому и задумали в 1988 году Темзенское водопроводное кольцо. С водой в Лондоне стало бы гораздо лучше.

Проект такой: под городом на средней глубине 40 метров прокладывается трубопровод, тоннель длиной 80 километров и шириной в 2,5 метра, про-

пускающий свыше миллиарда литров воды в день. Кольцо позволило направлять воду в какую угодно сторону, причем любую часть трубопровода всегда можно было отключить для профилактики. С водоочистительной станции вода шла вниз по тоннелю, а потом насосом закачивалась прямо в уже действующие трубы или резервуары.

Но зачем же тоннель, самый длинный в Британии, прокладывался так глубоко? Потому, что под Лондоном все вдоль и поперек изрыто двенадцатью железнодорожными сетями, а подземным коммуникациям счету нет, тоннель же должен был все это обходить.

Строительство планировалось поэтапное. Когда копали лондонскую глину, больших трудностей не ожидалось, однако, первичное строительство, в Тутинг-Беке, на юге от Темзы, пришлось остановить более, чем на год. Прокладчики вошли в слой песка с водой под сильным давлением, и проходческий комбайн в песке увяз. Чтобы выйти из положения, подрядчики решили заморозить грунт и прокачать через скважины соляной раствор температурой минус 28 °С. Рядом вырыли еще одну шахту, чтобы продолбить ледяную глыбу, спасти замурованный комбайн и бурить дальше.

После этого происшествия инженеры поняли, что необходимо разработать новую систему бетонного укрепления тоннеля. Также выяснилось, что для зыбкого лондонского грунта такой комбайн не годится. На помощь пришла канадская проходческая машина равновесного давления. Купили три штуки, и скорость прохода возросла вдвое – до 1,5 километров в месяц.

Как обычно, при помощи теодолитов, установленных на крышах, с отвесов под шахты мест сняли замеры по линии прямой видимости и данные проверили на компьютере. Поначалу такой метод подходил, но как проверять точность прокладки под землей?

Тут выручила глобальная система местопределения – достижение современной технологии. Состоит система из приемника спутниковых сигналов, настроенного на орбитальный космический корабль. Аппаратура может сопоставлять сигналы нескольких спутников. После согласования данных на компьютере расположение 21 шахты и 580 скважин было с точностью нанесено на маршрут на карту Государственного картографического управления. При таких сведениях прокладка шла с предельной точностью.

Обеспечить водой шесть миллионов человек – задача не из легких. Расход меняется не только от сезона к сезону, но и изо дня в день. Поэтому необходимо круглые сутки следить за тем, чтобы поддерживалось правильное

давление и качество воды. Как обеспечить этот важнейший контроль? С помощью системы компьютерного управления стоимостью в 5 миллионов долларов.

В каждом колодце насос управляется отдельным компьютером, стоимость минимальная, благодаря дешевому в Англии электричеству. Главные компьютеры в Хэмптоне, на западе Лондона, управляют всей сетью. По трубопроводу пролегает волоконно-оптический кабель, он посылает данные в компьютеры, а они передают информацию по замкнутой телесети.

Качество воды проверяется ежедневно, еженедельно и ежемесячно. «Контроль качества включает 60 обязательных проверок на 120 веществ. Вода проверяется на содержание, например, нитратов, микроэлементов, пестицидов и других химических составов»,— поясняется в газете «Таймс». Измерения теперь производятся автоматически и передаются в главное компьютерное управление для расшифровки и принятия мер, если необходимо. Дегустаторы также периодически проверяют качество воды.

Сейчас чудо современной инженерии обеспечивает жителей Лондона (площадь — более 1 500 квадратных километров) 583 миллионами литров питьевой воды в день. Работая на полную мощность, чудо будет отвечать нынешним потребностям примерно наполовину, разгружая другие источники водоснабжения.

Но и этого мало. Планируется продлить водопроводное кольцо еще на 60 километров к 2015 году.

Выводы.

Оценивая экологическую значимость системы водного хозяйства, следует отметить, что существующие в городах системы канализации являются приемником огромного количества разного рода загрязнений и какой современной ни была бы система очистки сточных вод все равно остаются осадки, потребляется дополнительная энергия на очистку воды и вывод ее в накопители.

Техногенный цикл антропогенного кругооборота для систем водного хозяйства может быть сведен до минимума только при рациональном, экологически обоснованном природопользовании, что, в свою очередь требует решения многих задач, основной из которых есть «обеспечение потребителя водой в достаточном объеме и соответствующего качества» [5, с. 281]. А для этого необходимо четкое финансирование соответствующих природоохран-

них программ и внедрения опыта передовых технологий по указанной проблеме.

Список литературы: 1. Зубилин И.Г. Научные основы охраны природы и рациональное природопользование / И.Г. Зубилин, Ю.В. Холин, В.К. Юшко. – Х.: Фолио, 1999. – 170 с. 2. Хван Т.А. Промышленная экология / Т.А. Хван. – Ростов на Дону: Феникс, 2003. – 320 с. 3. Гарин В.М. Экология для технических вузов / В.М. Гарин, И.А. Кленова, В.И. Колесников. – Ростов на Дону: Феникс, 2003. – 384 с. 4. Коробкин В.И. Экология / В.И. Коробкин, Л.В. Передельский. – Ростов на Дону: Феникс, 2005. – 576 с. 5. Трушина Т.П. Экологические основы природопользования / Т.П. Трушина. – Ростов на Дону: Феникс, 2005. – 416 с. 6. Корсак К.В. Основы екології / К.В. Корсак, О.В. Плахотнік. – К.: МАУП, 2002, – 296 с. 7. Бойчук Ю.Д. Екологія і охорона навколишнього середовища / Ю.Д. Бойчук, Е.М. Солошенко, О.В. Бугай. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2002. – 284 с.

Поступила в редколлегию 19.10.09

УДК 661.846

С.В. ГАБЕЛКОВ, канд. физ.-мат. наук, **Р.В. ТАРАСОВ**,
Н.С. ПОЛТАВЦЕВ, ННЦ «Харьковский физико-технический институт»

ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ

Досліджено термічне розкладання гідроксиду магнію, отриманого як прямим, так і зворотним осадженням. В інтервалі температур 60 – 200 °С відбувається термічне розкладання частини бруситу й утворення аморфного гідроксиду $MgO \cdot (1-x)H_2O$. В інтервалі температур 300 – 400 °С поряд з термічним розкладанням бруситу до кристалічного оксиду магнію проходить розкладання аморфного гідроксиду $MgO \cdot (1-x)H_2O$ до аморфного оксиду. Нанорозмірні реакційно-активні порошки суміші аморфного й кристалічного оксидів магнію можуть бути використані для синтезу магній-алюмінієвої шпінелі, кордієриту й інших сполук при більш низьких температурах, ніж традиційні.

Thermal decomposition of magnesium hydroxide, which was produced by direct and inverse precipitation, was investigated. There is thermal decomposition of part of brucite and formation of amorphous hydroxide $MgO \cdot (1-x)H_2O$ in temperatures range of 60 – 200 °C. In temperatures range of 300 – 400 °C the thermal decomposition of brucite to crystal magnesite passes together with decomposition of amorphous hydroxide $MgO \cdot (1-x)H_2O$ to amorphous oxide. The nanosized reactionary-active powder of mix of amorphous and crystal magnesite can be used for synthesis of magnesium-aluminium spinel, cordierite and other compounds at temperatures lower, than traditional.

ВВЕДЕНИЕ. Керамика из оксида магния находит широкое практическое применение в различных отраслях промышленности в качестве конструкционных, огнеупорных, электротехнических, и др. материалов [1 – 7]. В странах активно эксплуатирующих атомную энергетику ведутся исследования по созданию матриц для трансмутации и геологического захоронения радионуклидов на основе различных радиационностойких минералоподобных фаз, в том числе MgO и двухфазной керамики MgO – ZrO₂ [8 – 12]. При этом оксид магния находит применение и как один из компонентов для синтеза магний-алюминиевой шпинели [8, 9], кордиерита [11] и других соединений. Наиболее эффективно синтез этих соединений осуществляется из наноразмерных порошков, обладающих повышенной реакционной активностью [8, 10]. Значительный интерес проявляется к так называемым «мягким» порошкам, получаемым «мокрыми» методами (осаждение из растворов, гидролиз, гидротермальный синтез, золь-гель и др.) с последующим термическим разложением осадков.

Метод осаждения труднорастворимых соединений обладает сочетанием достаточно высокого качества получаемых порошков с приемлемыми затратами при его осуществлении. Для реализации требуются технически несложное оборудование и исходные компоненты, производимые химической промышленностью. При этом из различных труднорастворимых соединений наиболее используемыми являются гидроксиды в связи с тем, что их термическое разложение не сопровождается образованием вредных и токсичных газообразных продуктов [1 – 8, 13]. Для получения высококачественных порошков оксида магния необходимо знать эволюцию фазового состава при термическом разложении его гидроксида.

Целью работы было исследование эволюции фазового состава при термическом разложении гидроксида магния, полученного методом как прямого, так и обратного осаждения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. При подготовке водного раствора использовали магний азотнокислый Mg(NO₃)₂·6H₂O. Осаждение проводили 25 % раствором гидроксида аммония NH₄OH. Использовали методы прямого и обратного осаждения. Осадки промывали дистиллированной водой. Их сушка продолжалась в течение 20 – 25 часов при температуре 30 – 40 °С. Термообработку осадков гидроксидов проводили при температурах 200, 300, 400, 500, 600 и 800 °С в течение 1 часа.

Термическое разложение гидроксидов магния исследовали методом термогравиметрического и дифференциального термического анализа на дериватографе Q-1500 D в интервале температур 20 – 1000 °С при скорости нагрева 12 °С/мин (масса навески 1 г). Фазовый состав осадков до и после термообработки определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-1,5 (Cu K α , Ni фильтр). Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по ширине основной рентгеновской линии на её полувысоте [14]. Площадью рентгеновской линии считали произведение интенсивности на её ширину на полувысоте.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА. Результаты термического анализа гидроксида магния, полученного прямым и осаждением, представлены на рис. 1.

На кривой ДТА обнаружено присутствие двух эндо- и одного экзотермических эффектов.

Средний и мощный эндотермические пики проявляются в интервалах температур 20 – 360 °С и 360 – 560 °С с минимумами при 130 °С и 430 °С соответственно.

Слабовыраженный экзотермический эффект отмечается в интервале температур 560 – 1000 °С с максимумом при 650 – 850 °С.

Кривая термогравиметрического анализа (ТГ, рис. 1) имеет четыре участка.

На первом в интервале температур 60 – 200 °С потеря массы составляет 7,5 %, на третьем (в интервале температур 360 – 480 °С) – 27,9 %.

На втором и на четвертом участках в интервалах температур 200 – 360 °С и 480 – 1000 °С, соответственно, потери массы не наблюдается.

Характер потери массы иллюстрируется экстремумами на кривой ДТГ при температурах 130 °С и 420 °С. Общая потеря массы составляет 35,4 %.

Результаты термического анализа гидроксида магния, полученного методом обратного осаждения, подобны вышеизложенным.

Кривая ДТА отличается только положением минимума (420 °С) мощного эндотермического эффекта, а кривая ДТГ – второго минимума (400 °С).

На кривой ТГ потери массы на втором и четвертом участках равны 5,7 % и 28,3 % соответственно. Общая потеря массы составляет 34 %.

На дифрактограмме гидроксида магния, полученного прямым осаждением и прошедшем сушку при 30 – 40 °С, представлены уширенные ($0,6^\circ$ – 1°)

рентгеновские линии брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (рис. 2). Линий других фаз не обнаружено.

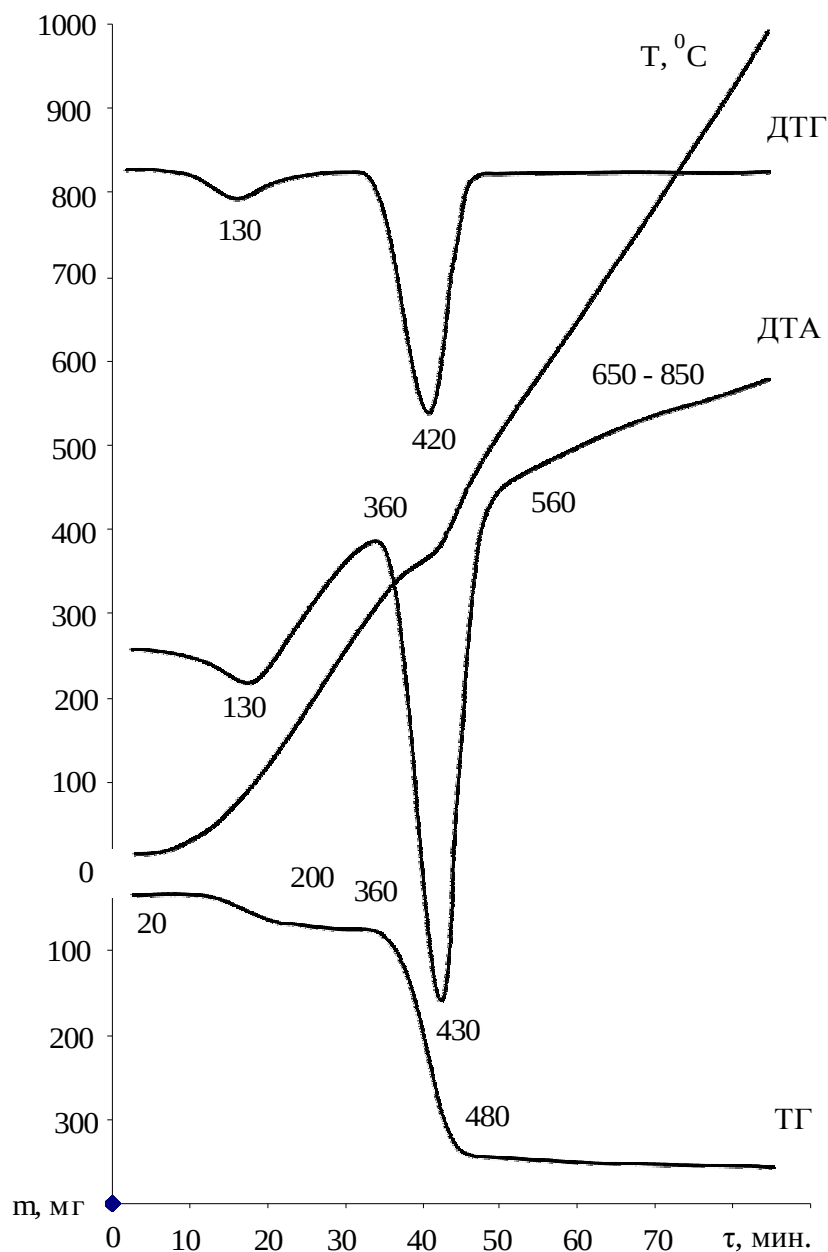
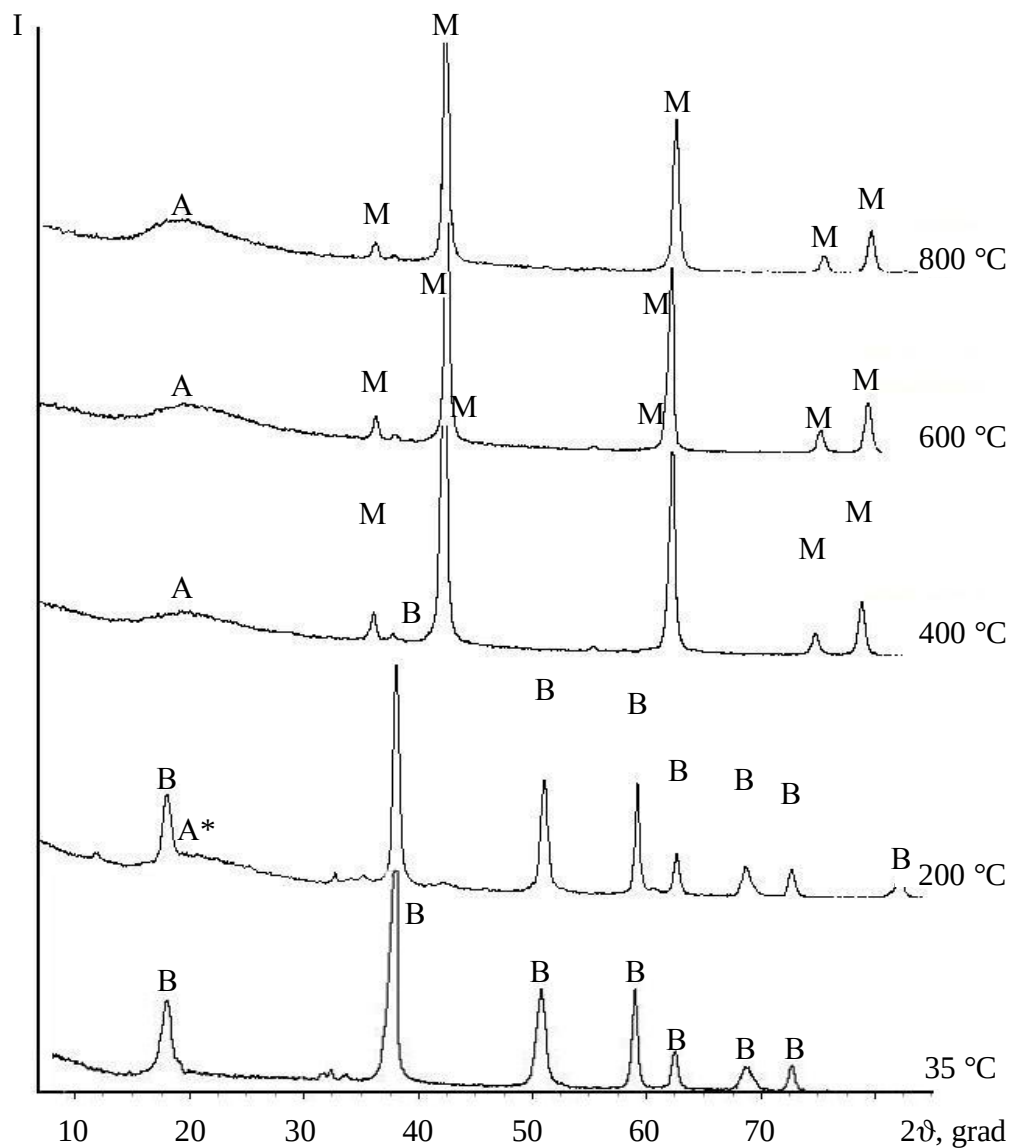


Рис. 1. Результаты термического анализа осадка гидроксида магния (прямое осаждение)

Средний размер ОКР брусита равен 25 нм (таблица).

Термообработка при 200 °С приводит к уменьшению интенсивности рентгеновских линий брусита и появлению в интервале углов 2θ 15° – 31° «галов» с максимумом при 20,5°. Хотя на дифрактограмме образца, термооб-

работанного при 400 °С, полностью отсутствуют линии брусита и появились линии оксида магния MgO, «гало» находится в том же интервале углов.



A – аморфный оксид магния, B – брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$, M – кубический оксид магния MgO ,
 * – аморфный гидроксид состава $\text{MgO} \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$, где $0,06 \leq x \leq 0,12$

Рис. 2. Участки дифрактограмм гидроксида магния, термообработанного при температурах 30 – 600 °С, прямое осаждение

Рентгеновские линии оксида магния также уширены, средний размер ОКР равен 28 нм.

В результате термообработки при 600 °С отмечается уменьшение ширины линий оксида магния. Размер ОКР увеличился до 33 нм.

Термообработка при 800 °С приводит к увеличению размеров ОКР до 38 нм.

Таблица

Площади основных рентгеновских линий (в т.ч. «гало») и размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) фаз термообработанного гидроксида магния

Осаждение	Т, °С	S, отн. ед.			D _{ОКР} , нм	
		Mg(OH) ₂	A	MgO	Mg(OH) ₂	MgO
Прямое	30 - 40	203	-	-	25	-
	200	141	140*	-	27	-
	400	-	123	286	-	28
	600	-	154	270	-	33
	800	-	189	255	-	38
Обратное	30 - 40	243	-	-	25	-
	300	218	210*	-	23	-
	400	-	162	233	-	7
	500	-	150	188	-	8,5
	600	-	154	173	-	10

Примечания:

A – аморфный MgO, * – аморфный гидроксид состава MgO·(1-x)H₂O, где 0,06 ≤ x ≤ 0,12.

Относительная погрешность площадей рентгеновских линий составляет 11 – 25 %, размеров ОКР – 10 – 15 %.

С увеличением температуры термообработки площади «гало», характеризующего аморфную фазу, и основной рентгеновской линии MgO на дифрактограммах остаются постоянными с учетом точности измерений.

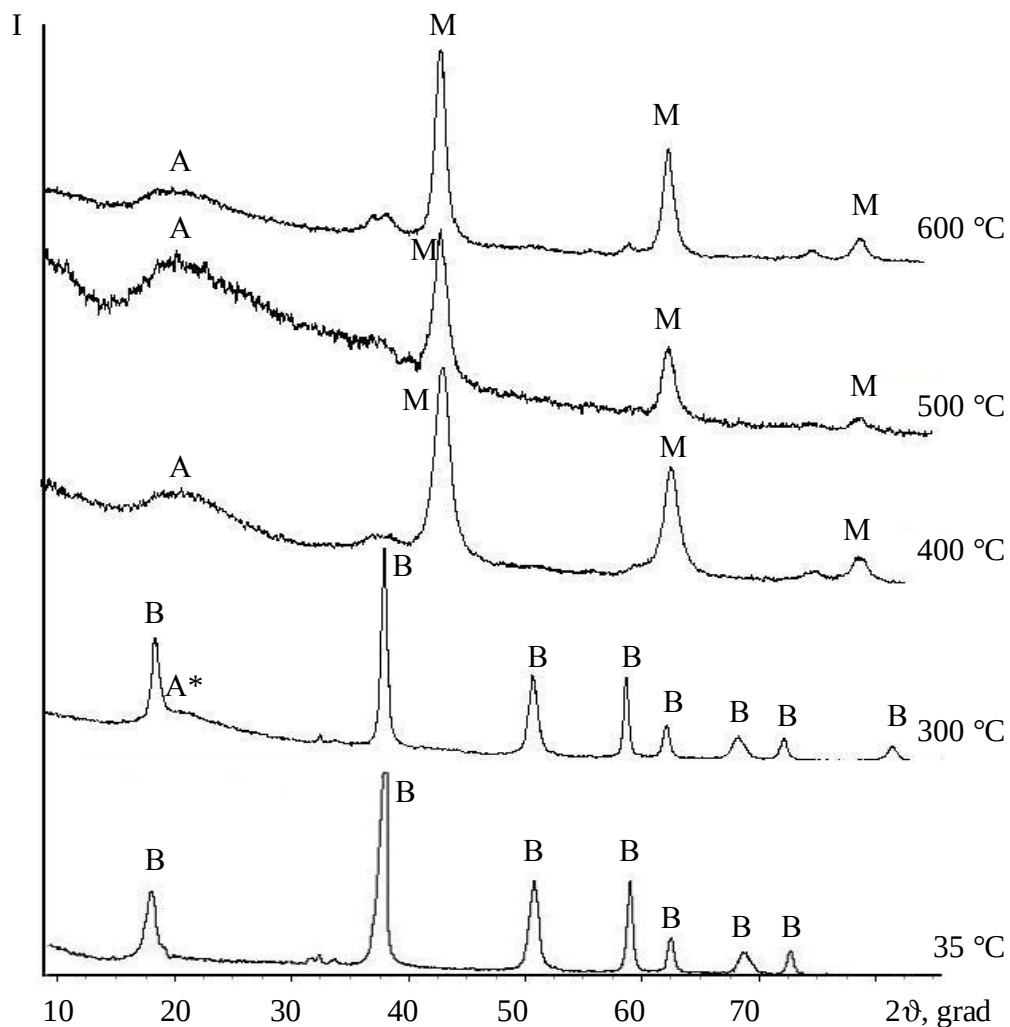
Дифрактограмма гидроксида магния, полученного обратным осаждением, практически идентична таковой для гидроксида, полученного прямым осаждением. Материал является бруситом (рис. 3).

Термообработка при 300 °С также приводит к уменьшению интенсивности рентгеновских линий брусита и появлению «гало» с такими же характеристиками как и при прямом осаждении.

На дифрактограмме образца, термообработанного при 400 °С, тоже имеются линии оксида магния MgO и «гало». Однако линии оксида магния имеют бóльшую ширину ($\beta = 1,2 - 1,5^\circ$). Средний размер ОКР равен 7 нм.

В результате термообработок при 500 °С и 600 °С ширина рентгеновских линий оксида магния уменьшилась до $1,2 - 1,3^\circ$ и до $1 - 1,15^\circ$, а средний размер ОКР повысился до 8,5 нм и до 10 нм соответственно. Площади основ-

ной рентгеновской линии MgO и «гало» также остаются постоянными с увеличением температуры термообработки.



A – аморфный оксид магния, B – брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$, M – кубический оксид магния MgO ,
 * – аморфный гидроксид состава $\text{MgO} \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$, где $0,06 \leq x \leq 0,12$

Рис. 3. Участки дифрактограмм гидроксида магния, термообработанного при температурах 30 – 600 °C, обратное осаждение

Расчеты показывают, что гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при термическом разложении до оксида MgO должен потерять 30,9 % массы.

Потери массы осадков, полученных прямым и обратным осаждением, равны 35,4 % и 34 % соответственно.

Эти значения больше расчетной потери массы.

Аналогичное поведение кривой ТГ наблюдается и в работе [6].

Ее авторы показали, что второй участок кривой ТГ обусловлен удалени-

ем адсорбционной влаги, а четвертый – термическим разложением брусита до кристаллического оксида магния, т.е. наблюдается традиционное поведение гидроксида магния при термическом разложении.

Наши результаты указывают на иную ситуацию, осложненную появлением аморфной фазы.

На четвертом участке массы продуктов разложения, полученных термической обработкой прямо и обратно осажденных гидроксидов, составили, соответственно:

$$100 \% - 35,4 \% = 64,6 \%$$

и

$$100 \% - 34 \% = 66 \%$$

Если бы на третьем участке проходило разложение брусита, то массы продуктов разложения на втором участке были бы, соответственно:

$$64,6 / (100 - 30,9) \cdot 100 \% = 93,5 \%$$

и

$$66 / (100 - 30,9) \cdot 100 \% = 95,5 \%$$

А они составляют:

$$100 \% - 7,5 \% = 92,5 \%$$

и

$$100 \% - 5,7 \% = 94,3 \%$$

т.е. на 0,9 % и 1,2 % меньше.

Следовательно, на втором участке прошло не только удаление адсорбционной влаги, но и разложение части брусита, которое и привело к образованию аморфной фазы. Потеря массы небольшая, а площадь «галло» на дифрактограммах (а значит и содержание фазы) соизмерима с площадью основной рентгеновской линии брусита (таблица). Тогда аморфную фазу можно условно охарактеризовать формулой $\text{MgO} \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$.

Оценки с учетом данных РФА показывают, что значения x находятся в пределах $0,06 \leq x \leq 0,12$.

Термообработанный при 400 °С осадок состоит из оксида магния и аморфной фазы. В интервале температур 360 – 560 °С отмечаются эндоэффект на кривой ДТА и потери массы на кривой ТГ. Эти факты указывают на то, что термообработка при 400 °С привела к разложению брусита до кристаллического оксида магния, а аморфной фазы $\text{MgO} \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ – до аморфного оксида. Если бы разложилась только одна из фаз, например брусит, то потери массы были бы существенно меньше.

Результаты термического анализа (рис. 1) и РФА (рис. 2, рис. 3, таблица) показывают, что термическое разложение гидроксидов магния, полученных как прямым, так и обратным осаждением, проходит с разложением и образованием тех же фаз (брусита, аморфного гидроксида, аморфного и кристаллического оксидов магния) в близких интервалах температур.

Отличие заключается в существенном различии размеров ОКР оксида магния при соответствующих температурах термообработки (таблица).

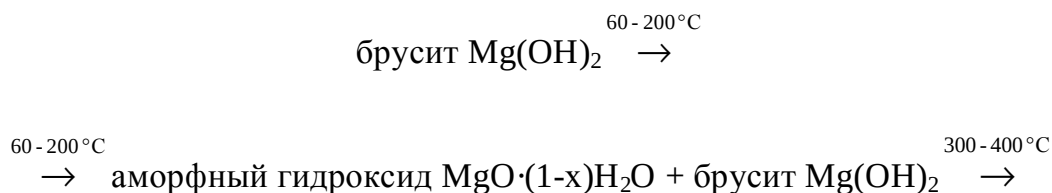
Таким образом, как прямым, так и обратным осаждением получен гидроксид магния, представленный бруситом со средним размером ОКР 23 – 27 нм. В результате термообработки при 200 °С начался процесс термического разложения части брусита с образованием аморфного гидроксида $\text{MgO} \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$. При температуре термообработки 300 °С эти процессы получили дальнейшее развитие.

Общеизвестно, что при термическом разложении брусита образуется оксид магния с кубической структурой.

Образовавшийся аморфный гидроксид $\text{MgO} \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ очевидно и является предшественником аморфного оксида магния, формирующегося при более высоких температурах.

Повышение температуры до 400 °С привело к завершению разложения брусита и аморфного гидроксида $\text{MgO} \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ до кристаллического и аморфного оксидов магния соответственно.

Обобщая вышеизложенные результаты, построим схему эволюции фазового состава гидроксида магния, полученного прямым и обратным осаждением, при термическом разложении:



300 - 400 °C

→ аморфный MgO + кристаллический MgO.

Однако, термическое разложение брусита, полученного обратным осаждением, приводит к получению оксида магния со средним размером ОКР (7 – 10 нм) в 4 раза меньшим, чем при разложении брусита, полученного прямым осаждением (28 – 38 нм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Из растворов нитрата, хлорида или сульфата магния осаждением аммиаком или гидроксидом натрия получают гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [1 – 6, 13].

При осаждении (рН раствора 8,6 – 10,9) формируется только гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ со структурой брусита.

С повышением температуры брусит разлагается до оксида магния.

Температура этого превращения зависит от чистоты образца и составляет 309 °C [2, 4], 312 °C [6], 325 °C [1, 3, 5] или 405 – 410 °C [13].

По нашим данным разложение начинается при 360 °C.

При этом в интервале температур от комнатной до температуры термического разложения существует только один гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ со структурой брусита [1 – 6].

Оксиды магния MgO и Mg_4O_3 с кубической структурой образуются в результате термического разложения гидроксида [5].

Наши результаты свидетельствуют о том, что в температурном интервале 200 – 360 °C совместно с бруситом сосуществует аморфный гидроксид магния с предполагаемой формулой $\text{MgO} \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$.

При температурах 400, 500 и 600 °C (выше температуры термического разложения) сосуществуют аморфный и кристаллический оксиды магния.

Известно, что методом осаждения получают порошки оксида магния с эллипсоидальной формой частиц размерами 50 нм [1], игольчатых – с диаметром 20 – 30 нм и длиной 300 – 400 нм [2], неправильной формы – 20 нм [3], 35 – 65 нм [4] и 20 – 30 нм [5, 6]. Полученный оксид магния имел кубическую структуру. Присутствие аморфного оксида магния не отмечалось.

При гомогенном осаждении и последующем термическом разложении на поверхности частиц порошка BaTiO_3 получили слой аморфного оксида магния толщиной 10 нм [7].

Его кристаллизация проходила в интервале температур 600 – 700 °C. Образование аморфного оксида магния было обусловлено малыми размерами

осажденных частиц.

Можно предположить, что у полученных нами осадков в интервале температур 100 – 200 °С поверхностные слои частиц брусита начали термически разлагаться с образованием частиц аморфного гидроксида $\text{MgO} \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$, который в последующем при температурах 300 – 400 °С разложился до аморфного оксида магния.

Возможно, последовательно образовавшиеся аморфный гидроксид $\text{MgO} \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ и аморфный оксид магния при термическом разложении брусита, полученного обратным осаждением, способствовали синтезу магний-алюминиевой шпинели при относительно низких температурах 300 – 500 °С [8]. Именно обратно осажденный гидроксид магния при термическом разложении позволил получить порошковую смесь аморфного и кристаллического оксида магния с наименьшим (7 – 10 нм) размером ОКР.

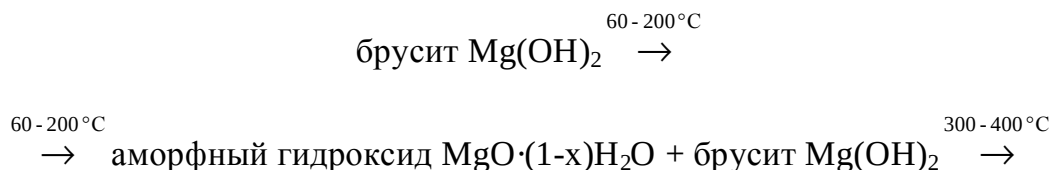
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Гидроксид магния, полученный из раствора азотно-кислого магния прямым и обратным осаждением, по данным РФА является бруситом $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Впервые установлено, что термообработка в интервале температур 60 – 200 °С приводит к термическому разложению части брусита (вероятно, поверхностных слоев частиц) и образованию аморфного гидроксида магния с предполагаемой формулой $\text{MgO} \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$.

В интервале температур 300 – 400 °С наряду с термическим разложением брусита до кристаллического оксида магния происходит разложение аморфного гидроксида $\text{MgO} \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ до аморфного оксида.

При термическом разложении происходит разрушение частиц гидроксида магния (25 – 27 нм), полученного обратным осаждением, до оксида со средним размером ОКР 7 – 10 нм.

Проведенный комплекс исследований позволил установить, что с повышением температуры термообработки гидроксида магния, полученного прямым и обратным осаждением, эволюция фазового состава проходит по следующей схеме:



300 - 400 °C

→ аморфный MgO + кристаллический MgO.

Порошки, представляющие собой смесь наноразмерных аморфного и кристаллического оксидов магния, могут быть использованы для синтеза различных соединений (магний-алюминиевой шпинели, кордиерита и т.д.) при более низких, чем традиционные температурах.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотруднику Национального технического университета «Харьковский политехнический институт» Руденко Л.В. за проведение термического анализа.

Список литературы: 1. Xiaotang Lv. In situ Synthesis of Nanolamellas of Hydrophobic Magnesium Hydroxide / [Xiaotang Lv., Hari-Bala, Minggang Li at al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2007. – V. 296. – P. 97 – 103. 2. Yun-Feng Yang. Effects of Stearic Acid on Synthesis of Magnesium Hydroxide via Direct Precipitation / [Yun-Feng Yang, Xiang-Feng Wu, Guo-Sheng Hu, Biao-Bing Wang] // J. Cryst. Growth. – 2008. – V. 310. – P. 3557 – 3560. 3. Yanyan Gao. Influence of Magnesium Source on Crystallization Behaviors of Magnesium Hydroxide / [Yanyan Gao, Haihua Wang, Yunlan Su at al.] // J. Cryst. Growth. – 2008. – V. 310. – P. 3771 – 3778. 4. Xiang-Feng Wu. Synthesis and Characterization of Superfine Magnesium Hydroxide with Monodispersity / [Xiang-Feng Wu, Guo-Sheng Hu, Biao-Bing Wang, Yun-Feng Yang] // J. Cryst. Growth. – 2008. – V. 310. – P. 457 – 461. 5. Mironyuk I.F. Magnesia Formed on Calcination of Mg(OH)₂ Prepared from Natural Bischofite / [I.F. Mironyuk, V.M. Gun'ko, M.O. Povazhnyak at al.] // Applied Surf. Sci. – 2006. – V. 252. – P. 4071 – 4082. 6. Федоров П.П. Получение наночастиц MgO / [П.П. Федоров, Е.А. Ткаченко, С.В. Кузнецов и др.] // Неорг. мат. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 574 – 576. 7. Jae Sung Park. Preparation of MgO-coated BaTiO₃ Particles through a Surface-induced Precipitation Method / Jae Sung Park, Young Ho Han // Ceram. Internat. – 2006. – V. 32. – P. 673 – 677. 8. Габелков С.В. Эволюция фаз при низкотемпературном синтезе магний-алюминиевой шпинели / [С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев и др.] // Неорг. мат. – 2007. – Т. 43, – № 4. – С. 462 – 470. 9. Nitani N., Kuramoto K., Nakano Y. at al. Fuel Performance Evaluation of Rock-like Oxide Fuels / [N. Nitani, K. Kuramoto, Y. Nakano at al.] // J. Nucl. Mat. – 2008. – V. 376. – P. 88 – 97. 10. Ледовская Е.Г. Синтез кордиерита – минералоподобного материала для изоляции РАО / [Е.Г. Ледовская, С.В. Габелков, Р.В. Тарасов и др.] // Сб. тезисов докладов XVIII Междунар. конф. по физике радиац. явлений и радиац. материаловедения, 8 – 13 сент. 2008 г., г. Алушта, Крым, Украина. – С. 349 – 350. 11. Haeck W. Assessment of Americium and Curium Transmutation in Magnesia Based Targets in Different Spectral Zones of an Experimental Accelerator Driven System / [W. Haeck, E. Malambu, V.P. Sobolev, H.A. Abderrahim] // J. Nucl. Mat. – 2006. – V. 352. – P. 285 – 290. 12. Medvedev P.G. Thermal Conductivity and Acid Dissolution Behavior of MgO-ZrO₂ Ceramics for Use in LWR Inert Matrix Fuel / P.G. Medvedev, M.J. Lambregts, M.K. Meyer // J. Nucl. Mat. – 2006. – V. 349. – P. 167 – 177. 13. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. Закономерности образования, состав, структура и свойства / В.П. Чалый. – К.: Наукова думка, 1972. – 160 с. 14. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / [Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н.Иванов, Л.Н. Рассторгуев]. – М.: Металлургия, 1982. – С. 632.

В.А. ЯКОВИШИН, аспирант;

А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, НТУ “ХПИ”

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ НИТРАТОВ МЕДИ И ХРОМА В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

В статті встановлені основні стадії розкладання суміші кристаллогідратів нітратів міді та хрому в інтервалі температур 0 – 1000 °С. Виявлено, що розкладання солей супроводжується утворенням проміжних продуктів – гідроксисолей міді та хрому та хромату міді. Кінцевим продуктом є хроміт міді.

In paper the basic stages of decomposition of crystalline hydrates copper and chrome nitrates mixture in the interval of temperatures 0 – 1000 °C are determined. It is discovered that decomposition of salts is accompanied formation of intermediate products – copper and chrome oxy compounds and copper chromate. The finished product is a copper chromite.

Основной проблемой транспорта и энергетики в настоящее время являются выбросы вредных веществ при сгорании топлива. Использование каталитического горения позволяет уменьшить количество вредных выбросов и при этом снизить расход топлива.

В процессах горения хорошо зарекомендовали себя катализаторы на основе оксидов переходных металлов (Cu, Cr, Co, Ni, Mn). Они проявляют высокую активность в процессах окисления, имеют большую термостабильность и механическую прочность. Нами предложена схема получения каталитического покрытия на поверхности поршня, включающая гальвано-плазменную обработку доньшка поршня, его пропитку в растворе нитратов соответствующих металлов, сушку и прокалку [1].

Для выбора параметров технологии нанесенного катализатора были проведены исследования процесса термического разложения кристаллогидратов нитратов меди и хрома на поверхности оксида алюминия.

Носитель получали обработкой поверхности металлического алюминия методом микродугового оксидирования в щелочном электролите при напряжении 800 – 1200 В и плотности тока 80 – 150 А/дм².

Рентгенофазовый анализ и проведенная количественная оценка соотношения оксидов алюминия показала, что основными её компонентами явля-

ются α - Al_2O_3 (50 %) и γ - Al_2O_3 (20 %) (рис. 1). Остальное – смесь оксидов алюминия (β - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , ϑ - Al_2O_3 и др.).

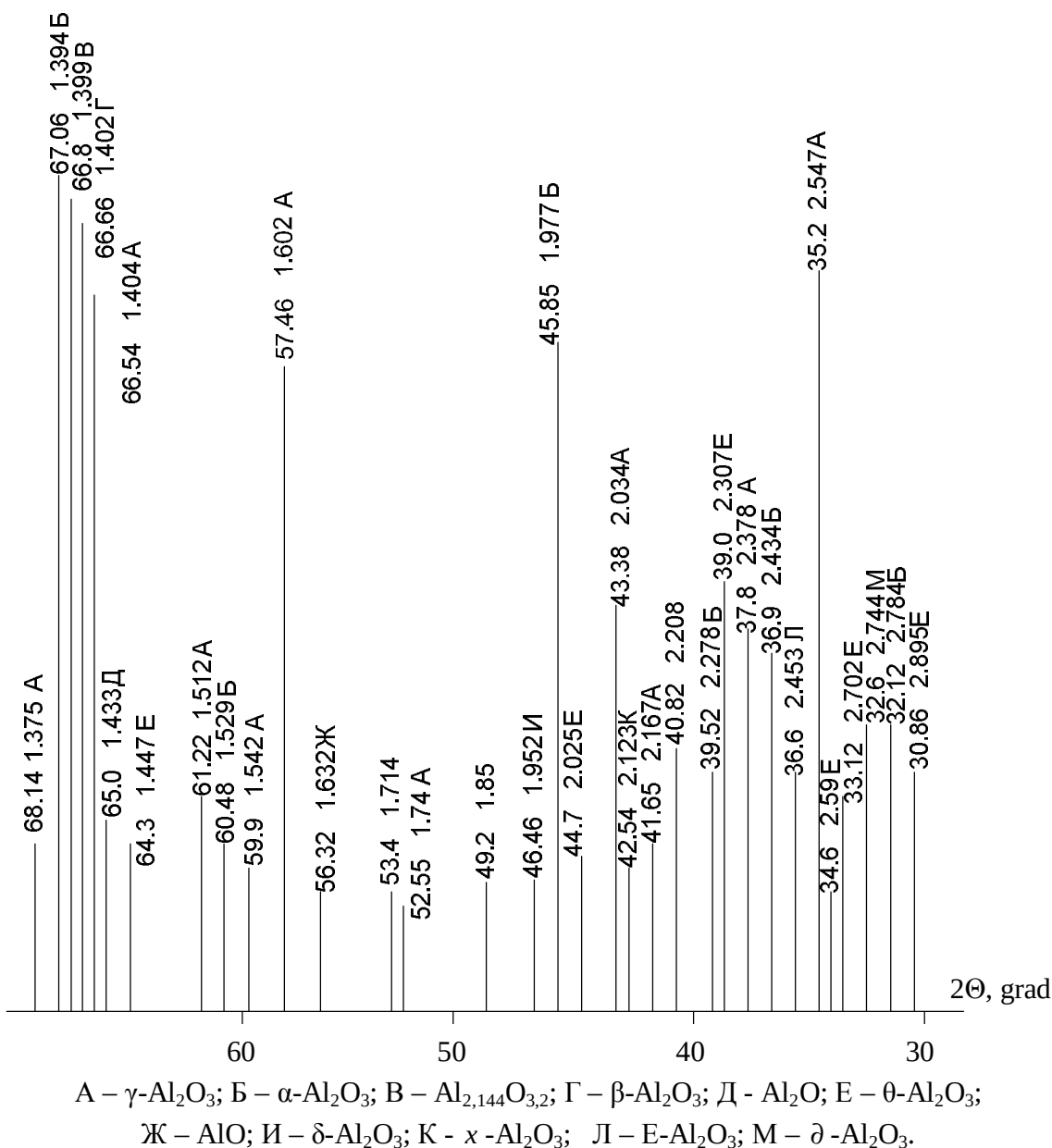
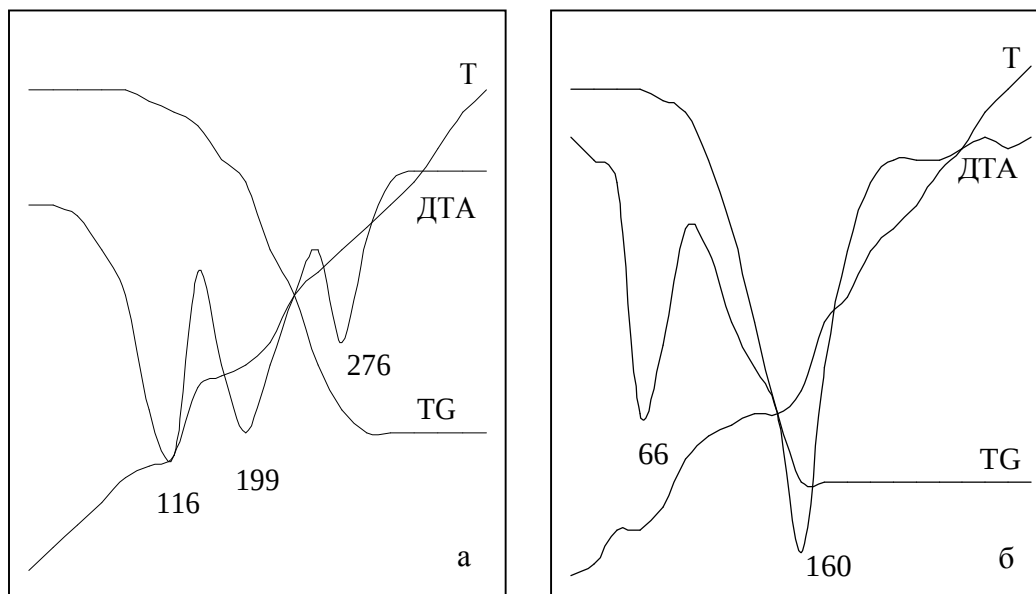


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа поверхности носителя

Полученный носитель пропитывали смесью водных растворов нитратных солей хрома и меди с последующей сушкой и прокаливанием. Для определения параметров технологии катализаторов были проведены термогравиметрические исследование смеси кристаллогидратов нитратных солей.

Термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик. Нагрев проводился до 1000 °С, со скоростью 10 град/мин.

На рисунке 2 приведены термограммы разложения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Эндотермический эффект разложения гидрата нитрата меди при 171 – 199 °С объясняется термическим гидролизом гидрата нитрата с образованием основной соли состава $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Конечными продуктами разложения (последний эндоэффект) основной соли меди являются CuO , NO_2 и H_2O .



а – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; б – $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Рис. 2. Термограммы разложения солей меди и хрома

При нагревании кристаллогидрата нитрата хрома процесс термолиза начинается при температуре 130 °С.

В интервале 130 – 160 °С происходит частичная потеря кристаллизационной воды и термический гидролиз соли.

Продукт гидролиза при 150 °С соответствует основности 21 % и примерный состав его можно выразить формулой: $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Выше 160 °С процесс термолиза сопровождается частичным окислением хрома (III) до хрома (VI). полученная твердая фаза при 310 °С отвечает химическому составу $\text{CrO}_{2,53}$, который представляет смесь би- и монохромата хрома.

При 350 °С происходит разложение хроматов хрома с образованием аморфной окиси хрома, переход которой в кристаллическое состояние со-

проводится экзотермическим эффектом при 390 °С.

Исследования совместного термического разложения смеси кристаллогидратов нитратов меди и хрома проводили в интервале температур от 0 до 1000 °С, соотношение солей меди и хрома в пересчёте на оксиды составляло 1 : 1 (рис. 3).

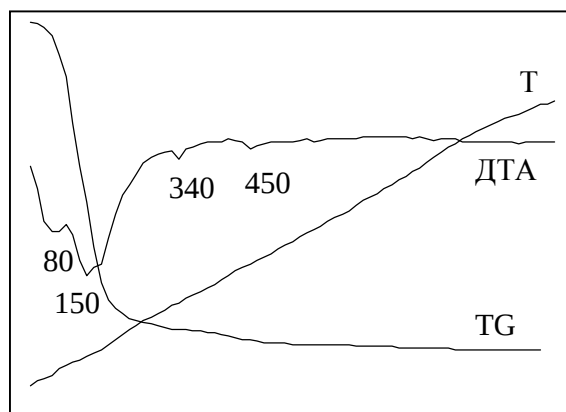


Рис. 3. Термограмма разложения смеси кристаллогидратов нитратов меди и хрома

Первый эндотермический эффект при 80 °С указывает на потерю кристаллизационной воды, масса образца при этом не изменяется. Эндозффект при 150 °С объясняется образованием гидросинитратов меди и хрома ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Сравнивая рисунки 2 и 3, можно увидеть, что сначала разложение смеси кристаллогидратов нитратов меди и хрома проходит так же, как и разложение этих солей отдельно.

Выше 130 °С соли меди и хрома вместе, или отдельно образуют гидросинитраты. Разложение оксихроматов меди и хрома проходит через стадию образования хромата CuCrO_4 . Этой стадии соответствует эндотермический эффект при 340 °С.

Данные рентгенофазового анализа (рис. 4) подтверждают этот вывод.

Процесс термического разложения смеси солей меди и хрома выше температуры 300 °С проходит по следующей схеме – полученный хромат меди разлагается до хромита меди.

Последний пик на термограмме указывает на эндозффект при переходе хромата меди в хромит ($\text{CuCrO}_4 \rightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4$).

Рентгенограмма состава полученного прокалкой при температурах выше 450 °С подтверждает этот переход (рис. 5.).

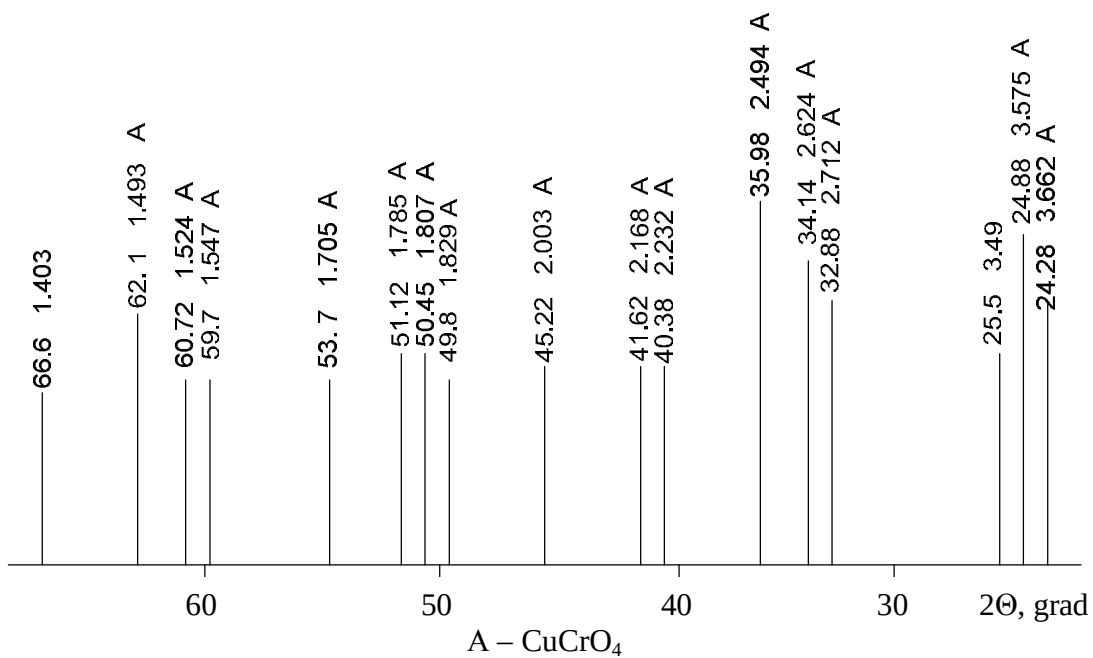


Рис. 4. Данные рентгенофазового анализа смеси солей при 340 °С

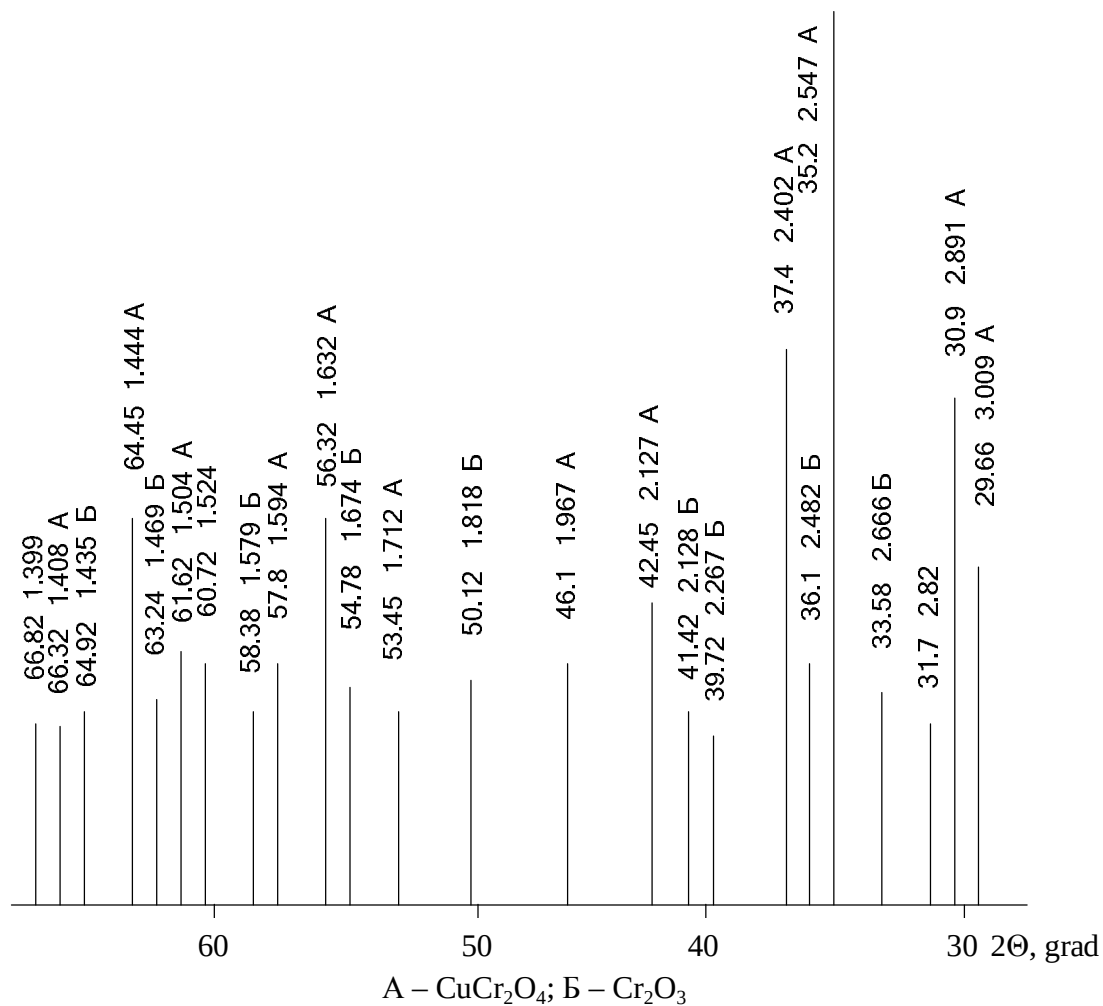


Рис. 5. Данные рентгенофазового анализа смеси солей выше 450 °С

Таким образом, на основе дериватографического и рентгенофазного анализов можно рекомендовать следующие параметры получения каталитического покрытия: сушку целесообразно проводить в интервале температур 80 – 120 °С (этому интервалу соответствует удаление кристаллизационной влаги); прокалку – в интервале 300 – 350 °С (образование CuCrO_4 проходящее через стадию образования смешанных оксисолей). Последняя стадия получения катализатора будет происходить внутри камеры сгорания двигателя при температурах выше 450 °С с образованием активной фазы CuCr_2O_4 .

Список литературы: 1. Яковичин В.А. Технологія каталізатора процесів глибокого окиснення вуглеводнів. / В.А. Яковичин, А.С. Савенков // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. – (Тематичний випуск „Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”). – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. – С. 74 – 75.

Поступила в редколлегию 16.10.09

УДК 621.377.7

Л.В. ЛЯШОК, канд. техн. наук, **Е.В. СЕМКИНА**, **Т.В. ОРЕХОВА**,
И.А. ТОКАРЕВА, НТУ «ХПИ»

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЕРРЕНАТ-ИОНА

В статті розглядається процес відновлення пер ренат-іону в розчинах сульфатної кислоти. Встановлено, що виділення ренію супроводжується значною кількістю водню. На швидкість осадження металу впливають такі фактори, як густина струму, концентрація перренат-іонів, температура та ін. Сульфат амонію, що вводиться до електроліту, являється донором водню, який приймає участь у катодній реакції. Додавання $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ приводить до підвищення виходу за струмом ренію.

The process of reduction to perrenat-ion in solutions of sulphuric acid is examined in the article. It is set that the selection of rhenium is accompanied by the far of hydrogen. On speed of besieging of metal render influencing such factors, as density of current, concentration of perrenat-ion, temperature. Sulfate to the ammonium, which is entered to the electrolyte, it is the donor of hydrogen which takes part in the cathode reaction. The addition $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ results in the increase of output after the current of rhenium.

С развитием электроники, атомной энергетики, технологии переработки нефти резко возрастает потребность в тугоплавких и рассеянных металлах, таких, как рений. Гальванические покрытия рением и его сплавами наносят с целью повышения коррозионной стойкости, жаропрочности, придания каталитической активности и др. [1, 2]. Срок службы таких сплавов составляет 3 – 5 лет, благодаря чему возврат металла может достигать 80 – 90 %. Кроме того, в электронной технике до 50 % рениевых сплавов идут в брак и отходы производства. Поэтому важной задачей является переработка рениевых отходов с целью повторного использования дефицитного металла.

В предыдущей статье [3] было показано, что в качестве источника рения можно применять отработанное сырье (трехкомпонентный сплав W-Re-Mo), которое анодно растворяли в щелочном электролите. После фильтрования полученного раствора из него кристаллизовали калий перренат путем добавления необходимого количества калий хлорида. Осажденную и высушенную соль использовали для приготовления электролитов ренирования.

В качестве материала электрода, на которое проводили осаждение, была выбрана медь, как металл, обладающий низким перенапряжением выделения водорода.

Изучение катодной поляризации при осаждении рения осуществляли при помощи метода снятия поляризационных кривых на потенциостате ПИ-50-1, программаторе ПР-8, приборе двухкоординатном регистрирующем ПДА-1 в стеклянной ячейке объемом 50 см³.

Электрод сравнения – хлорсеребряный, анод – платина. Перед каждым опытом производили подготовку поверхности медного катода, которая заключалась в обезжиривании, электрохимическом полировании в растворе ортофосфорной кислоты и последующем активировании в 1 % серной кислоте. Выходы по току определяли с помощью метода гравиметрических исследований.

Электрохимическое осаждение рения проводили из кислых растворов. Это связано с тем, что именно в кислой области скорость восстановления металла является максимальной. Рений является металлом с очень низким перенапряжением выделения водорода, причем водород принимает участие в процессе восстановления перренат-иона.

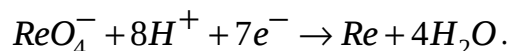
В литературе единого мнения о механизме процесса восстановления ионов рения не обнаружено, рассматривается несколько вариантов [4]:

1 – прямой разряд катионов Re^{7+} ;

2 – частичное электрохимическое восстановление ReO_4^- на катоде до ReO_3 с последующим его восстановлением выделяющимся атомарным водородом;

3 – восстановление ReO_4^- выделяющимся водородом.

Все три схемы приводят к общей реакции на катоде:



Потенциал этой реакции определяется уравнением:

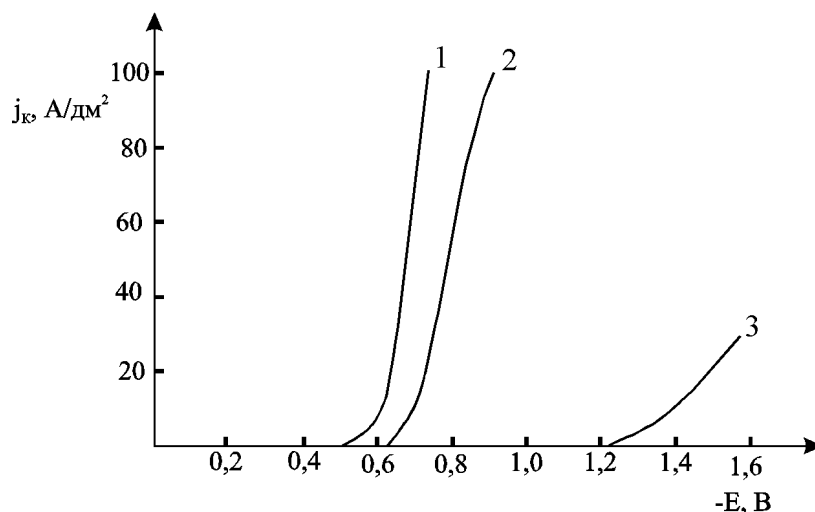
$$E = 0,363 + RT/7F \cdot \ln[\text{ReO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8.$$

При изучении катодной поляризации при электровыделении рения были получены результаты, представленные на рисунке.

Как следует из анализа потенциодинамических кривых, из раствора перрената калия без добавок рений осаждается со значительной поляризацией.

При добавлении серной кислоты и сульфата аммония происходит существенное уменьшение потенциала восстановления ионов рения и водорода.

Например, при плотности тока 20 А/дм^2 добавление серной кислоты снижает потенциал на $0,9 \text{ В}$, а сульфата аммония при той же плотности тока – на $0,8 \text{ В}$.



Раствор KReO_4 $0,085 \text{ моль/дм}^3$ с добавками:

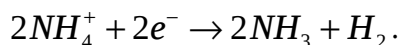
1 – H_2SO_4 до $\text{pH} = 1$; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $0,75 \text{ моль/дм}^3$, H_2SO_4 до $\text{pH} = 1$;

3 – без добавок, $\text{pH} = 5,5$

Рисунок – Поляризационные зависимости при электроосаждении рения

При проведении электролиза в стационарных условиях из электролита без добавок металлическое покрытие получить не удалось, на катоде осаждался черный осадок с плохим сцеплением и выходом по току 1,5 %. При добавлении серной кислоты получаемое покрытие становилось более компактным, темно-серым, однако выход по току составил 2,8 %. Введение сернокислого аммония позволило получить мелкокристаллические светло-серые осадки металлического рения с выходом по току 20 – 25 %.

Добавка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ускоряет процесс электроосаждения рения. Такой характер ее действия можно объяснить улучшением буферных свойства электролита, то есть увеличением концентрации водородных ионов в прикатодном слое, согласно реакции:



Кроме того, сульфат аммония является депассиватором катода и растворяет образующиеся оксиды рения, облегчая разряд ионов перрената.

При изучении влияния концентрации перрената калия на скорость процесса выделения рения в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,1 моль/дм³ было выявлено, что наилучшие результаты были получены при содержании KReO_4 0,052 моль/дм³. С дальнейшим увеличением содержания перрената осадки становились рыхлыми, окисленными, темными. Данное явление связано, по всей видимости, с пассивированием поверхности образующимися оксидами или гидридами.

Важным параметром, с помощью которого можно управлять электрохимическим процессом, является катодная плотность тока. Исследование ее влияния на характер осадков и ВТ проводили при различной температуре электролита. Из полученных зависимостей следует, что выход по току возрастает с плотностью тока и с повышением температуры.

Осадки наилучшего качества получают при плотностях тока 13 – 17 А/дм² и температуре 60 – 70 °С. Образование темных шероховатых осадков можно объяснить тем, что при завышенной плотности тока диффузия аниона ReO_4^- будет затруднена в большей степени, чем диффузия ионов H^+ , что приводит к снижению выхода по току рения.

Путем анализа влияния указанных факторов на выделение рения и их оптимизации можно создать условия для протекания процесса по механизму, обеспечивающему получение плотных, светло-серых, хорошо сцепленных покрытий с максимальным выходом по току.

Такими условиями являются: концентрация KReO_4 0,035–0,052 моль/дм³, рН в пределах от 0,8 до 1, введение добавки сульфата аммония в количестве 0,75 моль/дм³, плотность тока 13 – 17 А/дм², температура 60 – 70 °С, интенсивное перемешивание раствора.

Выход по току при данных условиях составил 20 – 25 %.

Список литературы: 1. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: в 3-х кн. / под ред. С. С. Коровина. – М.: МИСИС. – 2003. – Книга 2. – 440 с. 2. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении: – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Машиностроение, 1991. – 380 с. 3. Сотрудничество для решения проблемы отходов: Матер. VI Междунар. конф. – Харьков, 2009. – С. 86 – 87. 4. Meyer A. Etude de l'electrodeposition du rhenium / A. Meyer // Oberflache-Surface. – 1970. – Vol. 11. – № 4. – P. 117.

Поступила в редколлегию 05.06.09

УДК 666.3.046.4

Г.В. ЛІСАЧУК, докт. техн. наук, **Р.В. КРИВОБОК**, канд. техн. наук,
Ю.Д. ТРУСОВА, **Л.О. БІЛОСТОЦЬКА**, канд. техн. наук,
Л.В. ПАВЛОВА, **Н.А. КРИВОБОК**, НТУ «ХПІ»

ЗАСТОСУВАННЯ ВІДХОДІВ ВОЛЬНОГОРСЬКОГО ГМК У ВИРОБНИЦТВІ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

В статті наведено результати досліджень відходу гірничо-збагачувального підприємства, який може бути застосований в якості кварц-польовошпатової сировини при виробництві плиток для підлоги. Новий вид сировини дозволяє одержати якісну продукцію при зменшеній собівартості.

The results of researches of departure of ore mining and processing enterprise, which can be applied in quality quartz-fieldspare raw materials at the production of tiles for a floor, are resulted in the article. The new type of raw material allows to get high-quality products at the diminished prime price

Вступ. В сучасній Україні з 2 – 2,5 млрд. т/рік природних ресурсів, що використовуються, близько 90 % перетворюються на відходи. Загальний об'єм накопичених відходів складає близько 28 млрд. т [1]. Основними джерелами утворення промислових відходів є більш 3,5 тис. підприємств гірничо-здобувної, металургійної, енергетичної, хімічної галузей промисловості.

Виходячи з того, що на обмежених територіях в Україні сконцентровано більшість населення та об'єктів господарчої діяльності, проблема відходів

перетворюється з екологічної та економічної в проблему національної значущості в плані загрози стану навколишнього середовища, шкоди здоров'ю населення, збільшення економічних витрат на збір та розміщення відходів, втрати земельного фонду. Автори [2] відмічають, що відходи різних галузей промисловості, зокрема, гірничо-здобувної, можуть стати базою техногенної сировини, яка забезпечує поряд з одержанням кондиційних будівельних матеріалів, зниження енергетичних та матеріальних витрат.

Одне з найбільших промислових підприємств України Вольногорський гірничо-металургійний комбінат (ВГМК) є основним поставником рутилового та ільменітового концентрату для покупців з Росії та далекого зарубіжжя. ВГМК розробляє Малишевське родовище комплексних титан-цирконієвих руд (одне з найкрупніших у Європі).

За даними Мінпром-політики, в 2004 – 2008 гг. об'єм здобичі на Малишевському і технологічно зв'язаному з ним Самотканському родовищах склав 10 млн. т руди на рік. Відповідно до цього зросли і обсяги відходів, що утворюються внаслідок збагачення рудних копалин.

Таким чином, дослідження перспективності використання відходів збагачення руд у промисловості будівельних матеріалів становить нагальну проблему для народного господарства України.

А виходячи з того, що для технологій виробництва личкувальної кераміки зростає потреба в якісній кварц-польовошпатовій сировині, метою даної роботи є встановлення можливості застосування в технології керамічних плиток для підлоги нового матеріалу – відходів флотації Вольногорськ-Волинського кар'єру Малишевського родовища.

Проблема дослідження. Тенденцією останніх років є широке застосування у будівництві щільно спеченої кераміки, а саме: плиток для підлоги, керамограніту, клінкерної цегли, яку у великій кількості імпортують в Україну і для виробництва якої необхідним компонентом є кварц-польовошпатово сировина.

Встановлено [3], що ступінь спікання керамічних виробів залежить від хімічного складу сировинних матеріалів шихти, зокрема, підвищений вміст суми оксидів ($R_2O + RO$) > 3 мас. % при оптимальному співвідношенні цих оксидів сприяє одержанню керамічних виробів підвищеної щільності з мінімальним водопоглинанням. Необхідний вміст оксидів R_2O забезпечується присутністю кварц-польовошпатової сировини, а вміст лужноземельних оксидів RO потребує вводу додаткових видів сировинних матеріалів.

У зв'язку з цим, значний інтерес для технології щільноспечених керамічних матеріалів представляє кварц-польовошпатована сировина, що містить комплекс оксидів ($R_2O + RO$), а саме, відходи гірничо-здобувної галузі. При використанні такої сировини утворюються легкоплавкі евтектичні розплави у вигляді алюмокальцієвих силікатних стекол, що знижує температуру спікання матеріалів, значно зменшує коефіцієнт усадки маси під час випалу, та підвищує їх міцнісні характеристики.

Експериментальна частина. Обов'язковим компонентом складів керамічних мас є глиниста сировина, що надає матеріалу початкової форми та наступної міцності за рахунок утворення мулітової або шпінелевидної фази при термообробці.

В даному дослідженні як пластичну сировину використано глину «Веско-Гранітик». В якості флюсуючої сировини нами досліджено новий матеріал – відхід гірничо-збагачувального виробництва Вольгогорськ-Волинського кар'єру (в подальшому – відхід).

Дослідження проводилися на композиціях із сировинних компонентів, хімічний склад яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад сировинних матеріалів

Найменування матеріалу	Масовий вміст оксидів, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Впп
Глина «Веско-Гранітик»	60,35	25,99	0,47	0,57	0,46	1,95	0,93	1,39	7,89
Відхід гірничо-збагачувального виробництва	54,96	21,19	10,04	3,23	3,54	0,74	5,26	0,49	0,55

За літературними даними [3], керамічна маса для виготовлення плиток для підлоги на основі каолініто-гідролудистої глини має містити комплексний плавень з такими характеристиками:

- $\Sigma (RO + R_2O + Fe_2O_3)$ повинна складати 8 – 15 %;
- $\Sigma (RO + R_2O)$ повинна дорівнювати 6 – 13 %,
 - співвідношення RO/R_2O має складати від 3 до 1.

За таких умов можна очікувати утворення щільноспеченої кераміки з водопоглинанням не більше 4 % вже при температурі випалу 1100 °С.

Враховуючи вищенаведені вимоги, для досліджень нами був запропонований склад маси для керамічної плитки, в якій компоненти знаходилися в таких межах: глина «Веско-Гранітік» – 30 – 60 мас. %; відхід збагачення – 40 – 70 мас. %.

Для забезпечення формування щільноспеченого керамічного матеріалу за відносно невеликий інтервал часу розплав флюсуючих компонентів при температурі випалу повинен мати в'язкість в межах ($10^2 - 10^3$) Па·с та поверхневий натяг не більше за 0,3 Н/м [4].

З метою теоретичної оцінки властивостей розплаву, що утворюється при випалі досліджуваної сировини, за методикою [4] були розраховані показники його в'язкості та поверхневого натягу, що складали відповідно ($\lg \eta$) = 2,05 Па·с та 0,356 Н/м при температурі ліквідусу.

Прогнозування випальних характеристик наведених складів мас було оцінено за оксидним вмістом і співвідношенням плавнів у хімічному складі мас (табл. 2).

Таблиця 2

Оксидна характеристика керамічних мас

Шифр складу	Шихтовий склад керамічних мас (глина : плавень), мас. %	Загальна сума плавнів, мас. %	Сума лужних та лужноземельних оксидів, мас. %	Відношення вмісту лужноземельних до лужних оксидів
		$\Sigma (RO + R_2O + Fe_2O_3)$	$\Sigma (RO + R_2O)$	$(RO : R_2O)$
П-1	30:70	17,28	13,35	2,58
П-2	40:60	15,44	11,91	2,38
П-3	50:50	13,98	10,8	2,14
П-4	60:40	11,75	9,09	1,88

З даних таблиці видно, що всі склади мас відповідають зазначеним співвідношенням оксидів [3].

Але склади П-1 та П-2 містять значну кількість лужноземельних оксидів, що негативно впливає на ширину інтервалу випалу та стійкість до деформації, зважаючи на кількість розплаву, що утворюється в процесі випалу [5]. Склади мас П-3 та П-4 в більшій мірі відповідають оптимальним співвідношенням оксидів і сприяють формуванню щільно спеченого матеріалу при температурах випалу керамічних мас в межах 1150 – 1200 °С.

Досліджувані зразки виготовляли в лабораторних умовах за технологією, що максимально відповідає промисловим вимогам. Керамічні маси одержували сумісним мокрим помелом сировинних компонентів в кульових млинах до залишку на ситі 900 отв/см² – 0,15 %. З отриманого порошку при вологості 6,5 % пресували зразки на гідравлічному пресі при питомому тиску 30 МПа.

Випал проводили при температурах 1000, 1100, 1200 °С і тривалості випалу 60 хвилин.

Для отриманих зразків були визначені: водопоглинання, поруватість, щільність, значення яких дозволили обрати склад П-3 в якості оптимального для виготовлення плиток для підлоги.

Для нього додатково визначені показники втрати маси при витиранні, морозостійкості та межі міцності при вигині (табл.3).

Таблиця 3

Властивості експериментальних зразків, які випалені при 1200 °С

Найменування показника	ГОСТ 6787-01	Шифр складів			
		П-1	П-2	П-3	П-4
Водопоглинання, %	3,5	1,9	2,5	3,2	3,6
Границя міцності при вигині, МПа	28	26	27	31,3	30,4
Зносостійкість, г/см ²	0,18	0,16	0,17	0,17	0,18
Морозостійкість, цикли	25	18	22	32	33

З даних табл. 3 витікає, що оптимальні показники фізико-механічних властивостей мають зразки з маси П-3. Фазовий склад зразків був встановлений за допомогою рентгенофазового аналізу і показав наявність в них зміцнюючих фаз, а саме, кварцу та муліту в присутності значної кількості польвошпатової фази типу олігоклазу (рис. 1).

Цей фельдшпатоид був виявлений у складі вихідної сировини [6] і зберігається у випалених зразках плиток.

Мікроструктуру зразків оптимального складу П-3, випалених при температурі 1200 °С впродовж 60 хвилин, було досліджено на свіжому зламі плитки за допомогою растрового електронного мікроскопу РЕММА-101А. Аналіз зображення дозволяє зробити висновок про формування щільної структури кераміки з мінімальною кількістю пор (рис. 2).

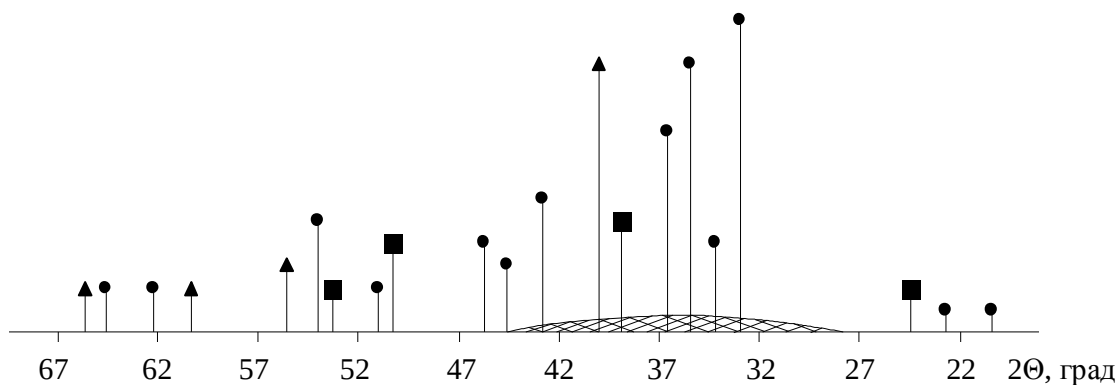


Рис. 1. Фазовий склад зразків:

▲ – кварц; ■ – муліт; ● – олігоклаз;  – склофаза

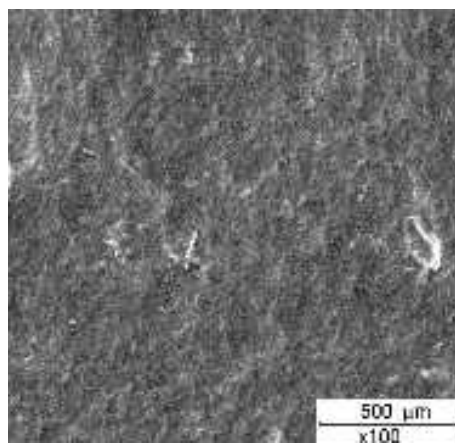


Рис. 2. Мікроструктура щільно спеченої керамічної маси.

Висновки.

Таким чином, дослідженнями встановлено можливість застосування відходів Вольногорськ-Волинського гірничо-збагачувального виробництва в якості комплексної кварц-польовошпатової сировини для одержання щільно спечених керамічних виробів, які відповідають ГОСТ 6787-01 «Плитки керамічні для підлоги».

Новий вид сировини дозволяє еквівалентно замінити імпорتنу польовошпатову сировину в складах керамічних мас при збереженні якості та зменшеній собівартості продукції.

Список літератури: 1. Касымов А.М. Современное состояние проблемы образования и накопления промышленных отходов в Украине / [А.М. Касымов, О.Е. Леонова, Ю.А. Кононов и др.] // Экология и промышленность. – 2007. – № 2. – С. 46 – 51. 2. Шпирько Н.В. Использование кремнеземсодержащего отхода Вольногорского ГМК для получения силикатного вяжущего / Н.В. Шпирько, В.Т. Малый, С.В. Василенко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2003. – № 3. – С. 68 – 70. 3. Пав-

лов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов. – М.: Стройиздат, 1977. – 270 с. 4. Федоренко Е.Ю. К вопросу о прогнозировании технологических свойств фельдшпатоидных пород в строительном материаловедении / Е.Ю. Федоренко // Керамика: наука и жизнь. – 2008. – № 2. – С. 49 – 57. 5. Бережний А.С. Фізико-хімічні системи тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів: Навчальний посібник / [А.С. Бережний, Я.М. Пітак, О.Д. Пономаренко, Н.П. Соболь.] – Київ: НМК ВО, 1992. – 172 с. 6. Лісачук Г.В. Будівельні матеріали на основі кварц-польовошпатової сировини / [Г.В. Лісачук, О.Ю. Федоренко, Л.О. Білостоцька та ін.] // Керамика: наука и жизнь. – 2009. – № 9. – С. 45 – 49.

Надійшла до редколегії 26.10.09

УДК 504.064.4; 658.567

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, **А.Н. АЛЕКСАНДРОВ**, УкрНИИЭП
Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, НТУ «ХПИ»

ОТХОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ УТИЛИЗАЦИИ

Шлами виробництва перманганату калію у кількості 100 тис. т більше 25 років зберігаються в безпосередній близькості від оз. Сасик–Сіваш (АР Крим). Досліджується проблема утилізації цих відходів як добрив та ґрунтових меліорантів. Вивчено технологічне походження шламів, їх сучасний склад та властивості. Визначено, що шлами не включають органічні речовини, слаботорозчинні у воді, містять широкий перелік важких металів (ВМ), з яких лімітуючими є Mn, Ni, Sr. Шлами мають клас небезпеки IV. На підставі сучасних вітчизняних та європейських вимог пропонуються природоохоронні критерії для визначення можливості безпосереднього внесення шламів у ґрунт під сільськогосподарські культури: вміст ВМ та ризик передозування. Визначено, що шлами не можуть прямо вноситися у ґрунт без додаткової переробки. Рекомендований у попередніх дослідженнях спосіб внесення має високий (17–18%) ризик передозування.

100 thousand tons of sludge from potassium permanganate production in Saki chemical plant (Crimea AR) more than 25 years is disposed on temporary site in immediate proximity to Sasyk–Sivash lake. The problem of the sludge utilizing as fertilizers and for chemical reclamation of soils is considered. Industrial origin, contemporary components and properties of the sludge is studied. It is founded the sludge is inorganic substance poorly soluble in water, it includes many of heavy metals (HM), from which Mn, Ni, Sr is limiting ones, and it is characterized as IV class of danger. Environmental criteria to find the possibility for direct inclusion the sludge into agricultural soils such as HM content and risk of overdosing is proposed based on modern EC and Ukrainian claims. It is established the sludge without previous additional treatment do not be directly included into a soil. It is assessed high (17–18%) risk of overdosing for the direct inclusion method proposed in previous researches.

1. Общая задача исследования и ее актуальность.

Технический марганцовокислый калий (KMnO_4) – перманганат калия (ПМК) – производился на Сакском химическом заводе (г. Саки, Крым) с 1973 г. Выпуск продукции сопровождался образованием отходов – шламов ПМК до 10.5 тыс. т в год.

Одновременно предприятие выпускало бромистый метил (метила бромид) CH_3Br , сульфат меди (медный купорос) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, сульфат натрия (Na_2SO_4), перекись водорода (H_2O_2). Заводские шламонакопители емкостью 20 тыс. т на городской территории вблизи промплощадки были заполнены до 1976 г. Затем на основании временного разрешения и без оформления землепользования шламы вывозились для хранения в отработанные глиняные карьеры на мысе Красном оз. Сасык-Сиваш (Сакский район, Лесновский с/с).

Шламохранилище расположено в непосредственной близости от глухой плотины между северным (пресным) и южным (соленым) отсеками этого озера. Размещение прекращено в 1985 г. Накоплено около 100 тыс. т шламов (в ячейках шламонакопителей на заводской территории 362 т, в шламонакопителях – 20 тыс. т, в карьерах – 79616 т).

В настоящее время СГХЗ находится в заключительной стадии ликвидации, наличие в его собственности шламов ПМК препятствует окончанию этой процедуры. Длительное существование открытого шламохранилища на специально не приспособленной территории вблизи озера, сельскохозяйственных земель и населенных пунктов является фактором экологической опасности. Опасность многократно возрастает в связи с размывом прилегающих берегов озера, периодическим подъемом уровня воды в северном отсеке, риском затопления шламохранилища. Удаления шламов ПМК является важной и актуальной задачей.

2. Анализ последних исследований и публикаций, в которых начато решение проблемы.

С 1984 до 01.03.1990г. сырые шламы использовались как вторичное сырье при производстве безобжигового кирпича и цемента на Бахчисарайском цементном заводе. Предложен простой способ получения жидкого стекла с использованием отходов ПМК [1]. Достигнуты положительные результаты в направлении агрохимического использования шламов ПМК как удобрений и почвенных мелиорантов [2, 3]. Разработаны [3] «Временные рекомендации по прямому использованию промышленных отходов (шламов) Сакского химзавода под сельскохозяйственные культуры», в которых указывается: «Мар-

ганцевый шлам может быть применен в качестве марганцево-калийного удобрения и мелиоранта на дерново-подзолистых почвах (кислых) без предварительной подготовки (смешивания, нейтрализации и т.п.). На данном типе почв марганцевый шлам является дополнительным источником калия, марганца и многих микроэлементов, мелиорантом, способным смещать реакцию (рН) в сторону подщелачивания. Марганцевый шлам применяется в сухом виде, путем равномерного распределения по поверхности почвы с последующей его заделкой с помощью сельскохозяйственных орудий перед севом, посадкой культур.

Шламы используются в качестве микро–макроудобрений на дерново-подзолистых (кислых) почвах под сельскохозяйственные культуры. Калий-шлам в рекомендованных дозах (60 – 120 кг/га K_2O д.в.) вносится под основную обработку почвы (зяблевую) с осени или ранней весной при подготовке почвы к севу, посадке сельхозкультур. Вносимый шлам в рекомендованных дозах не превышает нормативы (ПДК) содержания тяжелых металлов (химических веществ) в почве. Калий-шлам может быть внесен весной в виде корневой подкормки дозой 30 – 60 кг/га K_2O д.в. в междурядья овощных, пропашных культур с последующей их заделкой». Отмечается, что такое внесение способствует повышению урожая более чем на 35 %, а качество продукции не ухудшается. Прямой характер использования шламов открывает путь практическому вывозу шламов из хранилища на поля. Возможности использование марганца и марганецсодержащих промышленных отходов, включая шламы обогащения руд, в качестве микроудобрений давно известны и хорошо изучены [4, 5]. В качестве альтернативы утилизации органами местного самоуправления разработан проект рекультивации территории шламохранилища. В настоящее время наиболее привлекательной для республиканских и местных органов власти представляется агрохимическая утилизация.

3. Нерешенные части общей проблемы.

Принимая во внимание более, чем 25-летнюю продолжительность хранения шламов ПМК в условиях природных воздействий, отсутствие контроля за вывозом шламов после 1999 г. и современные требования экологической безопасности, к нерешенным следует отнести:

- 1) определение фактического состава и свойств шламов в хранилище, включая класс опасности;
- 2) разработку критериев для оценки пригодности шламов к агрохимическому использованию;

3) определение возможности, требований и условий предварительной подготовки шламов в хранилище к прямому внесению в почву.

4. Цель и задачи исследования.

Основная цель данной работы – оценка возможности непосредственного внесения шламов ПМК из хранилища СГХЗ в почву без специальной предварительной подготовки на основе современных требований экологической безопасности, предполагая их удобрительную и мелиоративную ценность.

Решались задачи:

- 1) изучение производственного источника шламов, обследование современного состояния хранилища, определение состава и свойств шламов ПМК в хранилище;
- 2) анализ нормативных требований применимости шламов для агрохимических целей;
- 3) определение экологических критериев и условий использования шламов в качестве удобрений.

5. Технологический источник, состав и свойства шламов.

Сырьем для производства ПМК служил марганцовый рудный концентрат Никопольского (Украина) и Чиатурского (Грузия) месторождений, импортный концентрат из Австралии. В составе концентрата сортов окисный I, IB, II, карбонатный I, II и флотационный Никопольского месторождения содержатся: Mn, MnO₂, MnO, SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Fe₂O₃, P, S, Na₂O, K₂O, BaO. В концентрат Чиатурского месторождения сортов окисный I, II, III и пероксидный I, II, III входят: Mn, MnO₂, SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe, P, S, BaO.

Технологический процесс проходил в два этапа: получение марганцовистокислого калия (манганата калия K₂MnO₄) и получение марганцовокислого калия [6, 7].

На первом этапе использовались никелевые плавители (для плава щелочи при T = 250 – 300 °C) и реакторы (для сплавления марганцевой руды с избытком щелочи в кислородной атмосфере при T = 220 – 300 °C), бронированные никелевыми плитами, с мешалками из никелевого сплава. Шламы ПМК образовывались на втором этапе в результате отделения возвратных щелочных растворов от нерастворимых примесей CaSiO₃, CaCO₃ на фильтр-прессах. В период утилизации регламентом предусматривался вывоз шлама на производство безобжигового кирпича или в цех производства бромметила для нейтрализации кислых отходов. После нейтрализации пульпа отходов

возвращалась в цех производства ПМК для фильтрации. Фильтрат направлялся на заводские очистные сооружения, а шламы вывозились на Бахчисарайский цементный завод.

Готовая продукция выпускалась в соответствии с ТУ по ГОСТ 5777–84 сортов I и II с массовыми долями, %, соответственно:

- 1) K_2MnO_4 не менее 99.0 и 98.0;
- 2) MnO_2 не более 0.30 и 0.75;
- 3) сульфатов (по SO_4) не более 0.02 и 0.20;
- 4) воды не более 0.30 и 0.50.

По информации различных источников шламы ПМК имели характеристики, указанные в табл. 1.

Основные показатели состав и свойства шламов в разные годы варьировали в достаточно широких пределах. Поэтому особое значение имеет определение современных характеристик шламов в месте их хранения.

6. Шламохранилище и шламы.

С территории шламохранилища отбиралось 30 проб шламов и грунта: 24 точечных, 6 объединенных, со дна и бортов хранилища, с глубин $h = 0.2 - 0.8$ м.

На бортах обнаружены отходы другого происхождения, на поле и в теле шламов имеются многочисленные технические и строительные отходы, бой лабораторной стеклотары.

Результаты химических анализов проб, выполненных лабораторией эколого-аналитических исследований УкрНИИЭП, приведены в табл. 2.

Высушенные шламы образуют кусковые трудно измельчаемые конгломераты. В шламах обнаружены тяжелые металлы Ni, Cu, Zn, Sr, Cr, V, Pb, Co, формирующие значительную часть микросостава.

7. Характеристики опасности шламов.

В экологической отчетности шламы характеризуются не вполне адекватным кодом 2413.2.9.46 (шламы марганцевые производства электролитического диоксида марганца) по ДК 005-96. На основании обобщенного перечня опасных составляющих отходов к ДК 005-96 шламы в хранилище должны быть отнесены к опасным промышленным отходам.

Токсикологическая характеристика шламов получена ВНИИГИНТОКС в 1987 г. (табл. 1).

При этом на лабораторных теплокровных животных выполнялась первичная оценка отжатым пульпы (влажность 50 %).

Таблица 1

Показатели состава (% массы по сухому веществу) и свойств шламов ПМК

Компоненты состава	Гидр. партия, 1976	СХЗ, 1982	ВНИИГИН ТОКС, 1987	[3], 1989	[1], 1991	СГХЗ, 2007	
Вид шламов	вывоз в хранили- ще	отходы произв.	для утили- зации	сырые	как мате- риал	свежие	в нако- пителях
K_2MnO_4	—	—	—	3–4	—	—	—
$KMnO_4$	0.1–0.2	до 2	—	—	0.9–2.3	0.2–0.3	до 0.1
MnO_2	8–10	до 5	до 6.5	7.10	1.0–12.0	5–7	7–8
$Mn_{общ}$	—	—	—	6.70	—	4–7	до 7
Al_2O_3	—	—	до 6.5	—	—	—	—
Fe_2O_3	—	—	до 24.3	—	—	—	до 1.0
Fe^{3+}	—	—	—	—	—	1–2	—
$Fe_{общ}$	—	—	—	1.60	—	—	—
CaO	—	—	до 6.8	—	—	—	—
Соли Ca^{2-}	—	до 10	—	—	—	—	—
Ca^{2+}	—	—	—	3–6	—	4–10	—
$Ca_{общ.}$	—	—	—	7.34	6.0–7.4	—	до 7
P_2O_3	20–23	—	—	—	—	—	—
K_2CO_3	—	до 6	—	4–5	0.8–12.0	2–4	2–4
KOH	—	до 10	—	13–18	10.0–21.0	5–9	до 1.0
K^+	—	—	до 13.7	15.04	—	—	—
Mg^{2+}	—	—	—	—	—	0.1–0.2	—
$Mg_{общ.}$	—	—	—	—	—	—	0.2–0.6
Na^+	—	—	—	—	—	0.2–0.3	—
SO_4^{2-}	—	—	до 28.6	—	—	0.1–0.2	—
SiO_2	—	—	до 9.0	—	1.0–6.2	1–2.5	до 4
Силикаты	—	—	—	6.10	—	—	—
Cl^-	—	—	—	1.20	—	—	—
Cl^- и Br^-	—	—	до 3.2	—	—	—	—
Полуторные оксиды	—	—	—	—	—	2–4	до 4.0
Нераств. в-ва (без MnO_2)	—	до 28	—	—	—	—	—
Потери при про- каливании	—	—	остальн.	—	—	—	—
Влажность	—	до 50	—	—	остальн.	55–65	47–55
pH, ед.	—	—	5.0–6.0	9.5–10	—	—	—
Плотность, г/см ³	—	—	1.25	—	—	—	—
Удельн. по- верхн., м ² /кг	—	—	—	—	400–500	—	—

Сделаны выводы, что шламы марганца являются низко токсичными соединениями при внутрижелудочном введении и нанесении на кожу, не оказывают раздражительного действия, не обладают кумулятивными и сенсибилизирующими свойствами.

По результатам острых и подострых опытов шламы отнесены к соединениям IV класса опасности (КО).

Однако данные табл. 2 не позволяют рассматривать эти выводы как адекватные массе шламов в хранилище. В исследовании не полностью учитывались требования ГОСТ 12.1.007-76 к набору норм и показателей, на основании которых устанавливается КО вредных веществ по степени воздействия на организм.

В частности, исходя из ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны шламы по MnO_2 имеют КО не ниже II, по Ni – I либо II, Sr – II либо IV, V – II, Al – III, Cu – II, Zn – III либо II.

В соответствии с ДСанПиН 2.2.7.029-99 это означает, что определяемый экспериментальным путем КО шламов в хранилище, требует дополнительного специального исследования. Шламы содержат вещества, которые в случае попадания в почву по опасности на основании ГОСТ 17.4.1.02-83 относятся к следующим классам: 1 (цинк, свинец), 2 (никель, медь, кобальт, хром), 3 (ванадий, марганец, стронций).

Валовое содержание Mn и V в шламах превышает ПДК для почв по общесанитарному лимитирующему показателю вредности (ЛПВ) соответственно в 54–83 и до 2.4 раза. Для подвижных форм тяжелых металлов в почвах потенциальные кратности превышения составляют: по общесанитарному ЛПВ Cu 67 – 90, Ni 14 – 41, Co 12 – 18, Sr до 2.3, Pb до 1.1 раза; по транслокационному ЛПВ Zn 10–21 раза. Следовательно, в соответствии с требованиями эффективности применения микроудобрений [5] при прямом внесении шламов в почву существует высокий риск отрицательного действия на почву и растения в результате передозировок даже при незначительных отклонениях от технологии. Другим источником риска является действие факторов окружающей среды на внесенные шламы.

8. Расчетная оценка класса опасности.

Расчетный метод определения КО требует установленного состава отходов. Из табл. 2 следует, что химический состав шламов аналитически определен по группам веществ на 53 – 63, а элементарно – лишь на 37 – 45 % массы.

Таблица 2

Состав и свойства проб шламов ПМК в хранилище

Определяемые показатели, мг/кг на сухое вещество	№ 1 Точечн., h=0.5 м	№ 6 Точечн., насыпь, h=0.4 м	№ 7 Точечн., h=0.4 м	№ 8 Средн. из 6 точечн., h=0.3–0.8 м	№ 9 Средн. из 5 точечн., h=0.2–0.3 м
Валовое содержание					
Потери при прокаливании	271000	223000	251500	252000	252000
Нераств. в кислоте остаток	205000	303000	297000	280000	286000
Бромиды	104	34	33	30	25
Фосфор в пересчете на P ₂ O ₅	2676	6753	3795	3607	3144
Хлориды	7300	9200	9600	10800	5900
Сульфаты	7009	19074	10072	19658	11302
Натрий	5600	8500	6400	8000	6200
Калий	102000	81000	70000	55000	63000
Марганец	82000	125000	96000	80400	89000
Железо	6500	8900	10500	9300	8000
Кальций	246	204	230	203	193
Магний	3.3	3.1	4.9	4.5	3.9
Никель	500	1450	1200	1400	1150
Медь	230	270	200	235	230
Цинк	340	480	280	250	240
Мышьяк	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25
Стронций	440	270	800	500	350
Свинец	21	20	36	19	<10
Алюминий	1850	5740	3300	4710	2860
Хром	8.5	<5.0	9.0	<5.0	14
Кобальт	60	75	90	75	75
Ванадий	140	129	354	156	160
Кадмий	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
Ртуть	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Водорастворимые формы					
Хлориды	7300	9200	9600	10800	5900
Карбонаты	46800	16800	30000	27600	37200
Сульфаты	7009	19074	10072	19658	11302
Гидрокарбонаты	54900	9800	19500	12200	24400
Бор	<6	<6	<6	<6	<6
Калий	82500	45600	46700	45900	46300
Кальций	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Марганец	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Железо	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5
Медь	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Цинк	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Магний	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	0.55

Так как данная работа направлена на возможную утилизацию шламов в растениеводстве, технология которой отсутствует, то в соответствии с ДСанПиН 2.2.7.029-99 расчетной оценке подлежит класс опасности для грунта. Результаты приведены в табл. 3.

В качестве опасных факторов рассматривались компоненты состава шламов и технологически аргументированные предположения о формах веществ, указанных в столбце 1 табл. 3.

Таблица 3

Расчет класса опасности проб шламов ПМК на основании ПДК веществ в грунте
(по ДСанПиН 2.2.7.029-99)

Элемент (вещество), i	№1	№6	№7	№8	№9
Индексы токсичности (K_i) отдельных ингредиентов					
Mn (MnO_2)	18293	12000	15625	18657	16854
Ni	8000	2759	3333	2857	3478
Cu	13043	11111	15000	12766	13043
Zn (ZnO)	67330	47757	81676	86466	95199
Pb	1523810	1600000	888889	1684211	н/д
Cr (K_2CrO_4)	9,5	н/д	9,5	н/д	9,5
Co	83333	66666	55555	66666	66666
V (KVO_3)	1400	1400	1397	1400	1400
Расчетные величины	Три упорядоченных ведущих индекса (K_1, K_2, K_3)				
K_1	9,5	1400	9,5	1400	9,5
K_2	1400	2759	1397	2857	1400
K_3	8000	11111	3333	12766	3478
$2K_1 > K_2$ или K_3 ?	Нет	Да	нет	нет	Нет
$K_{\text{сум}}$	1045,5	1039,8	526,6	1891,4	543,1
КО	IV	IV	IV	IV	IV

Низкая степень изученности шламов допустима лишь при ориентировочных расчетах и увеличивает риск ошибок в оценке опасности. При расчетах учитывалось, что летучесть ингредиентов шламов ПМК, ионных неорганических соединений в щелочной среде, пренебрежимо мала. Растворимости определялись по справочным источникам. Для MnO_2 , основной формы существования марганца в шламах ПМК, растворимость принята равной нулю. Растворимость соединений ванадия 10,7 г/100 г воды (25°C) определена для KVO_3 – формы существования ванадия в щелочной среде (растворы и расплавы КОН – основной реагент технологии СГХЗ). Растворимость K_2CrO_4 –

формы, существующей в щелочной среде, – 62.9 г/100 г воды. Растворимость ZnO составляет 0.00016 г/100 г воды (20 °C).

Из табл. 3 следует, что ведущие индексы токсичности соответствуют ингредиентам шламов, определенным в данном исследовании и ранее не принимавшимся во внимание. Масса шламов ПМК в хранилище, как по отдельным точечным, так и по усредненным пробам, характеризуется оценочным расчетным КО IV (малоопасные отходы).

9. Критерии непосредственной применимости шламов ПМК в растениеводстве.

Основное требование изложено в ГОСТ 17.4.3.04-85: использование отходов промышленности в качестве удобрений и химических мелиорантов разрешается после детального изучения их химического состава, не допуская внесения в почву отходов, содержащих тяжелые металлы. Этот критерий служит запретом для прямого, без предварительной технологической переработки, внесения шламов ПМК в почву.

По требованиям ДСанПиН 2.2.7.029-99 подобное использование разрешается лишь «после изучения влияния ... на санитарное состояние почвы и смежных сред, биологической оценки сельхозпродукции (эксперимент на животных)».

В условиях сближения украинского экологического законодательства с законодательством Европейского Союза критерии применимости должны соответствовать принципам последнего. В [8] содержится требование: внесение отходов в почву, приводящее к сельскохозяйственному или экологическому улучшению, не должно причинять опасности здоровью человека, должно проводиться без использования процессов и методов, опасных для окружающей среды, в частности, без риска для водных объектов, атмосферного воздуха, почвы и животных.

Для обеспечения экологической безопасности, исключения риска нарушения установленных (первичных) гигиенических и экологических критериев и норм, используются вторичные качественные и количественные критерии внесения. Вторичные критерии применяются в двух видах:

- 1) ограничения на дозы тяжелых металлов (D_{mm} , кг/га), вносимых с отходами;
- 2) ограничения на уровень содержания вносимых тяжелых металлов в массовых долях (C_{mm} , мг/кг).

Вторичные критерии основаны на фактическом (Φ_{mm}) и нормативном

(ПДК_{тм}) содержания тяжелых металлов и их влиянии на объекты окружающей среды, в частности, почву (экологические критерии), на продукцию растениеводства (хозяйственные критерии). $D_{тм}$ применяется с целью не превышения ПДК веществ в почве (ГОСТ Р 17.4.3.07-2001). $C_{тм}$ позволяют избежать рисков передозировок и обеспечить режим устойчивого продолжительного экологически безопасного землепользования [9]. Уровневые критерии использованы в [10 – 13].

В силу большого разнообразия промышленных отходов специальные вторичные критерии для шламов ПМК в европейском и украинском экологическом законодательстве отсутствуют.

Близкие $C_{тм}$ установлены в комплексе нормативных актов и технических документов, регулирующих использование осадков сточных вод в качестве удобрений, и приведены в табл. 4. В случае превышения $C_{тм}$ содержание данного металла в непосредственно используемых шламах должно быть снижено путем специальной технологической подготовки, например, производства микроудобрений на основе действующего вещества, смешивания шламов с макроудобрениями либо мелиорантами почв и др. [5, 11].

Таким образом, основываясь на приоритетности требований украинских документов, в совокупность экологических критериев при рассмотрении пригодности шламов ПМК для непосредственного использования в качестве удобрений должны быть включены следующие $C_{тм}$, мг/кг сухого вещества: $C_{Sr} \leq 300$, $C_{Pb} \leq 750$, $C_{Hg} \leq 15$, $C_{Ni} \leq 200$, $C_{Cr} \leq 750$, $C_{Mn} \leq 2000$, $C_{Zn} \leq 2500$, $C_{Cu} \leq 1500$, $C_{Co} \leq 100$, $C_{Fe} \leq 25000$. Приведенные уровни $C_{тм}$ приняты в Украине и являются минимальными из величин в столбцах 2 и 4 табл. 4.

Сравнение данных в табл. 2 с критериальными $C_{тм}$ позволяет утверждать о несоответствии шламов ПМК в хранилище требованиям к непосредственному внесению в почву по следующим компонентам: Mn, Ni, Sr. Содержания этих веществ во вносимых шламах требуют снижения соответственно в 63, 8, 3 раза. Лимитирующим является марганец. Это означает, что шламы должны подвергаться предварительной технологической переработке.

10. Критерий риска для почвы.

Внесение ТМ со шламами ПМК в почву является фактором (и источником) риска, на фоне которого действуют другие источники. Характеристикой этого фактора служит использованный ассимилирующий потенциал почвы (степень исчерпания допустимой дозы) за период T количества (раз) внесенный ТМ в почву со шламами как мелиорантами и удобрениями без учета се-

вооборотов:

$$ROD_{тм}(T) = 100 \%, \text{ если } R_{тм} \geq 1; ROD_{тм}(T) = 100 \cdot R_{тм} \%, \text{ если } R_{тм} < 1,$$

где: $R_{тм}(T) = D_{тм.факт}(T)/D_{тм.доп}$. Нормирующей, предельной, принимается общая (суммарная) доза по ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 и [13]:

$$D_{тм.доп} = (0.8ПДК_{тм} - \Phi_{тм}) \cdot 3000/C_{тм}.$$

Внесение также ограничивается максимальной допустимой разовой дозой $D_{тм.уд} = 0.1ПДК_{тм} \cdot 3000/C_{тм}$.

Таблица 4

Критериальные уровни содержания тяжелых металлов, вносимых в почву

Металл (тм)	Стм, мг/кг сухого вещества						
	Украина [12,13]		Российская федерация			США и 5 государств Европы [9]	ЕС [10]
	1)	2)	[11]	ГОСТ Р 17.4.3.07–2001			
				3)	4)		
Стронций	300	50–75	–	–	–	–	–
Свинец	750	100–200	1000	250	500	100–1200	750–1200
Ртуть	15	2–5	15	7.5	15	8–20	16–25
Кадмий	30	3–5	30	15	30	10–50	20–40
Никель	200	50–75	400	200	400	50–200	300–400
Хром (+3)	750	100–400	1200	500	1000	200–1200	5)
Марганец	2000	250–750	2000	–	–	–	–
Цинк	2500	300–1000	4000	1750	3500	1500–300	2500–4000
Медь	1500	100–300	1500	750	1500	100–1500	1000–1750
Кобальт	100	5–20	–	–	–	20–100	–
Железо	25000	5000–15000	–	–	–	–	–
Мышьяк	–	–	20	10	20	100	–

Примечания: Для зерновых, кормовых и технических культур при использовании в дозах: 1) – адекватных стандартным удобрениям; 2) – 5 – 6 т/га по сухому веществу один раз в пять лет с обязательным контролем $\Phi_{тм}$. Осадки: 3) – под все виды сельскохозяйственных культур, кроме овощных, грибов, зеленных и земляники; 4) – под зерновые, зернобобовые, зернофуражные и технические культуры; 3) и 4) – в промышленном цветоводстве, зеленом строительстве, лесных и декоративных питомниках, для биологической рекультивации нарушенных земель и полигонов ТБО. Норматив 5) будет установлен позднее.

В этих соотношениях: $0.8ПДК_{тм}$ – допустимый уровень загрязнения почвы ТМ (может приниматься 0.7 – 0.8 ПДК); $\Phi_{тм}$ – фактическое содержа-

ние ТМ в почве до периода T внесения шламов, мг/кг сухой почвы; $C_{тм}$ – содержание ТМ в шламах, мг/кг сухой массы; 3000 – масса обрабатываемого слоя почвы в пересчете на сухое вещество, т/га; $D_{тм.факт}(T)$ – накопленная доза за период T .

Учитывая, что MnO_2 хуже остальных форм марганца в почве усваивается растениями [5], для простоты предполагается полное закрепление и накопление Mn в почве, не рассматривается его усвоение урожаем и вынос в другие природные среды.

При нормативном уровне общего марганца $C_{Mn}=2000$ мг/кг из табл. 3 для дерново-подзолистых почв: суглинистой почвы Московской области (средняя $\Phi_{Mn}^{(1)} = 695$ мг/кг, pH = 3.7 – 5.1 [4]) и глеевой почвы Западной Украины ($\Phi_{Mn}^{(2)} = 670$ мг/кг [4]), мощного чернозема Харьковской области ($\Phi_{Mn}^{(3)} = 840$ мг/кг, pH = 5.6 [4]), получается соответственно $D_{Mn.дон}^{(1)} = 757.5$, $D_{Mn.дон}^{(2)} = 795$, $D_{Mn.дон}^{(3)} = 540$ и $D_{Mn.уд} = 225$ т/га.

При максимальном уровне фактического содержания общего марганца в шламах ПМК $C_{Mn}=125000$ мг/кг (табл. 2) для указанных почв аналогичным образом получается $D_{Mn.дон}^{(1)} = 12.1$, $D_{Mn.дон}^{(2)} = 12.7$, $D_{Mn.дон}^{(3)} = 8.6$ и $D_{Mn.уд} = 3.6$ т/га.

В случае одноразового применения шламов с рекомендованной в [3] дозой 120 кг/га подвижного калия в почву должно вноситься $D_{Mn.факт}(1) = 2.14$ т/га шламов ПМК из хранилища СГХЗ, т.е. меньше $D_{Mn.уд}$.

Это означает, что на дерново-подзолистых почвах Московской и Закарпатской областей $R_{Mn}^{(1)}(1) = 18$ и $R_{Mn}(1)^{(2)} = 17$ %, а $ROD_{Mn}^{(1)}(6) = ROD_{Mn}^{(2)}(6) = 100$ %, т.е. $D_{Mn.дон}$ исчерпывается через $T^{(1)} = 5 - 6$ и $T^{(2)} \approx 6$ внесений соответственно.

Причиной передозировки после прекращения внесения шламов может стать, например, применение на той же почве обычных минеральных удобрений (двойной суперфосфат содержит Mn 455 мг/кг, извлекаемого 0.1 н. HCl [4]).

Уровни использования допустимой дозы $ROD_{Mn}(1) = 17 - 18$ % не могут считаться удовлетворительными для устойчивой продолжительной эксплуатации сельхозугодий.

В США внесение тяжелых металлов с оросительной водой рассчитывается на постоянное (продолжительность не менее 100 лет) и ограниченное (20 лет) использование [9]. По аналогии значение $ROD_{Mn}(1) > 1\%$ следует рассматривать как неприемлемое.

11. Выводы, рекомендации и перспективы дальнейших исследований.

Шламы производства ПМК на СГХЗ более 25 лет находятся в не обустроенном котловане вблизи водных и сельскохозяйственных объектов, населенных пунктов.

Шламы засорены и, вероятно, частично смешаны с другими производственными отходами.

Свежие шламы ранее утилизировались в производстве строительных материалов.

Шламы из хранилища слаборастворимы в воде, не включают органические вещества, содержат широкий спектр тяжёлых металлов в концентрациях, превышающих ПДК для почв: Mn в 54 – 83, Ni в 14 – 41, Cu в 67 – 90, Zn в 10–21, Co в 12–18 раз, характеризуются ориентировочным расчетным классом опасности для почв IV (малоопасные отходы).

При непосредственном использовании шламов ПМК в растениеводстве и внесении в почву без технологической переработки следует учитывать не только дозовые ограничения, но и уровни содержания ТМ в шламах. Последнее требует снижения концентрации ТМ перед внесением шламов в почву не менее 63 раз (по марганцу), т.е. специальной технологической подготовки, и приобретения шламами статуса минерального удобрения.

Предложенный критерий позволяет утверждать о высокой степени использования допустимой дозы ранее разработанным способом прямого внесения неподготовленных шламов ПМК в почву. Исследования утилизации шламов ПМК в растениеводстве следует дополнить направлением, исключаящим непосредственное внесение в почву и обеспечивающим снижение содержания ТМ во вносимых удобрениях или мелиорантах.

Список литературы: 1. Пат. 2023665 Российская Федерация, МПК С 01 В 33/32. Способ получения жидкого стекла / *Овчинников И.П., Лавринев П.Г., Лушаева П.П.* (UA); заявитель и патентообладатель Крымский институт природоохранного и курортного строительства (UA). – № 4938874/26; заявл. 24.05.1991; опубл. 30.11.1994, Бюл. № 23. 2. Исследовать удобрительные и мелиорирующие действия шламов Сакского химического завода на кислых почвах Подмосковья: Отчет о НИР (промежуточ.) Моск. обл. НТО сельск. х-ва / Рук. *А.М. Воробьев.* – М., 1989. – 45 с. 3. Разработать технологию прямого использования промышленных отходов Сакского химзавода под сельскохозяйственные культуры и установить их токсикологическое действие на продукцию: Отчет о НИР (промежуточ.) Крым. тер. отдел ЦИНАО / Рук. *А.М. Воробьев.* – М., 1989. – 69 с. 4. *Катальмов М.В.* Микроэлементы и микроудобрения / *М.В. Катальмов.* – М.: – Л.: Химия, 1965. 5. Федюшкин Б.Ф. Минеральные удобрения с микроэлементами: Технология и применение / *Б.Ф. Федюшкин.* – Л.: Химия, 1989. – 272 с. 6. *Попова А.С.* Технология получения перманганата

калия / А. Попова, В. Писный. – М.: НИИТЭхим, 1988. – 83 с. 7. Фиошин М.Я. Электросинтез окислителей и восстановителей / М. Фиошин, М. Смирнова. – (2-е изд.). – Л.: Химия, 1981. – 212 с. 8. Directive 2006/12/EC of the European Parliament and the Council of 5 April 2006 on Waste (Text with EEA relevance) // Official Journal L 114, 27.04.2006. – Р. 9 – 21. 9. Ягодин Б.А. Агрохимия / [Б.А. Ягодин, П.М. Смирнова, А.В. Петербургский и др.]; под ред. Б.А. Ягодина. – [2-е изд.]. – М.: Агропромиздат, 1989. – 639 с. 10. Council Directive 86/278/EEC of 12 July 1986 on the protection of the environment and particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture // Official Journal L 181, 04.07.1986. – Р. 6 – 12. 11. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения: СанПиН 2.1.7.573-96. 12. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України (затв. наказом Держбуду України 19 лютого 2002 р. № 37, зареєстр. у Міністерстві юстиції України 26 квітня 2002 р. за № 403/6691). 13. Добри́во із осадів стічних вод. Технічні умови : ТУУ 20476-93. – Харків: 1994. – 18 с. – (Нормативний документ Держжитлокомунгоспу України. Технічні умови).

Поступила в редколлегию 05.09.09

УДК 691.3

А.Н. ПЛУГИН, докт. хим. наук; **Ал.А. ПЛУГИН**, аспирант,
А.А. ДУДИН, **О.С. БОРЗЯК**, магистр, **А.А. ПЛУГИН**, докт. техн. наук,
Д.А. ПЛУГИН, канд. техн. наук,
 Украинская государственная академия железнодорожного транспорта

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОКОВ УТЕЧКИ И БЛУЖДАЮЩИХ ТОКОВ НА ЗДАНИЯ И СООРУЖЕНИЯ, РАСПОЛОЖЕННЫЕ ВОЗЛЕ ЭЛЕКТРИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗНОДОРЖНЫХ ПУТЕЙ

Досліджений вплив струмів витоку і блукаючих струмів від рейок на конструкції будівель і споруд залізниць, електрифікованих постійним струмом – мости, водопропускні труби, станційні будівлі, пасажирські платформи і так далі Експериментально встановлені величини потенціалів, які наводяться на них. Розроблена лабораторна установка і досліджений вплив тривалої циклічної електричної дії на бетон і цементний камінь.

There were researched the influence of leakage currents and stray currents from rails on buildings and constructions of railways, which are electrified by direct current, in particular, bridges, culverts, station buildings, passenger platforms etc. Also there were experimentally set the quantities of potentials which are pointed on these buildings. The laboratory setting was developed and influence of lasting cyclic electric affecting is explored concrete and cement stone

Известно, что токи утечки и блуждающие токи от рельсов электрифицированных постоянным током железных дорог вызывают электрокоррозию металлических конструкций и арматуры железобетонных конструкций.

Однако эксплуатация зданий и сооружений возле электрифицированных железных дорог показывает, что в конструкциях из бетона и каменной кладки повреждения также образуются намного быстрее, чем вдали от источников тока. Авторы предположили, что блуждающие токи могут ускорять повреждение бетона и раствора каменной кладки, снижать долговечность зданий и сооружений и приводить к увеличению затрат на их содержание и ремонт.

Исследование влияния токов утечки и блуждающих токов на здания и конструкции железных дорог позволит установить критерии опасности коррозии, разработать меры по защите от нее, повышению долговечности зданий и сооружений и снижению затрат на их содержание и ремонт.

Целью исследования является установление коррозионного влияния блуждающих токов на бетон и раствор каменной кладки и обоснование мер по их защите от электрокоррозии.

Задачи исследований: обзор литературных данных и разработка гипотезы о коррозионном влиянии блуждающих токов на бетон и раствор каменной кладки; разработка методов исследований; натурное обследование зданий с повреждениями возле электрифицированных железных дорог; экспериментальное исследование влияния электрического тока на бетон; установление критериев опасности коррозии; разработка мер по защите от электрокоррозии.

Обзор литературных данных. В [1] показано, что в железобетонных конструкциях, подвергающихся воздействию электрического тока, возле арматуры бетон подвергается деструкции.

Ранее авторы выполнили теоретические исследования, которые хорошо согласовались с наблюдаемыми повреждениями бетонных и каменных водопропускных труб, мостовых опор, конструкций пассажирских платформ [2 – 6].

Были сделаны выводы:

- через сооружения, расположенные возле электрифицированных железнодорожных путей, при прохождении поездов с электрической тягой протекает электрический ток;
- на участках, электрифицированных постоянным током, этот ток явля-

ется однонаправленным пульсирующим с длительностью импульса несколько минут;

- в конструкциях, эксплуатируемых в условиях обводнения или контактирующих с влажными грунтами, однонаправленный пульсирующий ток приводит к выносу гидроксида кальция из цементного камня бетона или раствора, выщелачиванию и карбонизации бетона;

- переменный электрический ток также ускоряет растворение продуктов гидратации цемента, в наибольшей степени в области критических частот;

- критическими являются частоты: для гидроксида кальция – около 80 Гц, для гидросиликатов кальция – около 550 Гц, для гидромonosульфoалюмината кальция - около 40 Гц, для эттрингита – около 100 Гц [4];

- переменный ток промышленной частоты 50 Гц, протекающий через бетон, приводит к растворению гидроксида кальция и гидромonosульфoалюмината кальция;

- деструктивное воздействие электрического тока значительно увеличивается в конструкциях, которые контактируют с водой или омываются ею (на водотоках); для зданий и сооружений деструктивное воздействие электрического тока значительно увеличивается в условиях водонасыщенных грунтов оснований.

Разработана схема протекания блуждающих токов через конструкции зданий (рис. 1). Анализ этой схемы показывает, что ток протекает через конструкции цоколя и фундамента при наличии разности потенциалов между цоколем и удаленной точкой земли, при этом повреждения могут подвергаться цоколь и фундамент здания [8]. При наличии такой разности потенциалов следует ожидать ускорение развития повреждений. Кроме того, ток протекает через бетонные, железобетонные, каменные конструкции зданий и сооружений к ближайшим точкам заземления оборудования и заземляющим (зануляющим) шинам.

Методы исследований. О протекании электрического тока через конструкции судили по наличию на их поверхности электрических потенциалов. Возникновение потенциалов на конструкциях зданий при прохождении поездов исследовали прямыми измерениями в соответствии со схемой, приведенной на рис. 2. Измеряли синхронно разность потенциалов «рельс – удаленная точка земли» и «конструкция – удаленная точка земли». Измерение проводили в неповрежденных местах конструкций и в местах, имеющих повреждения. О критерии коррозионной опасности судили, сопоставляя имеющиеся

повреждения с величинами потенциалов. Возникновение потенциала на конструкциях зданий, расположенных на различном расстоянии от рельсового пути, при разной погоде исследовали как в натурных условиях, так и на экспериментальном участке пути, искусственно подавая на него постоянный и переменный потенциал.

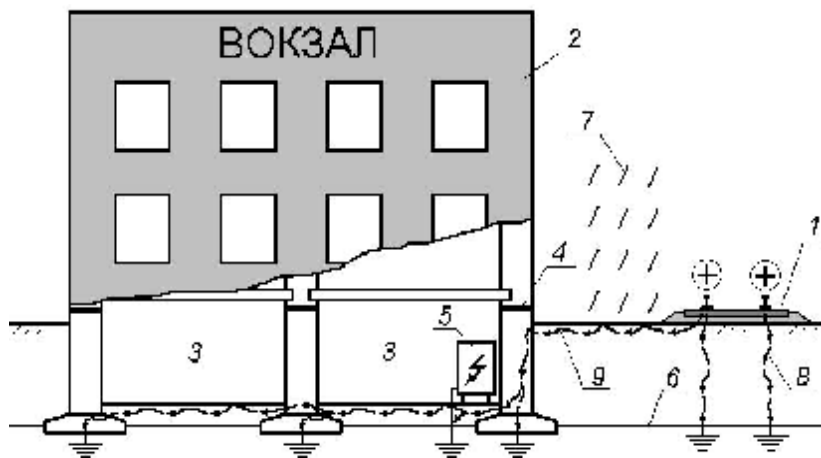


Рис. 1. Схема протекания тока через конструкции здания, расположенного возле электрифицированного постоянным током железнодорожного пути:

- 1 – электрифицированный путь; 2 – здание; 3 – сырой подвал;
- 4 – горизонтальная гидроизоляция; 5 – заземленное электрооборудование;
- 6 – уровень грунтовых вод; 7 – атмосферные осадки;
- 8 – блуждающий ток, преобладающий в сухую погоду;
- 9 – блуждающий ток, преобладающий в сырую погоду

Влияние на бетон электрического тока, эквивалентного току от электрифицированного рельсового пути (току утечки и блуждающему току) при прохождении поездов исследовали с помощью специально сконструированной лабораторной установки. Лабораторная установка (рис. 3) представляет собой ячейку 1 – полиэтиленовую емкость размером 400×400 мм, высотой 200 мм.

Исследовали образец-куб 4 с размером ребра 100 мм из бетона состава: Ц – 167, Ш – 1310, П – 667, В – 200 кг на 1 м³ ($B/C = 1,2$). Боковые грани образца на всю высоту покрывали в 2 слоя эпоксидно-каменноугольным составом ЗС-3 и слоем парафина, исключаяющего поверхностную проводимость. Образец подвешивали к установленной сверху ячейки рамке таким образом, чтобы он на 1/9 высоты выступал из воды.

На верхнюю и нижнюю грани образца при его изготовлении накладыва-

ли электроды 3 в виде стальных пластин с 64 отверстиями диаметром 10 мм (суммарная площадь отверстий – 50 % общей площади электрода, рис. 4).

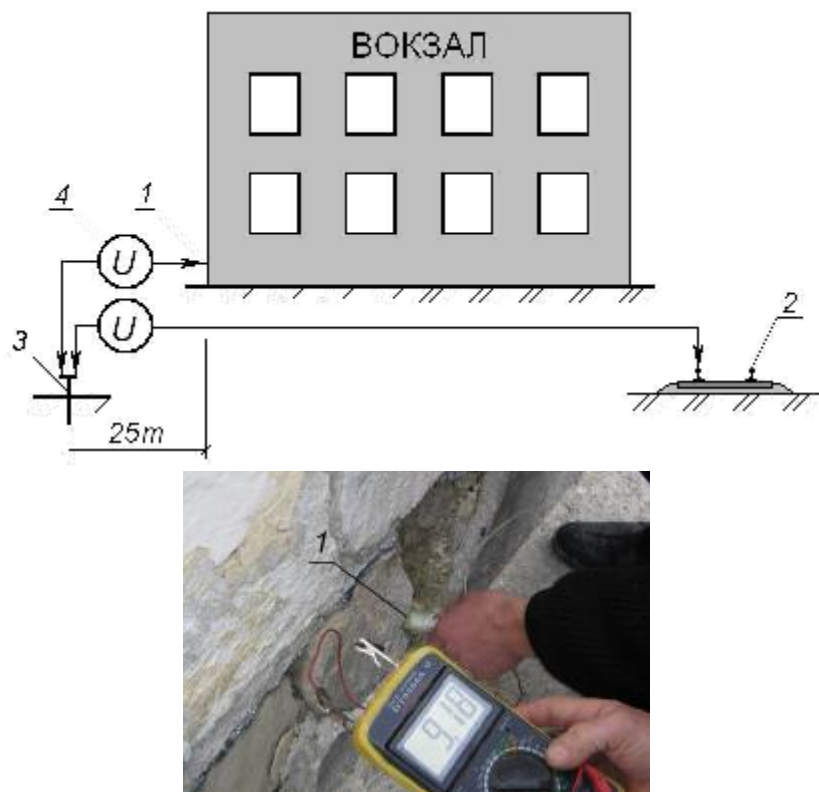


Рис. 2. Схема измерения электрических потенциалов на конструкции здания:

1 – прижатый к цоколю здания медно-сульфатный электрод;

2 – электрифицированный рельсовый путь;

3 – электрод заземления; 4 – цифровой мультиметр

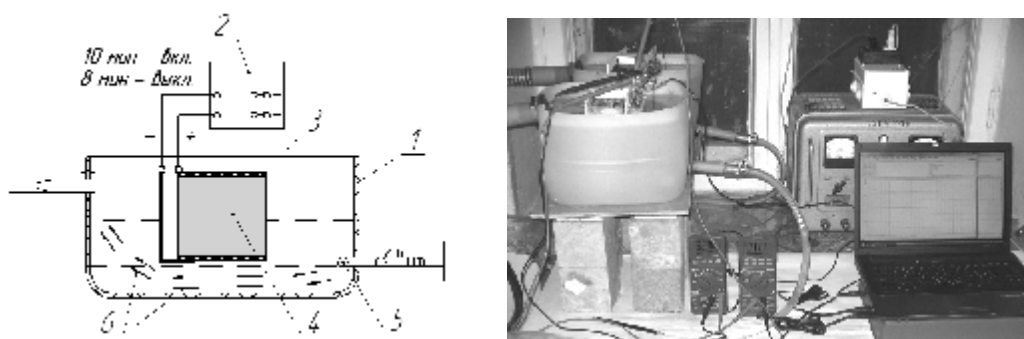


Рис. 3. Лабораторная установка для исследования воздействия электрического тока на бетон:

1 – ячейка (емкость из диэлектрического материала); 2 – блок питания;

3 – электроды-пластины с отверстиями; 4 – исследуемый образец бетона;

5 – трубка распределения потока воды; 6 – поток воды

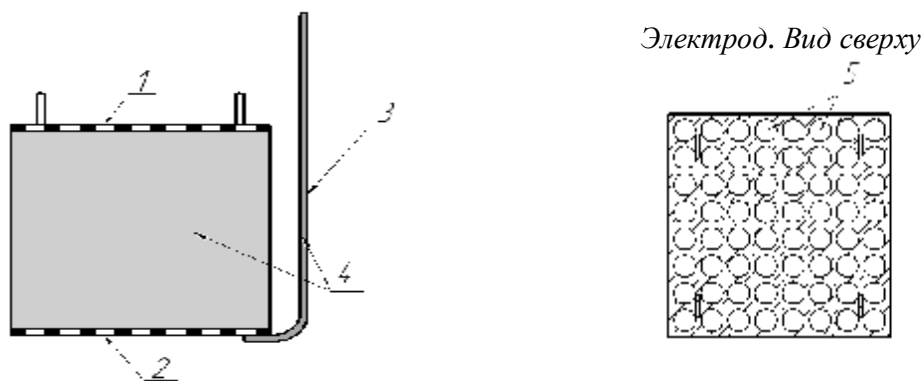


Рис. 4. Конструкция образца и закладных электродов:

1 – электрод «+»; 2 – электрод «-»; 3 – выпуск электрода «-» над поверхностью воды; 4 – образец покрыт составом ЗС-3 и воском; 5 – отверстия в электроде

Накладные электроды подключали к блоку питания 2: верхний – к положительному полюсу, нижний – к отрицательному. Блок питания в автоматическом режиме обеспечивал циклическое включение и отключение напряжения 40 В по режиму: 10 мин – включено, 8 мин – отключено. Такое циклическое электрическое воздействие приблизительно соответствует среднему потенциалу на рельсах и интервалам прохождения поездов, т.е. установленному режиму протекания тока утечки и блуждающего тока.

Под нижней гранью образца пропускали поток воды 6, входящий через перфорированную трубку 5 в нижней части ячейки, выходящий через отверстие в верхней части ее противоположной стороны, обеспечивающий наиболее интенсивный отвод продуктов выщелачивания и моделирующий контакт с грунтовой водой.

Для контроля использовали такие же образцы-кубы из бетона такого же состава. На контрольный образец № 1, помещенный в лабораторную установку, воздействовали только протоком воды, не оказывая электрического воздействия, а на контрольный образец № 2 воздействовали только стоячей водой, не оказывая воздействия ее протоком и электрического воздействия.

Показания тока, сопротивления, подаваемого напряжения и остаточной разности потенциалов на электродах автоматически регистрировались с дискретностью 2 с с помощью цифровых мультиметров Sanwa PC-510, интерфейса с ПК и программного обеспечения Sanwa PC-Link (рис. 3). Сохраненные в ПК данные дополнительно обрабатывали, строя графики изменения указанных величин в течение длительного времени. Данное циклическое электрическое воздействие на образец оказывали в течение 3600 ч, что соот-

ветствует 11500 циклам. Для железнодорожного пути с интенсивным движением количество проходящих поездов – около 50 в сутки. Поскольку каждый цикл соответствует прохождению одного поезда, указанное воздействие на образец соответствует 8 месяцам эксплуатации бетонной или железобетонной конструкции, через которую проходит ток утечки или блуждающий ток с электрифицированного железнодорожного пути. После завершения длительного циклического электрического воздействия на исследуемый образец и соответствующих воздействий на контрольные образцы в течение также 3600 ч с образцов удаляли накладные электроды и с помощью специальной установки по методике [11] исследовали безнапорную водопроницаемость бетона. После окончания исследования безнапорной водопроницаемости из каждого образца вырезали по 8 образцов-кубиков с размером ребра 40 мм: 4 – из верхней и 4 – из нижней зон образца и определяли их прочность на сжатие согласно ГОСТ 10180. При этом масштабный коэффициент получили экстраполяцией и приняли равным $a = 0,781$.

С нижней грани образца, подвергнутого длительному электрическому воздействию, отбирали корродированный цементный камень и подвергали его физико-химическим исследованиям: рентгенографическому анализу с помощью модернизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 и анализу инфракрасных спектров поглощения с помощью ИК-Фурье-спектрометра Bruker Alpha. Спектры идентифицировали по [7].

Результаты экспериментальных исследований.

Полученные при натурных исследованиях результаты измерений потенциалов на рельсе и на поврежденном месте цоколя здания вокзала на участке постоянного тока представлены на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что при прохождении поездов с электрической тягой на рельсе возникает потенциал до +22 В, при этом потенциал на поврежденном месте цоколя здания достигает +1,8 В, а его характерные изменения во времени совпадают с изменениями потенциала на рельсе. Значения потенциалов на неповрежденных местах цоколя имели существенно меньшие значения, чем в поврежденных. В других случаях отмечались потенциалы на рельсе: постоянного тока – до +90 В, переменного – до 65 В, при этом в сырую погоду на конструкциях зданий и сооружений, близкорасположенных к рельсовым участкам постоянного тока – до +9 В, переменного тока – до 8 В (рис. 6).

Такие величины потенциалов на конструкциях значительно превышали величины, измеряемые в сухую погоду.

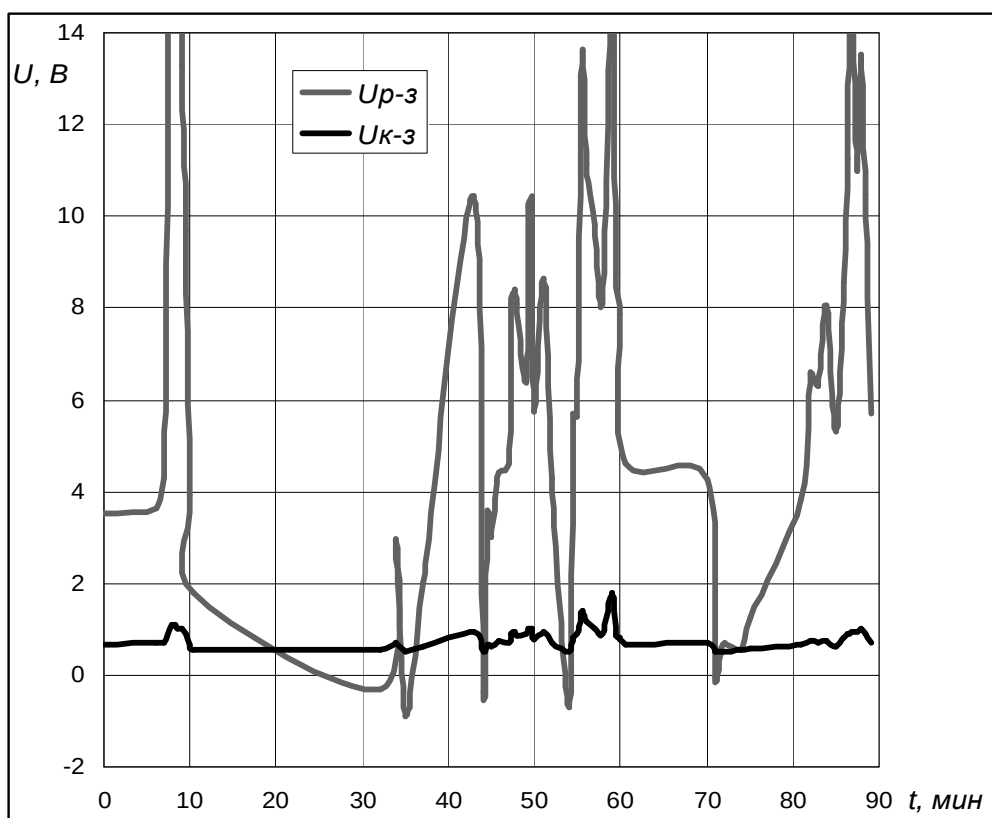


Рис. 5. Изменение потенциала на рельсе (U_{p-3}) и поверхности цоколя здания вокзала (U_{k-3}) во времени при прохождении поездов

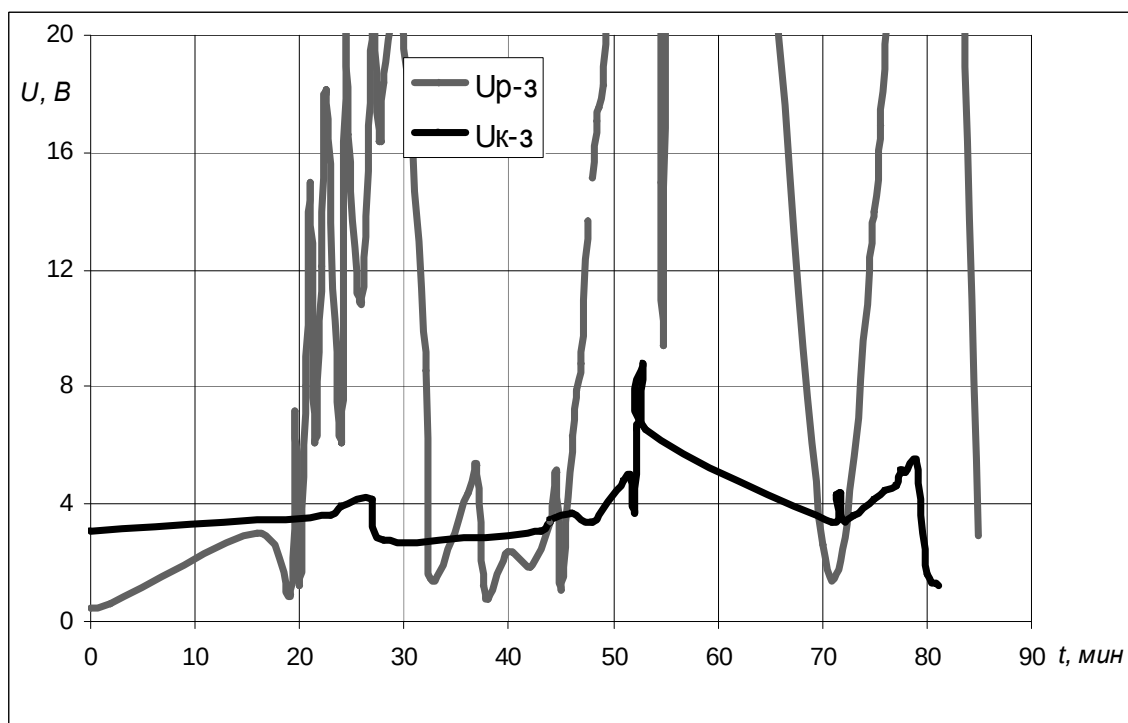


Рис. 6. Изменение потенциала на рельсе (U_{p-3}) и стальной обойме водопропускной трубы (U_{k-3}) во времени при прохождении поездов

Результаты лабораторных исследований представлены на рис. 7 ÷ 13.

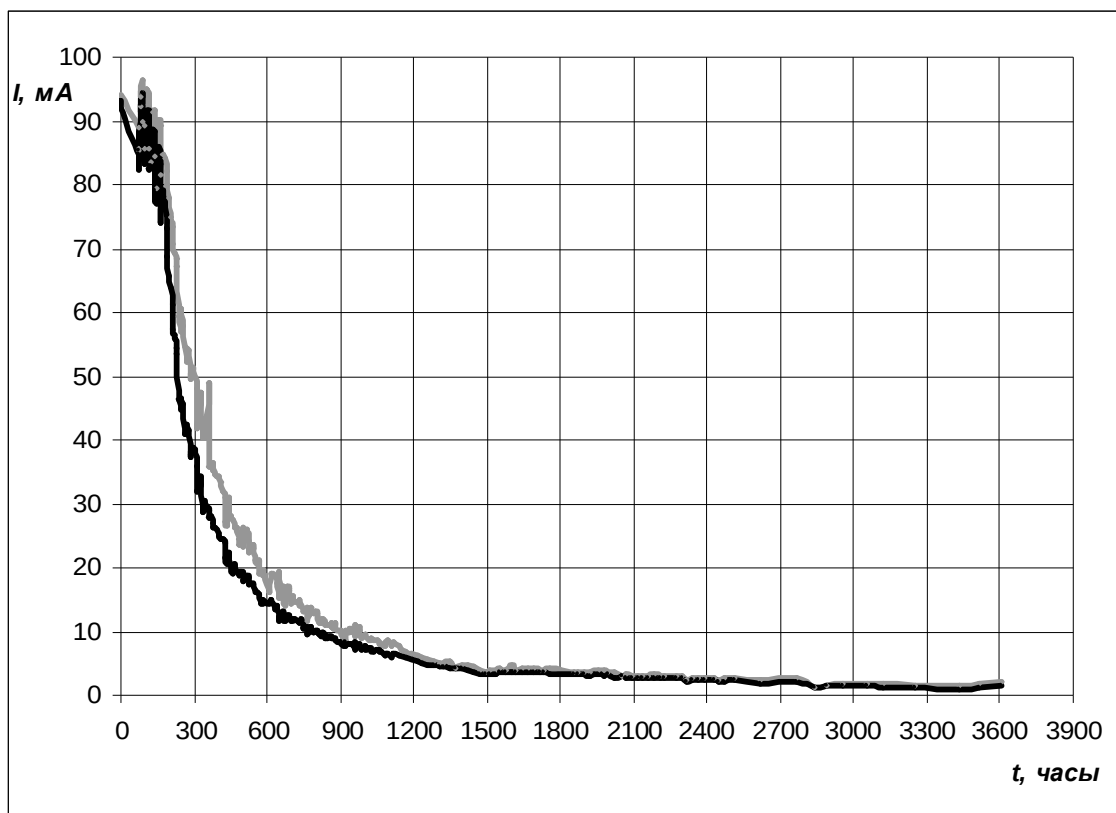


Рис. 7. Кинетика изменения тока I в образце бетона в начале (верхняя серая кривая) и в конце (нижняя черная кривая) каждого цикла при длительном циклическом электрическом воздействии

Разность тока, проходящего через образец в начале и конце каждого цикла (рис. 8), общее уменьшение тока (рис. 8) и увеличение электросопротивления образца (рис. 9) в результате длительного воздействия на него свидетельствуют о том, что за каждый цикл и в течение всего времени воздействия из образца выносятся катионы Ca^{2+} , являющиеся результатом растворения продуктов гидратации под действием электрического тока и потока воды. Также было отмечено, что после отключения питания разность потенциалов на электродах образца не исчезает мгновенно, а уменьшается постепенно в течение нескольких минут с величины $2,0 \div 2,4$ В до $0,4 \div 0,6$ В.

На рис. 10 представлены графики изменения сопротивления экспериментального образца (подвергаемого электрическому воздействию с протоком воды), контрольного № 1 (с протоком воды без электровоздействия) и контрольного № 2 (без протока воды и электровоздействия).

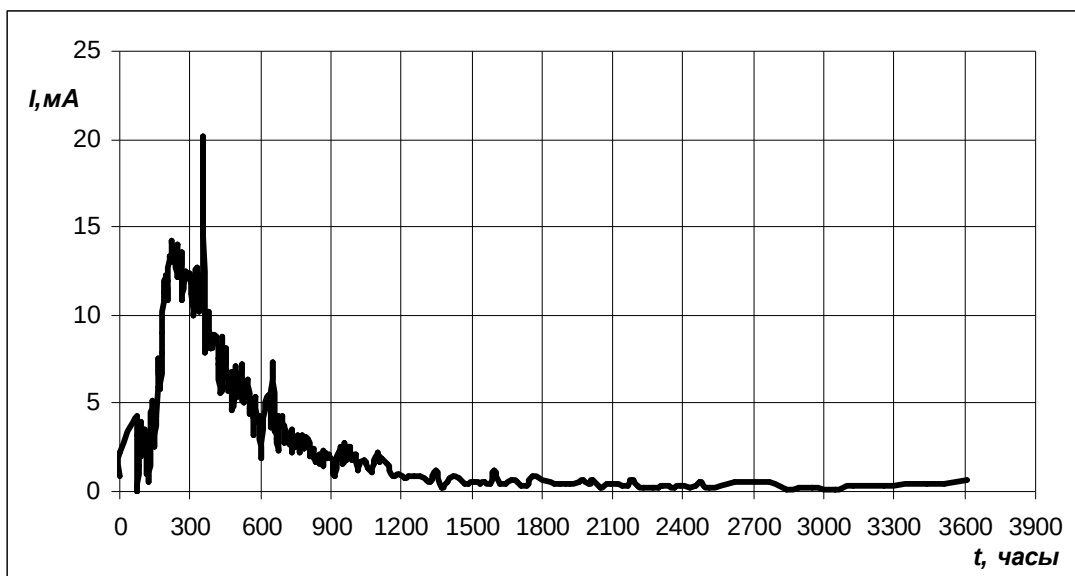


Рис. 8. Кинетика изменения разницы между током в образце в начале и в конце каждого цикла при длительном циклическом электрическом воздействии

Сопротивление основного образца после окончания исследования составило 30000 Ом, контрольного № 1 – 1000 Ом, контрольного № 2 существенно не изменилось и осталось в пределах 400 Ом. Это говорит о том, что электрическое воздействие и проток воды в несколько раз интенсифицируют выщелачивание $Ca(OH)_2$ из образца, а столь значительное изменение сопротивления основного образца, вероятно, свидетельствует о существенном снижении концентрации катионов Ca^{2+} и анионов OH^- в капиллярно-пористой системе образца.

На основании этих данных возможно рассчитать общее количество вынесенного из образца заряда и $Ca(OH)_2$ (катиона Ca^{2+}):

$$m = Q \cdot M / F,$$

где Q – вынесенный из образца заряд катионов Ca^{2+} , Кл; M – молекулярная масса $Ca(OH)_2$, 74 г/моль; F – число Фарадея, $9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль.

Результаты расчёта и графики изменения вынесенного заряда из образца бетона при длительном циклическом электрическом воздействии будут представлены в последующих публикациях.

Результаты исследования безнапорной водопроницаемости образцов представлены на рис. 11.

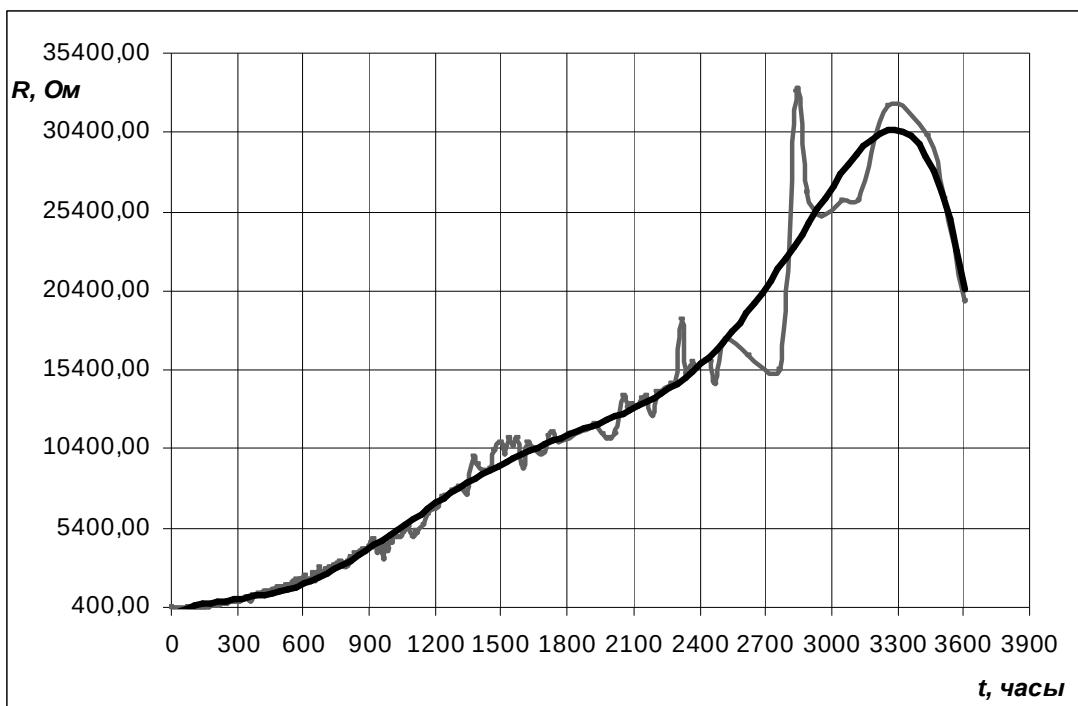


Рис. 9. Кинетика изменения электрического сопротивления образца бетона R при длительном циклическом электрическом воздействии

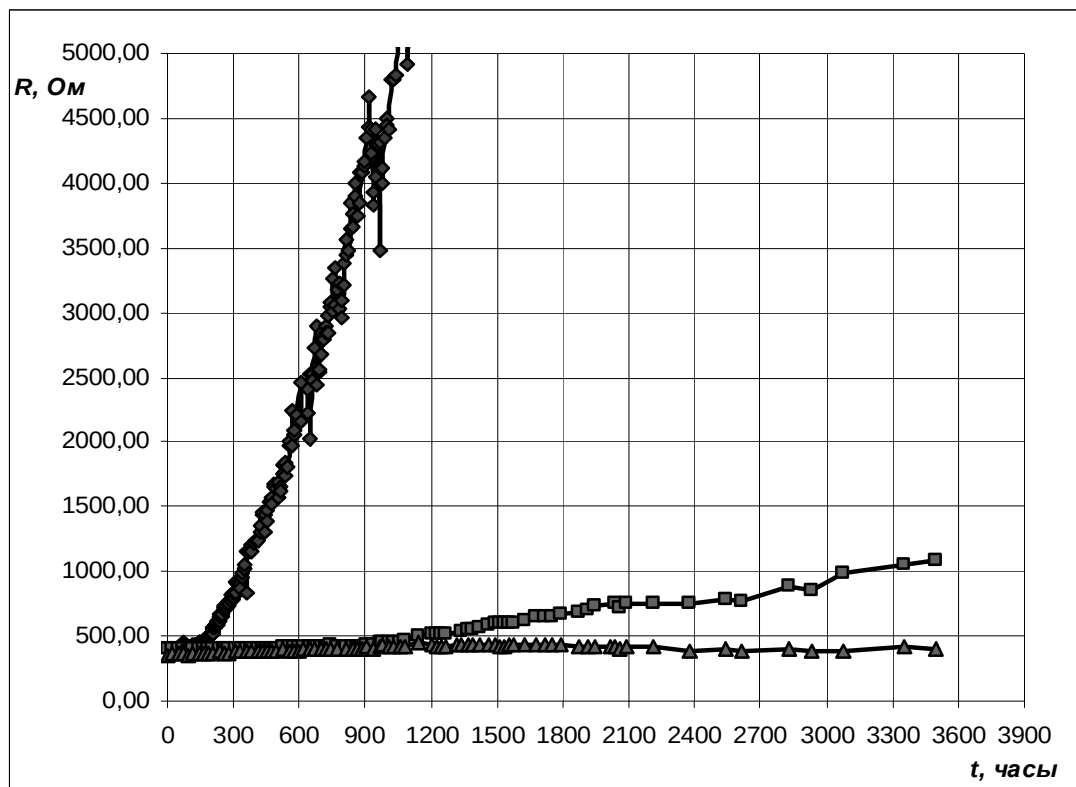


Рис. 10. Кинетика изменения электрического сопротивления образцов бетона R :
 верхняя кривая – при воздействии тока в протоке воды; средняя кривая – без воздействия
 тока в протоке воды; нижняя кривая – без воздействия тока, без протока воды

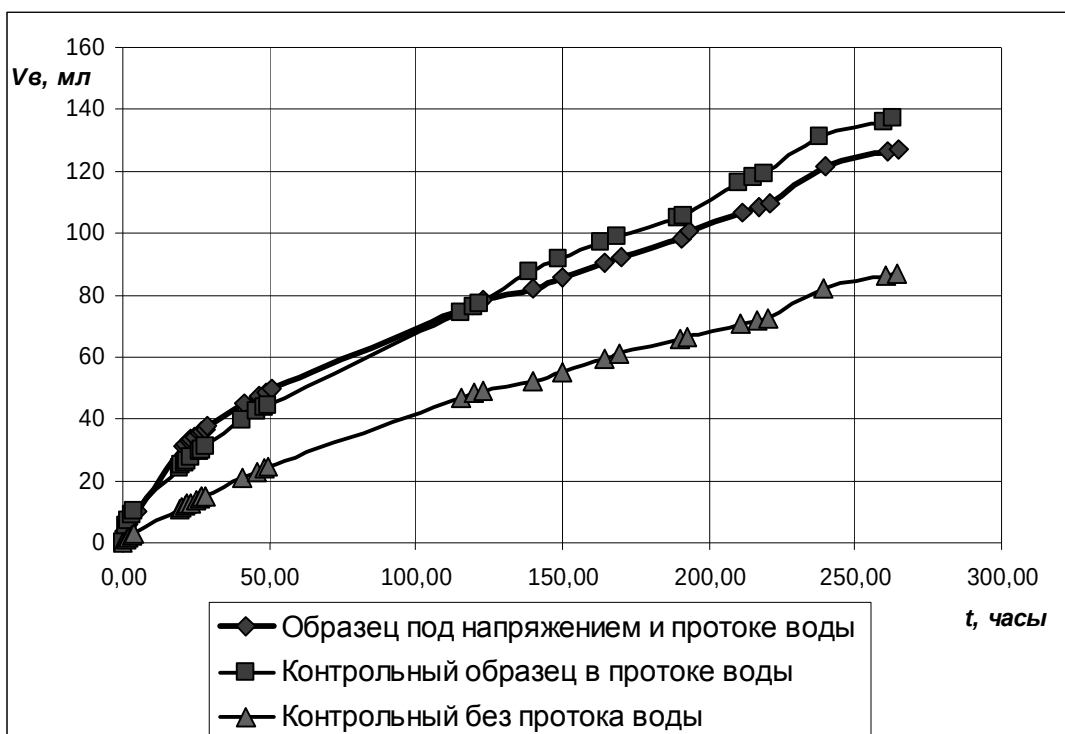


Рис. 11. График безнапорной водопроницаемости бетонных образцов

Как видно из рис. 11, контрольный образец № 1 через 270 ч испытания имел наибольшую водопроницаемость, несколько меньшую – основной исследуемый образец, а контрольный № 2 – намного меньшую, что свидетельствует о растворении цементного камня в бетоне как от действия водного потока, так и от совместного действия приложенного напряжения и протока воды. Вместе с тем, вначале графика (до 120 часов) водопроницаемость основного образца была несколько выше, чем контрольного образца № 1.

Однако, после 120 ч (11 сут) испытания водопроницаемость основного образца стала меньше, чем контрольного образца № 1, что может быть обусловлено частичной коагуляцией его пор гидроксидом железа $Fe(OH)_3$ или образованием железосодержащих продуктов гидратации (рис. 12). Следовательно, действительная водопроницаемость основного образца может быть существенно выше, чем на графике. Это свидетельствует о его значительно более высокой пористости за счет растворения части цементного камня в результате длительного циклического электрического воздействия.

Данные рис. 13 свидетельствуют о существенно меньшей прочности бетона основного исследуемого образца, подвергнутого длительному циклическому электрическому воздействию в зоне контакта с водой, по сравнению с

контрольным образцом № 1, находившимся в потоке воды без подачи напряжения, – на 21 % и по сравнению с контрольным образцом № 2, находившимся в стоячей воде, – на 18 %.



Рис. 12. Поверхность верхней грани основного образца (слева) и контрольного №1 после удаления электродов

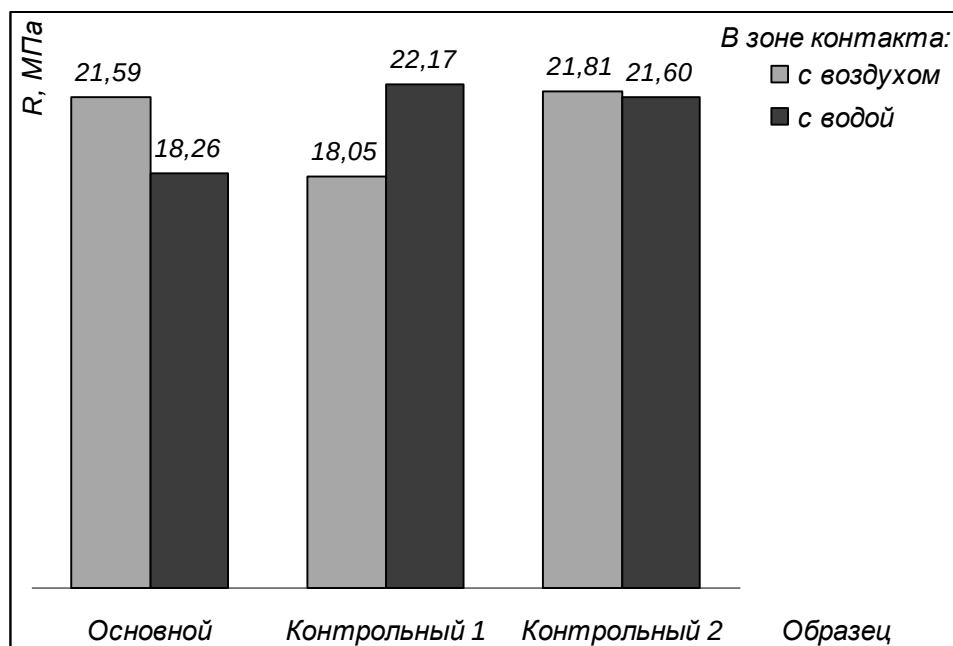


Рис. 13. Прочность бетона на сжатие R после 3600 ч циклического электрического воздействия в зоне контакта с воздухом и водой

Более высокие значения прочности основного образца в верхней зоне также обусловлены, вероятно, кольматацией пор гидроксидами железа от коррозии верхнего электрода, подключенного к положительному полюсу и являющегося анодом (рис. 12), что не наблюдается в контрольном образце № 1, находившемся в потоке воды (рис. 12).

Эти данные следует исключить из-за влияния искусственно внесенного в эксперимент фактора.

Результаты испытаний образцов на прочность и водопроницаемость, показывающие образование гидроксида железа в основном образце, свидетельствуют также о том, что наведение на арматуру железобетонных конструкций постоянного потенциала значительной величины, возможное для близкорасположенных от электрифицированного пути конструкций, депассивирует сталь под защитным слоем бетона.

Результаты физико-химических исследований продуктов коррозии, отобранных с нижней грани бетонного образца после 3600 ч циклического электродействия при напряжении 40 В представлены на рис. 14 ÷ 15.

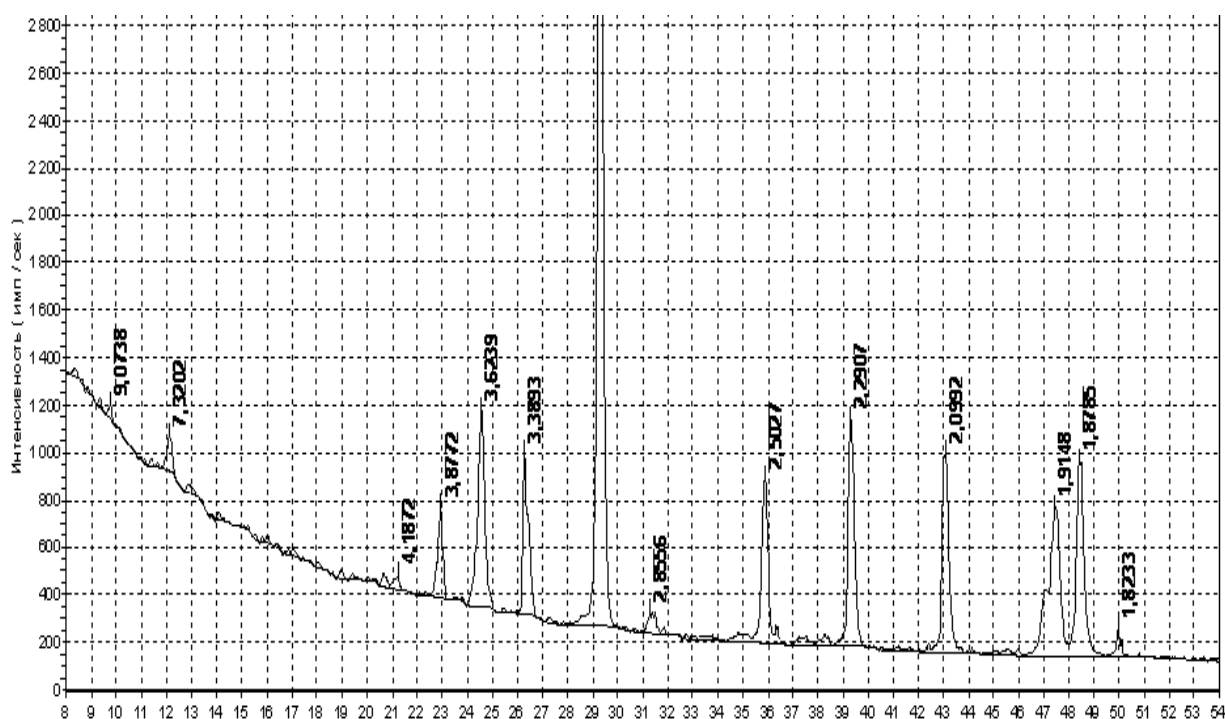


Рис. 14. Рентгенограммы цементного камня после 3600 ч циклического электрического воздействия

На рентгенограмме продуктов коррозии линии с углами 2θ и межплоскостными расстояниями для C_3S – $32^\circ 05'$ и 0,275 нм (2,78 Å); $34^\circ 08'$ и 0,261 нм (2,61 Å) и для C_2S – $33^\circ 04'$ и 0,219 нм (2,19 Å, интенсивность 100 %) практически отсутствуют.

Это свидетельствует о полном удалении выщелачиванием из цементного камня бетона негидратированных частиц цемента.

Наряду с этим на рентгенограммах отсутствуют также линии, характер-

ные для кристаллогидратов: гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 18° , 0,492 нм (4,92 Å); $34^\circ 30'$, 0,263 нм (2,63 Å); $47^\circ 10'$, 0,192 нм (1,92 Å); гидромоносульфогидроалюмината кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ – 10° , 0,89 нм (8,9 Å); 12° , 0,79 нм (7,9 Å); $19^\circ 52'$, 0,446 нм (4,46 Å); гидроалюмината кальция $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ – 11° , 0,79 нм (7,9 Å).

Вместе с тем, рентгенограмма содержит интенсивные линии кальцита CaCO_3 – 0,304; 0,291; 0,201; 0,188 нм (3,04; 2,291; 2,099; 1,915; 1,879 Å). Это свидетельствует также о выщелачивании из бетона кристаллогидратных продуктов гидратации. При выносе из бетона гидроксида кальция в поверхностных слоях разрушающегося бетона образовывался кальцит.

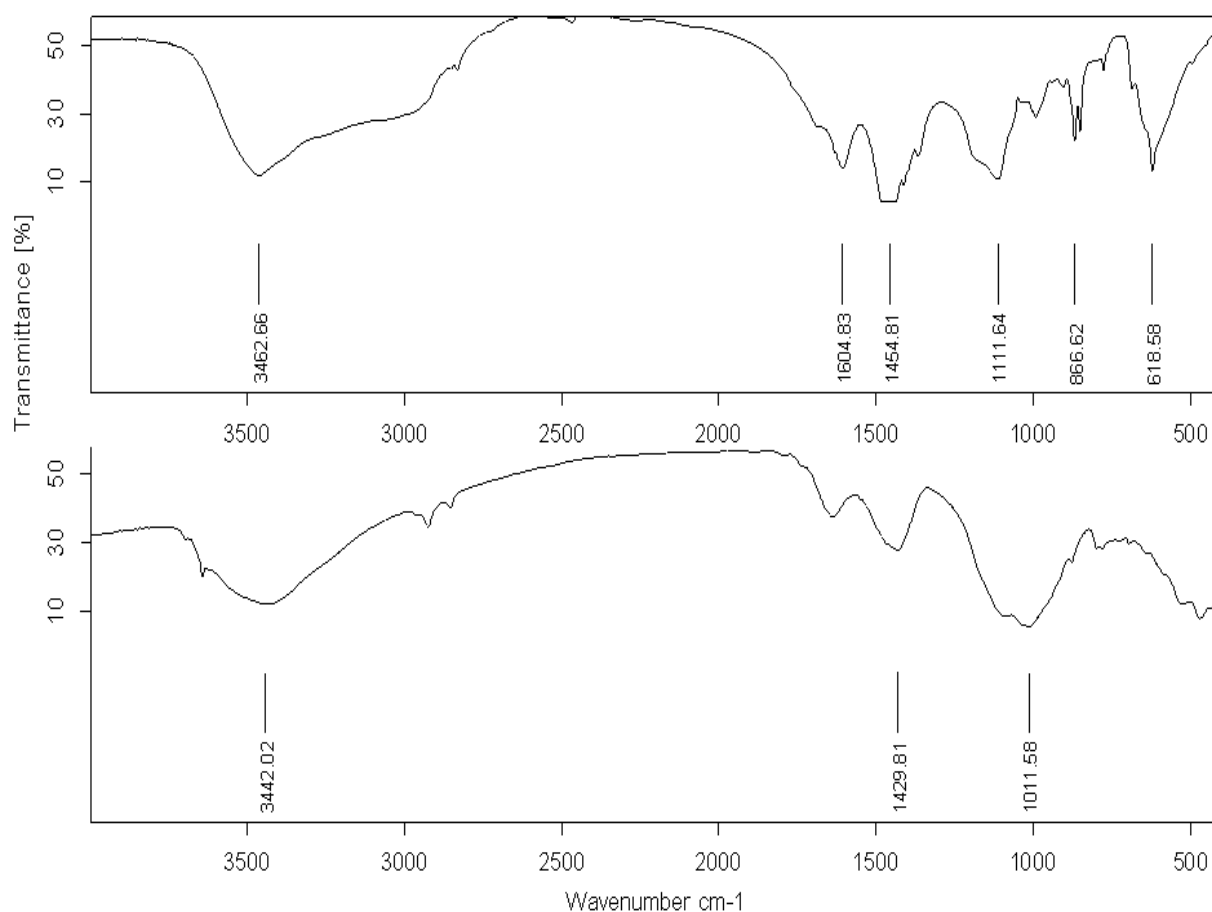


Рис. 15. Инфракрасные спектры поглощения цементного камня после 3600 ч циклического электровоздействия при напряжении 40 В (верхний спектр) и некорродированного цементного камня (нижний спектр)

Однако на рентгенограммах проявляются линии, характерные для очень низкоосновных гидросиликатов кальция типа ксонотлита $6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ –

0,705 нм (7,05 Å); 0,365 нм (3,65 Å). Остальные возможные гидросиликаты кальция на рентгенограммах не проявились из-за их рентгеноаморфности.

На ИК-спектрах полосы поглощения, характерные для гидроксида кальция (около 3620 см^{-1}) или для других кристаллогидратов также не проявились.

Сильно уменьшилась широкая полоса в области высокоосновных и среднеосновных гидросиликтов кальция ($800 \div 1100\text{ см}^{-1}$) и проявились полосы, характерные для самых низкоосновных гидросиликатов кальция: тоберморитоподобного $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – $1635, 1206, 1173 \div 1027, 675 \div 610\text{ см}^{-1}$; ксонотлита $5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $670 \div 610\text{ см}^{-1}$, остальные совпадали с тоберморитоподобными гидросиликатами кальция.

На рентгенограмме основного набора линий, характерных для кварца SiO_2 – $20^\circ 48'$ и $0,426\text{ нм}$ ($4,26\text{ Å}$); $26^\circ 38'$, $0,334\text{ нм}$, $3,34\text{ Å}$; $36^\circ 30'$, $0,246\text{ нм}$ ($2,46\text{ Å}$); $39^\circ 26'$, $0,228\text{ нм}$ ($2,28\text{ Å}$); $50^\circ 18'$, $0,182\text{ нм}$ ($1,82\text{ Å}$) не обнаруживается, что дополнительно подтверждает правильность идентификации продуктов растворения цементного камня и выводов о совместном действии электрического тока и обводнения на конструкции из бетона.

Таким образом, результаты физико-химических исследований показали, что при длительном воздействии пульсирующего постоянного тока и контакте с водой кристаллогидраты цементного камня полностью выщелачиваются, сохраняются лишь гидросиликаты кальция очень низкой основности типа тоберморита и ксонотлита.

Выводы и рекомендации.

Возникновение на конструкциях зданий и сооружений при прохождении поездов постоянных электрических потенциалов, превышающих 1 В, обуславливает коррозионное повреждение цементного камня, бетона, раствора конструкций фундаментов, нижней части стен, ускоряющее их разрушение от попеременного замораживания и оттаивания и других факторов.

Наличие на конструкциях зданий и сооружений постоянных электрических потенциалов, превышающих 1 В, свидетельствует о неудовлетворительном состоянии электрической изоляции рельсового пути – неисправности и засоренности деталей изоляции рельсовых креплений, неудовлетворительном состоянии железобетонных (засоренность отверстий для закладных болтов, трещины) и деревянных (трещины, гниль) шпал, засоренности балласта, а также о повышенной влажности грунтов [9].

В этом случае следует предпринять общие меры по повышению электрической изоляции рельсов, по обеспечению поверхностного водоотвода дождевых и талых вод, а также специальных мер по защите конструкций зданий и сооружений, в том числе специальных, разрабатываемых авторами статьи в зависимости от условий эксплуатации зданий и сооружений.

Список литературы: 1. Старосельский А.А. Электрокоррозия железобетона / А.А. Старосельский. – К.: Будівельник, 1978. – 198 с. 2. Плугин А.Н. Электрокоррозия железобетонных мостов и других искусственных сооружений / [А.Н. Плугин, А.А. Скорик, А.А. Плугин и др.] // Залізничний транспорт України. – 2004. – № 1. – С. 11 – 13. 3. Плугин А.Н. Электроосмотический перенос как фактор разрушения железобетонных и каменных опор железнодорожных мостов на водотоках / [А.Н. Плугин, А.А. Плугин, С.В. Мирошниченко и др.] // Зб. наук. праць ЛНАУ. Серія «Технічні науки». – Луганськ: ЛНАУ, 2007. – № 71 (94). – С. 189 – 196. 4. Плугин А.Н. Механизм электрокоррозии бетонных конструкций пульсирующим однонаправленным блуждающим током или током утечки / [А.Н. Плугин, А.А. Плугин, С.В. Мирошниченко и др.] // Науковий вісник будівництва. – 2007. – Вип. 42. – С. 106 – 111. 5. Плугин А.Н. Механизм разрушения кирпичной кладки водопропускной трубы переменным блуждающим током или током утечки / [А.Н. Плугин, А.А. Плугин, О.С. Герасименко и др.] // Науковий вісник будівництва. – 2007. – Вип.42. – С. 112 – 119. 6. Плугин А.А. Теоретические предпосылки защиты бетонных, железобетонных и каменных конструкций от переменных токов утечки / [А.А. Плугин, А.А. Дудин, Ал.А. Плугин и др.] // Науковий вісник будівництва. – 2008. – Вип. 47. – С. 179 – 184. 7. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа цементных материалов / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высш. шк., 1981. – 335 с. 8. Плугин А.Н. Блуждающие токи на конструкциях, зданиях и сооружениях, расположенных вблизи электрифицированных постоянным током участков железных дорог / [А.Н. Плугин, А.А. Плугин, О.А. Калинин и др.] // Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті: зб. наук. праць. – Х.: УкрДАЗТ, 2009. – Вип. 109. – С. 131 – 143. 9. Плугин А.Н. Электрическое сопротивление железобетонных шпал с различными типами рельсовых креплений / [А.Н. Плугин, Ал.А. Плугин, А.А. Дудин, А.А. Плугин] // Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті: зб. наук. праць. – Х.: УкрДАЗТ, 2009. – Вип. 111. 10. Plugin A.N. Research of influence of leakage currents and stray currents on railways on buildings and constructions / [A.N. Plugin, A.A. Plugin, O. Plugin et al.] // 17th Internationale Baustofftagung. – Weimar: Ibausil, 2009. – Band 2. – P. 1-1145 – 1-1150. 11. Пат. 10183 UA, МПК 6 G01N15/08. Спосіб визначення водонепроникності бетону та виробів / А.М. Плугін, І.Г. Прокопова, Д.М. Косінов; заявитель и патентообладатель ХарДАЗТ. – № 94042090. – Заявл. 15.04.94. – Опубл. 25.12.98. – Бюл. № 6.

Поступила в редколлегию 26.11.09

А.А. ПЕСТИНА, канд. техн. наук, ХГУПТ

Е.П. ПИВОВАРОВ, канд. техн. наук, ХГУПТ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ РЕАКЦИЙ,
ПРОТЕКАЮЩИХ В СИСТЕМЕ
«АЛЬГИНАТ НАТРИЯ – CaCO_3 – D-ГЛЮКОНО- δ -ЛАКТОН»**

В статті досліджено реакції, що протікають у системі «альгінат натрію – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон» та встановлено їх стехіометрію. Показано, що оптимальне співвідношення рецептурних компонентів, яке забезпечує необхідні структурно-механічні властивості продукту складає CaCO_3 :D-глюконо- δ -лактон = 1:2, $\text{AlgNa}:\text{CaCO}_3$ = 4:1.

Reactions which are flows in the system «sodium alginate – CaCO_3 – D-glucono- δ -lactone» are investigated in the article and their stoichiometry are determined. It is determined that optimal correlation of receipt components which gives optimal structurally-mechanical properties of the product is CaCO_3 :D-glucono- δ -lactone = 1:2, $\text{AlgNa}:\text{CaCO}_3$ = 4:1.

Постановка проблемы в общем виде. В современных экономических условиях актуальными являются исследования, направленные на создание новых продуктов питания, обладающих улучшенными свойствами. Разработанный авторами реструктурированный полуфабрикат из дыни [1] – продукт принципиально новый на рынке Украины. Его основным достоинством является способность сохранять форму и текстуру в процессе технологической обработки, что дает возможность широко использовать его в составе кулинарной продукции. Разработке технологии реструктурированного полуфабриката из дыни предшествовали исследования, связанные с возможностью использования системы «альгинат натрия – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон» для структурирования дынного пюре. С этой целью были изучены реакции, протекающие в системе, а также влияние на них технологических факторов.

Анализ последних исследований и публикаций. Анализ последних исследований и публикаций показал, что в литературе отсутствуют данные по созданию реструктурированных продуктов на основе дынного пюре. Не представлены исследования по использованию для этой цели гелеобразующей системы «альгинат натрия – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон». Не изучены основные принципы гелеобразования в этой системе.

Цель и задание статьи. Целью данной статьи является определение стехиометрии реакций, протекающих в системе «альгинат натрия – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон», что даст возможность обеспечить необходимые условия гелеобразования и получить продукт с заданными свойствами.

Изложение основного материала исследования. Согласно стехиометрии реакций, протекающих в системе «альгинат натрия – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон» [2] 1 моль CaCO_3 реагирует с 2 молями D-глюконо- δ -лактона. Теоретически такое молярное соотношение должно обеспечить полное растворение карбоната кальция при сохранении в системе нейтрального значения pH, что может быть достигнуто при условии полного расходования протона водорода, образовавшегося в результате гидролиза D-глюконо- δ -лактона, на растворение CaCO_3 , а не на изменение pH системы.

Для проверки данной гипотезы нами установлены закономерности растворимости фиксированной навески CaCO_3 ($m = 1,0$ г) при изменении концентраций D-глюконо- δ -лактона в пределах от $0,4 \cdot 10^{-1}$ до $3,6 \cdot 10^{-1}$ моль/л при 20°C (рис. 1).

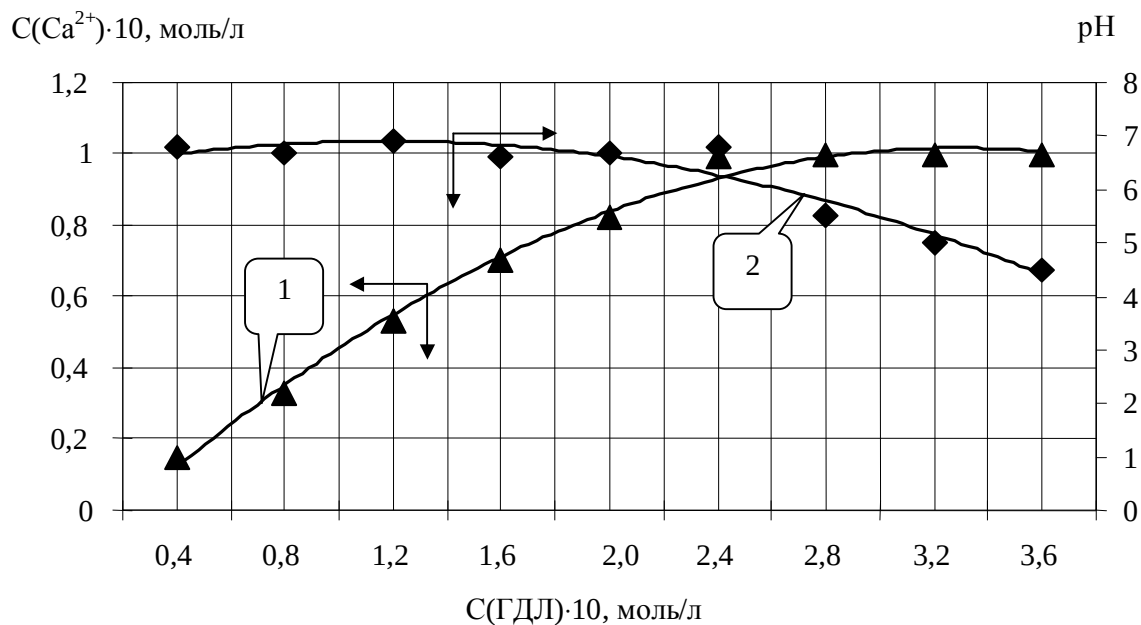


Рис. 1. Зависимость растворимости CaCO_3 (1) и значений pH (2) от концентрации D-глюконо- δ -лактона ($t = 20^\circ\text{C}$)

Анализ результатов показывает, что с увеличением концентрации D-глюконо- δ -лактона от $0,4 \cdot 10^{-1}$ до $2,4 \cdot 10^{-1}$ моль/л увеличивается ионная концентрация кальция в растворе (кривая 1). При определенных соотношениях

компонентов в раствор переходит 78 ± 2 % внесенного карбоната кальция. Величина pH системы остается близкой к нейтральному и колеблется в пределах $\text{pH} = 6,8 \pm 0,1$ до полного растворения навески.

Начиная с концентрации D-глюконо- δ -лактона $2,4 \cdot 10^{-1}$ моль/л происходит постепенное подкисление системы. Этот факт может иметь следующее объяснение: вероятно, что при данной концентрации $(2,0 - 2,4) \cdot 10^{-1}$ моль/л D-глюконо- δ -лактона, соответствующей молярному соотношению компонентов CaCO_3 : D-глюконо- δ -лактон близко 1 : 2, для полного растворения навески CaCO_3 необходим определенный избыток ионов H^+ . Поэтому дальнейшее добавление D-глюконо- δ -лактона приводит к накоплению непрореагировавших ионов водорода, в результате чего pH системы монотонно понижается. При концентрации $3,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л, что соответствует молярному соотношению CaCO_3 : D-глюконо- δ -лактон = 1 : 3 pH достигает значения близкого к 5,0, что существенно изменяет условия растворимости альгината натрия. Таким образом, можно констатировать, что при наличии CaCO_3 в системе в виде нерастворимого избыточного компонента, растворение CaCO_3 протекает при значениях pH близких к нейтральным. При полном растворении CaCO_3 происходит относительное накопление избытка H^+ , результатом чего является подкисление среды, фактически происходящее только после полного растворения навески соли. Из анализа данных следует предположить, что рациональным условием для растворения будет молярное соотношение компонентов 1 : 2, что по значениям pH совпадает с условием максимальной растворимости альгината натрия. Однако следует учитывать, что введение третьего компонента, а именно альгината натрия, может привести к полному растворению остаточного CaCO_3 , поскольку связывание ионов кальция третьим компонентом будет постоянно сдвигать равновесие вправо, что обеспечит полноту растворения соли. Естественным условием при этом является также присутствие D-глюконо- δ -лактона, как донора H^+ . Исходя из диаграммы растворимости [2], скорость растворения CaCO_3 при значениях pH близких к нейтральному, будет низкая и значительно возрастет при сдвиге в кислую область.

Непрямым выводом из характера кривых, приведенных на рис. 1, является выполнение условия превышения концентрации CaCO_3 по потенциальному количеству ионов Ca^{2+} над концентрацией D-глюконо- δ -лактона по стехиометрическому соотношению H^+ и Ca^{2+} , что при любых условиях обеспечит стабильные нейтральные значения pH. Этот факт очень важен с точки

зрения соблюдения условий растворимости альгината натрия [3].

Таким образом, в соответствии с экспериментальными исследованиями и стехиометрией приведенных реакций, молярное соотношение CaCO_3 : D-глюконо- δ -лактон = 1 : 2 является рациональным и принято нами для любых концентраций альгината натрия. Безусловно, что абсолютные величины должны быть подчинены концентрации альгината натрия в соответствии с принятой рецептурой. Данное соотношение обеспечивает нейтральное значение pH, в результате чего образуются гели с наиболее плотной и однородной структурой. Как показали экспериментальные данные, при изменении этого соотношения как в одну, так и в другую сторону, происходит ухудшение структуры геля вплоть до полного её разрушения. Основной причиной этого является то, что в результате увеличения концентрации одного из компонентов происходит увеличение скорости реакции, что негативно сказывается на структуре образовавшегося геля. Кроме того, при избытке D-глюконо- δ -лактона часть ионов водорода остается непрореагировавшими, в результате чего pH системы понижается. При избытке CaCO_3 он также реагирует не полностью и частично остается в осадке.

Согласно литературным данным [4, 5], главным условием формирования геля необходимой структуры является относительное превышение концентрации ионов Ca^{2+} над концентрацией ионизированных остатков гулурановой кислоты. В то же время, с технологической точки зрения, чтобы избежать синерезиса или уменьшить его, в системе должен быть избыток альгината натрия. Поэтому для формирования рецептуры важным является как определение концентрации альгината натрия, что есть условием получения продукта с необходимой текстурой, так и определение концентрации ионов кальция, связываемых им в результате гелеобразования, т.е. «емкости» альгината по кальцию. Для четкого прогнозирования соотношения нами в качестве источника ионов кальция использовалась его растворимая соль CaCl_2 , так как в рассматриваемой системе «альгинат натрия – CaCl_2 » однозначно можно определить количество ионов Ca^{2+} в растворе. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

Исходя из того, что CaCl_2 полностью растворим в воде, можно предположить, что точки перегиба на кривых, свидетельствующие о прекращении роста прочности геля при увеличении концентрации ионов Ca^{2+} , соответствуют стехиометрии реакции между альгинатом данной концентрации и Ca^{2+} , чему также соответствуют определенные значения $G_{\text{упр.}}^0$. В дальнейшем эти

результаты могут быть использованы для оценки взаимодействия альгината натрия с CaCO_3 в присутствии D-глюконо- δ -лактона.

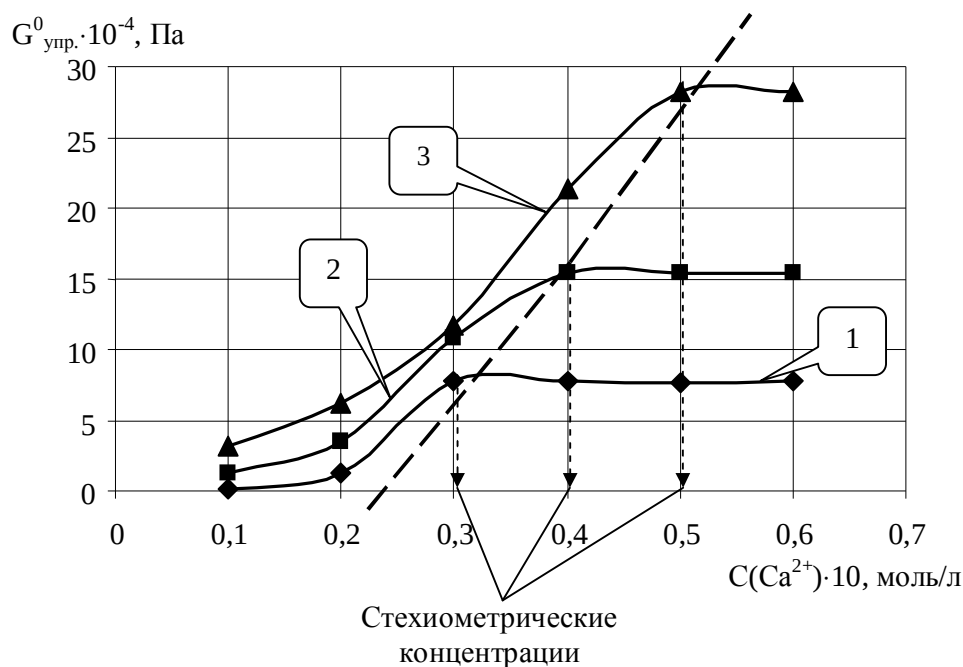


Рис. 2. Зависимость модуля мгновенной упругости гелей альгината кальция от концентрации Ca^{2+} при концентрации альгината натрия: 1 – 1,0 %; 2 – 1,5 %; 3 – 2,0 % и $\text{pH} = 6,9 \pm 0,1$; 4 – прямая стехиометрии.

Так, с учетом этих данных было определено стехиометрическое соотношение $\text{AlgNa}:\text{CaCO}_3$ для системы «альгинат натрия – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон» при фиксированном молярном соотношении CaCO_3 : D-глюконо- δ -лактон = 1 : 2 и различных концентрациях альгината натрия. Кривые, представленные на рис. 2, характеризуют сложную зависимость модуля упругости от концентраций альгината натрия и Ca^{2+} при гелеобразовании. Первоначально для всех концентраций альгината при увеличении в системе концентрации Ca^{2+} идет нарастание модуля упругости, скорее всего за счет более полного насыщения карбоксильных групп альгината ионами кальция. Достигнув максимума, модуль упругости больше не меняется, что по-видимому объясняется полнотой прохождения реакции. Образующаяся точка перегиба, вероятно, характеризует концентрацию насыщения карбоксильных групп и позволяет рассчитать соотношение компонентов, которое может быть принято как параметр рецептур разрабатываемых изделий. Следует отметить, что при всех концентрациях альгината точка перегиба на кривых соответствует массовому соотношению $\text{AlgNa} : \text{CaCO}_3 = 4 : 1$, что свидетельствует о дости-

жении в этой точке стехиометрии данной реакции. Это позволило нам в дальнейшем зафиксировать соотношение AlgNa : CaCO₃ для технологических разработок на уровне 4 : 1 г/г.

Линию 4, проведенную через точки перегиба, можно условно принять за прямую, очерчивающую геометрическую закономерность стехиометрического равновесия при данных условиях для данных значений концентраций альгината натрия. С использованием регрессионного анализа для концентраций альгината натрия 1,0 %...2,0 % получено уравнение этой прямой:

$$G_{\text{упр.}}^0 = 10250000C(\text{Ca}^{2+}) - 238900.$$

При помощи этого уравнения можно получить значение модуля упругости, отвечающего стехиометрическому соотношению компонентов AlgNa : CaCO₃ при любом значении концентраций этих компонентов.

Выводы.

Таким образом, на основании проведенных исследований определены стехиометрические соотношения компонентов в реакциях, протекающих в системе «альгинат натрия – CaCO₃ – D-глюконо-δ-лактон», а именно:

- CaCO₃ : D-глюконо-δ-лактон = 1 : 2 (моль),
- AlgNa : CaCO₃ = 4 : 1(г).

Полученные результаты позволяют грамотно подобрать состав рецептурных компонентов реструктурированного полуфабриката из дыни и смоделировать технологический процесс его производства.

Список литературы: 1. *Пестіна Г.О.* Технологія реструктурованого напівфабрикату з дині / *Г.О. Пестіна, Є.П. Пивоваров* // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі: зб. наук. праць. – Харків: ХДУХТ, 2006. – Вип. 1. – С. 40 – 49. 2. *Пестіна Г.О.* Гелеутворення в системах на основі альгінату натрію / *Г.О. Пестіна* // Обладнання та технології харчових виробництв: темат. зб. наук. праць. – Донецьк: Дон ДУЕТ, 2005. – № 12 (1). – С. 173 – 178. 3. *Пестіна Г.О.* Вивчення умов розчинності компонентів системи «альгінат натрію – CaCO₃ – D-глюконо-δ-лактон» / *Г.О. Пестіна, Є.П. Пивоваров* // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі: зб. наук. праць. – Харків: ХДУХТ, 2008. – Вип. 1. – С. 400 – 406. 4. *Haug A.* Correlation between chemical structure and physical properties of alginates / [A. Haug, S. Myklestad, B. Larsen et al.]. // Acta. Chem. Scand. – 1967. – Vol. 21. – P. 768 – 778. 5. *Grant G.T.* Biological interaction between polysaccharides and divalent cations: the egg box model / [G.T. Grant, E.R. Morris, D.A. Rees et al.] // FEBS Lett. – 1973. – Vol. 32. – P. 195 – 198.

Н.А. АВРАМЕНКО, В.В. ЛЕВЕНЕЦ, канд. физ.-мат. наук,
А.П. ОМЕЛЬНИК, Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ

ДЕТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЛИНИЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ 3,4-БЕНЗПИРЕНА И 1,12-БЕНЗПЕРИЛЕНА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Детально вивчені лінії в діапазоні 400 – 470 нм у квазілінійчатих спектрах флуоресценції поліциклічних ароматичних вуглеводнів 3,4-бензпірена й 1,12-бензперілена в н-гексані й ацетоні при температурі 77К. Описано методику й установку стаціонарної люмінесцентної спектроскопії на основі двох монохроматорів. Установлений ступінчастий вигляд мультиплетів у контурах смуг ліній. Наведено таблиці енергій в окремих контурах БФЛ+ФК ліній, амплітудних і інтегральних величин інтенсивностей для даних умов вимірів.

Lines over the range 400 – 470 nanometers in quasilinear spectra of fluorescence of polycyclic aromatic hydrocarbons 3,4-benzopirena and 1,12-benzperilena in n-geksane and acetone are in details studied at temperature 77K. The technique and installation of stationary luminescent spectroscopy on the basis of two monochromators is presented. It is installed stepping an aspect of multiplets in contours of strips of lines. Tables energy in separate contours NFL+FW of lines, peak and integrated magnitudes intensities for the given conditions of measurements are resulted.

Введение.

Необходимость изучения ПАУ связана с широким распространением этих веществ в окружающей среде и влиянием их на здоровье человека. Главный источник ПАУ в экологии – сжигание органических веществ в производственной сфере и автотранспорт.

Среди ПАУ выделяется ряд веществ по степени снижения канцерогенности, подробно рассмотренной в [1], где причины канцерогенности связываются с определенными центрами биохимической активности молекул этих веществ.

Одним из самых опасных считается 3,4-бензпирен (БП) (1-й класс опасности) из-за степени канцерогенности и широким распространением в окружающей среде.

В связи с этим для БП выработаны предельно допустимые концентрации (ПДК), составляющие для атмосферного воздуха 0,001 мкг/м³, воздуха рабо-

чей зоны – 0,15 мкг/м³, воды – 0,005 мкг/л, почвы – 20 мкг/кг [2, 3]. Широко известным эффективным методом [4 – 6] для изучения структуры сложных органических молекул в задачах экологического мониторинга и исследования канцерогенности является метод измерения индуцированной люминесценции. В частности, значительное распространение получил метод на основе эффекта Шпольского [7, 8] – получение квазилинейчатых спектров (КЛС) флуоресценции и фосфоресценции молекул в твердых растворах при низких температурах (например, температурах жидкого азота и гелия).

На основе измерений в таких условиях с помощью этого эффекта в литературе приводятся виды спектров, данные по длинам волн и интенсивностям люминесценции различных органических молекул. Например, хорошо известен атлас [9], а также работа [10], где для большого числа ПАУ приведена информация об основных положениях линий и их примерных интенсивностях в КЛС при низких температурах. Приведенная в [9, 10] информация позволяет проводить удовлетворительный качественный и количественный анализ, при котором вначале проводится идентификация вещества ПАУ по двум-четырем линиям люминесценции, после чего методами внешнего стандарта или внутренних добавок вычисляется концентрация по величине интенсивности одной из этих линий. Однако для решения задачи изучения молекулярных механизмов степени канцерогенности ПАУ необходимо детальное исследование строения молекул этих веществ.

Одной из сторон решения этой задачи является изучение люминесцентных и абсорбционных характеристик для определения различных физических параметров сложной органической молекулы. Поэтому в данной работе поставлена задача уточнения местоположения и интенсивностей линий люминесценции ПАУ на примере флуоресценции БП и 1,12-бензперилена (БПЛ) в органических растворителях при 77 К.

Экспериментальная часть.

Для измерения флуоресценции использованы растворы стандартов 3,4-бензпирена и 1,12-бензперилена (Quality Assurance Materials Bank) с концентрацией 0,125 мкг/мл ($\sim 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л БП(C₂₀H₁₂) и $\sim 4,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л БПЛ(C₂₂H₁₂)).

В качестве растворителей использовались н-гексан и ацетон. Измерения флуоресценции проведены на установке стационарной люминесцентной спектроскопии на основе двух монохроматоров МДР-23, первый из которых

был возбуждающим (осуществлял монохроматизацию возбуждающего излучения), второй – измеряющим.

Подробное описание установки приведено в [11].

Источник возбуждения – ультрафиолетовая лампа ДРТ-230, линия ртути 365,5 нм которой выделялась первым монохроматором для возбуждения флуоресценции стандартного раствора ПАУ в пробирке, находящейся в стеклянном сосуде Дьюара в жидком азоте.

Спектр флуоресценции регистрировался на выходе второго монохроматора с помощью ФЭУ-100 (200 – 800 нм). В первом монохроматоре применена дифракционная решетка 1200-I (200 – 500 нм) с максимальной концентрацией энергии в районе 250 нм, во втором – 1200-II (350 – 1000 нм) с концентрацией энергии в районе 500 нм. Входная и выходная щели первого монохроматора для получения максимальной интенсивности линии возбуждения были полностью открыты (2,2 мм).

Входная щель второго монохроматора – 1 мм, выходная для наилучшей детализировки спектра – 0,04 мм, то есть спектральная линейная ширина щели составляла 0,052 нм, а энергетическая ширина щели на линии 400 нм равна $3,25 \text{ см}^{-1}$, на линии 450 нм – $2,57 \text{ см}^{-1}$. Шаг сканирования был выбран 0,1 нм для оптимального соответствия по порядку величины со щелью.

Управление исполнительными механизмами, блоками питания и регистрирующими блоками осуществлялось программно-аппаратным комплексом, в состав которого входит модуль на основе микроконтроллера и программного обеспечения ПК. В связи с необходимостью в экологических задачах проводить измерения концентрации ПАУ в широком диапазоне от предела обнаружения $\sim 10^{-11}$ г/мл до высоких концентраций $\sim 10^{-5}$ г/мл программное обеспечение позволяет оперативно изменять число выборок аналого-цифрового преобразователя на каждом шаге решетки в диапазоне $N_{\text{АЦП}} = 1 \div 30000$. Время на одну выборку АЦП составляет $\sim 0,1$ мсек.

В наших измерениях выбрано $N_{\text{АЦП}} = 5000$, что является оптимальным компромиссом между чрезмерным увеличением времени набора спектра и достижением наилучшей детализировки контуров линий и увеличения соотношения «сигнал-шум». С учетом диапазонов времени, необходимого на полный цикл измерения на одном шаге, реальная скорость сканирования для $N_{\text{АЦП}} = 5000$ составляла ~ 2 нм/мин. Спектральный фон измерялся на чистых растворителях при идентичных со стандартными растворами условиях и при полном исключении фоновых подсветок.

Результаты и обсуждение.

Общий вид полученных типичных спектров флуоресценции БП и БПЛ представлен на рис. 1 и рис. 2.

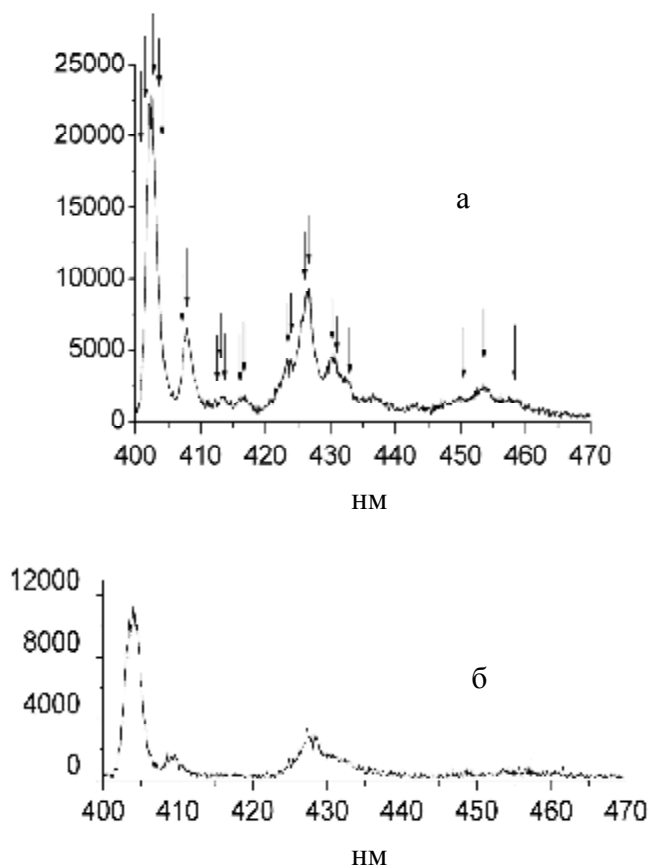


Рис. 1. Спектры флуоресценции при 77 К: БП в н-гексане (а), БП в ацетоне (б).

Стрелками отмечены положения линий согласно [9, 10].

Ось ординат – относительная интенсивность.

На всех приведенных рисунках стрелками указаны положения основных линий, приведенных в [9, 10].

Видно, что в приводимых в данной работе спектрах с достижением максимально возможной статистики набора для увеличения соотношения «сигнал-шум» получена более полная численность полос линий, их детализовка и интенсивность.

При идентификации положения линий выбраны следующие критерии.

Первый: критерий Рэлея, при котором две линии-полосы равной интенсивности считаются разрешенными, если величина «провала» между ними составляет не менее половины максимальных значений [6].

Второй: для разрешения линий достаточно просто наличие «провала» между ними [6].

Третий: представление одной линии-полосы на склоне другой в виде «ступеньки». Все три критерия часто реализуются на практике, в качестве примера можно привести [12, 13].

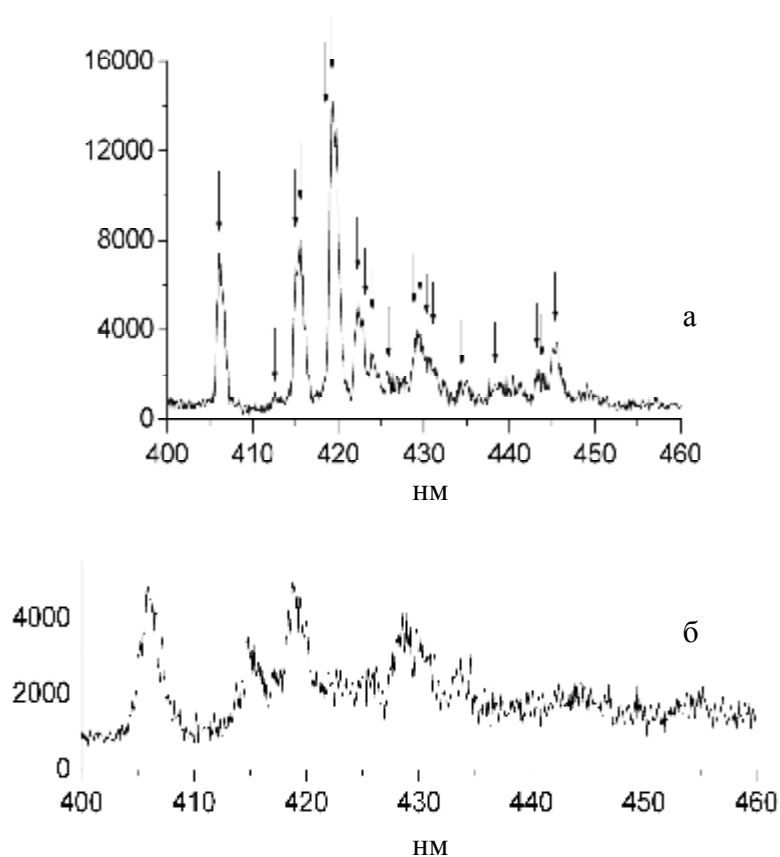


Рис. 2. Спектры флуоресценции при 77 К:
БПЛ в н-гексане (а), БПЛ в ацетоне (б).
Стрелками отмечены положения линий согласно [9, 10].
Ось ординат – относительная интенсивность.

Наличие пика выбрано как превышение сигнала над фоном согласно критерию:

$$A_{\text{пик}} \geq 3 \sqrt{A_{\text{фон}}},$$

где $A_{\text{пик}}$ – интенсивность полезного сигнала над фоном, $A_{\text{фон}}$ – интенсивность фона.

Для более удобного подробного рассмотрения спектры разбиты на отдельные участки, в рамках которых ограничиваются или отдельные полосы с мультиплетной структурой и явно выраженным максимумом, или широкие полосы с несколькими локальными близко расположенными максимумами, или широкие полосы с линиями малой и примерно равной интенсивности.

3,4-бензпирен.

Спектр БП в н-гексане (рис. 1а) разбит на 7 участков (что показано на рис. 3).

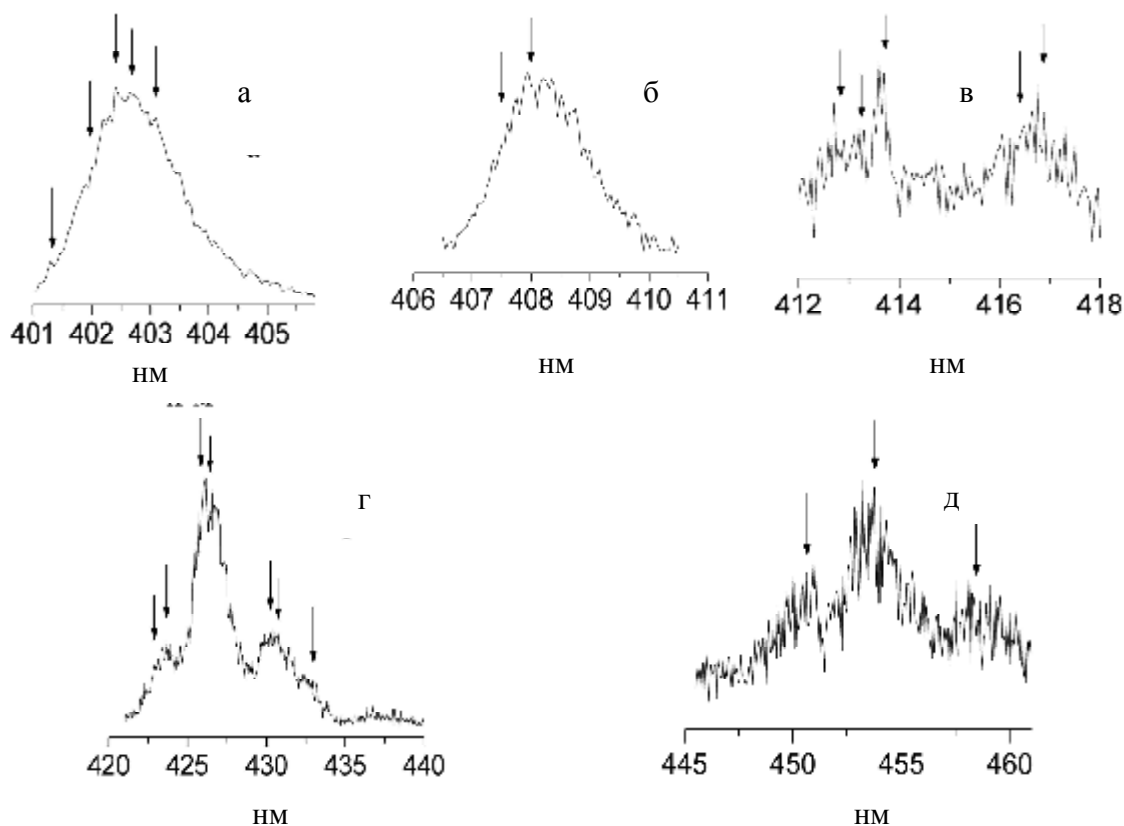


Рис. 3. Подробные с проявленными «ступеньками» типичные контуры полос линий БП в н-гексане на разных участках:

а – участок 1; б – участок 2; в – участки 3 и 4; г – участки 5 и 6; д – участок 7.

Стрелками отмечены линии согласно [9].

Первый участок (400,7 – 405,8 нм) представлен мультиплетной структурой с максимальной интенсивностью на линии 402,4 нм. Согласно [9] на этом участке наблюдается мультиплет из пяти линий. С нашей точки зрения необходимо более детальное рассмотрение данного мультиплета. Основанием для этого служат два фактора.

Первый фактор: наличие на экспериментальной линии распределения

графика данного мультиплета регулярно проявляющихся на всех спектрах «ступенек» на определенных длинах волн фотонов, отстоящих друг относительно друга на $\Delta\lambda \sim 0,3$ нм.

Второй фактор: явная асимметрия и отклонение экспериментальной линии распределения от «гауссиана» – разница между длиной волны $\lambda = 402,4$ нм с максимальной амплитудой интенсивности и границей полосы с коротковолновой стороны равна $\Delta\lambda_{\text{к}} \sim 1,7$ нм, разница между $\lambda = 402,4$ нм и границей полосы с длинноволновой стороны $\Delta\lambda_{\text{д}} \sim 3,4$ нм, то есть при введении критерия асимметрии $K_{\text{ас}} = \Delta\lambda_{\text{д}} / \Delta\lambda_{\text{к}}$ этот параметр для первого мультиплета $K_{\text{ас}} \sim 2,0$.

Оба фактора можно объяснить существованием распределения внутри единого комплекса всех центров свечения бесфононной линии (БФЛ) и фононного крыла (ФК) при определенной температуре. Как известно [14], узкая БФЛ соответствует оптическим переходам в примесном центре (молекула растворенного вещества) в твердом замороженном кристаллическом растворе.

Совместно с БФЛ появляется более широкая полоса ФК, создаваемая фононами кристаллической решетки, которая примыкает при излучении люминесценции к БФЛ с длинноволновой стороны.

При $T \sim 0$ К БФЛ и ФК почти разрешаются, а при повышении температуры разрешаемость ухудшается, что приводит к неоднородному уширению и асимметрии общей полосы БФЛ + ФК.

С повышением температуры интенсивность БФЛ перераспределяется в полосу ФК, при этом их суммарная интенсивность остается примерно постоянной [14]. Уширение собственно линии БФЛ с повышением температуры связывают с излучением разных центров – одинаковых молекул примеси, находящихся в разных локальных условиях в твердом кристаллическом растворе.

Наличие «ступенек» на общем контуре БФЛ + ФК, по всей видимости, связано с дискретным распределением по энергиям внутри совокупности как центров излучения БФЛ, так и в полосе ФК. Понижение температуры, например до 4,2 К, приводит к сужению распределения полосы БФЛ и увеличению высоты пика, подтверждая определение «квазилинейчатость» для температурной зависимости люминесценции. Таким образом, по этой причине должны «вымораживаться» «ступеньки» полосы БФЛ и появляться более

четко разрешенный мультиплет с меньшим числом линий по сравнению с числом «ступенек» [15], и это должно быть характерно как для синглетных, так и триплетных состояний. В ряде работ [13 – 20] приводятся примеры спектров флуоресценции и фосфоресценции органических молекул при разных низких температурах с группами мультиплетов с большим числом линий внутри полос отдельных мультиплетов. Кроме того, причиной недостаточной разрешенности «ступенек» при 77К может являться общая аппаратная функция конкретной установки. С появлением установок с более узкой аппаратной функцией следует ожидать улучшение разрешения между «ступеньками».

Контур линий мультиплетов на всех участках исследованных спектров БП в н-гексане показаны на рис. 3, а в таблице 1 представлены данные по интенсивностям линий в относительных единицах. Обращает на себя внимание подобие двух широких и сложных полос пятого и седьмого участков и их примерно одинаковая протяженность (~12,3 нм – пятого; ~13,5 нм – седьмого), равенство K_{ac} (1,37) и расстояния по длинам волн между тремя соответствующими локальными максимумами этих участков, что может указывать на принадлежность обеих полос к одной колебательной структуре молекулы БП. Таким образом, увеличением статистического экспозиционного набора спектров удалось лучше проявить структуру полос линий в сравнении с [9], а на шестом участке выделить ранее не проявлявшуюся слабоинтенсивную структуру.

В таблице 1 приведены два вида данных интенсивностей – интенсивности A_λ в точке сканирования на определенной длине волны λ после вычета интенсивности фона и общей интегральной интенсивности I_i после вычета площади фона i -мультиплета (где это возможно). Такое разделение полезно использовать при количественных расчетах концентрации вещества или определения молекулярных структур. Здесь также приведены энергии (в см^{-1}) фотонов линий с соответствующей длиной волны, длины волн и энергии основных линий согласно [9], коэффициенты асимметрии K_{ac} .

В таблице 1 выделены данные для линий с максимальными интенсивностями на участках.

Анализ спектров БП в ацетоне (рис. 1б) показывает следующее.

В целом характер спектров не изменился.

Параметр разрешения – полная ширина на полувысоте (ПШПВ) (в данном случае из-за неоднородного уширения полос БФЛ + ФК этот параметр

Таблица 1

Интенсивности линий БП в н-гексане и коэффициенты асимметрии полос

№ участка	Диапазон участка	Атлас [9]		Полученные данные				
		$\lambda(\text{нм})$	$E(\text{см}^{-1})$	$\lambda(\text{нм})$	$E(\text{см}^{-1})$	A_λ	I	K_{ac}
1	400,7 - 405,8	401,4	24913	401,4	24913	0,535	1,00	2,00
		402,0	24876	402,0	24876	0,893		
		402,4	24851	402,4	24851	1,000		
		402,7	24832	402,7	24832	0,912		
		403,0	24814	403,0	24814	0,690		
				403,9	24759	0,252		
				404,1	24746	0,178		
				404,4	24728	0,150		
				404,8	24704	0,110		
				405,1	24685	0,090		
2	406,6 - 410,5			407,0	24570	0,060	0,200	1,79
		407,5	24540	407,5	24540	0,149		
				407,7	24528	0,186		
		407,9	24516	408,0	24510	0,209		
				408,3	24492	0,195		
				408,7	24468	0,154		
				409,0	24450	0,111		
				409,3	24432	0,076		
				409,7	24408	0,046		
				410,1	24384	0,033		
3	412,0 - 414,0	412,6	24237	412,6	24237	0,031	0,024	
		413,2	24201	413,2	24201	0,034		
		413,5	24184	413,5	24184	0,034		
4	416,0 - 417,0	416,3	24021	416,3	24021	0,033	0,022	
		416,7	23998	416,7	23998	0,029		
5	421,3 - 433,6			421,6	23719	0,045	0,685	1,37
		422,8	23652	422,9	23646	0,099		
		423,2	23629	423,8	23596	0,112		
				424,7	23546	0,136		
				425,5	23502	0,257		
		425,9	23480	426,1	23469	0,333		
		426,3	23458	426,6	23441	0,300		
				427,8	23375	0,128		
				429,4	23288	0,075		
		430,0	23256	429,8	23267	0,103		
		430,4	23234	430,3	23240	0,112		
				431,2	23191	0,077		
		432,8	23105	432,4	23127	0,062		
6	434,6 - 440,0			435,9	22941	0,023	0,032	
				437,7	22847	0,017		
7	447,5 - 461,0			447,8	22331	0,025	0,114	1,37
				449,2	22262	0,024		
		450,7	22188	450,9	22178	0,032		
				452,3	22109	0,046		
		453,3	22060	453,2	22065	0,047		
				454,4	22007	0,036		
		458,4	21815	457,3	21867	0,030		
				459,2	21777	0,020		
				460,8	21701	0,018		

носит несколько условный характер) для БП в н-гексане для первого мультиплета был равен 1,8 нм, а для БП в ацетоне - 2,9 нм, то есть разрешение ухудшилось примерно в 1,5 раза.

Длины волн максимумов мультиплетов сдвинулись в ацетоне в длинноволновую сторону – для первого мультиплета сдвиг равен $\Delta\lambda = 1,5$ нм.

Интенсивности значительно снизились, для первого мультиплета падение интенсивности в ацетоне составило для максимума амплитуды $A_\lambda \sim 2$ раза, для интегральной $I_1 - 1,9$ раза.

В целом спектр БП в ацетоне оказался менее информативным, поэтому для поставленной задачи в таблице 1 приводятся только данные БП в н-гексане.

1,12-бензперилен.

Спектр БПЛ в н-гексане (рис. 2а) разбит на 15 участков (рис. 4).

Анализ участков проведен аналогично 3,4-бензпирену.

Обычно для количественного определения концентрации БПЛ используются данные первого мультиплета.

Кроме того, БПЛ часто применяется и для определения концентрации БП сравнением интенсивностей первых мультиплетов БП и БПЛ. В нашем случае отношение интенсивностей БП и БПЛ для первых мультиплетов составило: для интенсивностей A_λ на $\lambda_{БП} = 402,4$ нм и $\lambda_{БПЛ} = 406,0$ нм – $A_\lambda(БП) / A_\lambda(БПЛ) = 4,8$; для интегральной $I_1(БП) / I_1(БПЛ) = 7,1$.

Такое заметное различие связано с разной степенью распределения интенсивностей по “ступенькам” для БП и БПЛ на первом мультиплете, в результате чего для БПЛ ПШПВ=1,1 нм в сравнении с более размытой полосой для БП (ПШПВ = 1,8 нм), поэтому это необходимо учитывать при выборе A_λ или I_1 в качестве основного параметра расчета концентрации БП с использованием БПЛ.

Контурные полос линий БПЛ по участкам показаны на рис. 4, а в таблице 2 представлены данные интенсивностей линий.

Как видно из рисунков контуров (стрелками отмечены линии согласно [9]) и данных таблицы, по сравнению с данными атласа [9] удалось проявить более богатый и детальный набор полос линий практически на всех участках.

Анализ спектра БПЛ в ацетоне (рис. 2б) показывает ухудшение разрешения почти в два раза: в н-гексане ПШПВ = 1,1 нм, а в ацетоне ПШПВ = 2,1 нм.

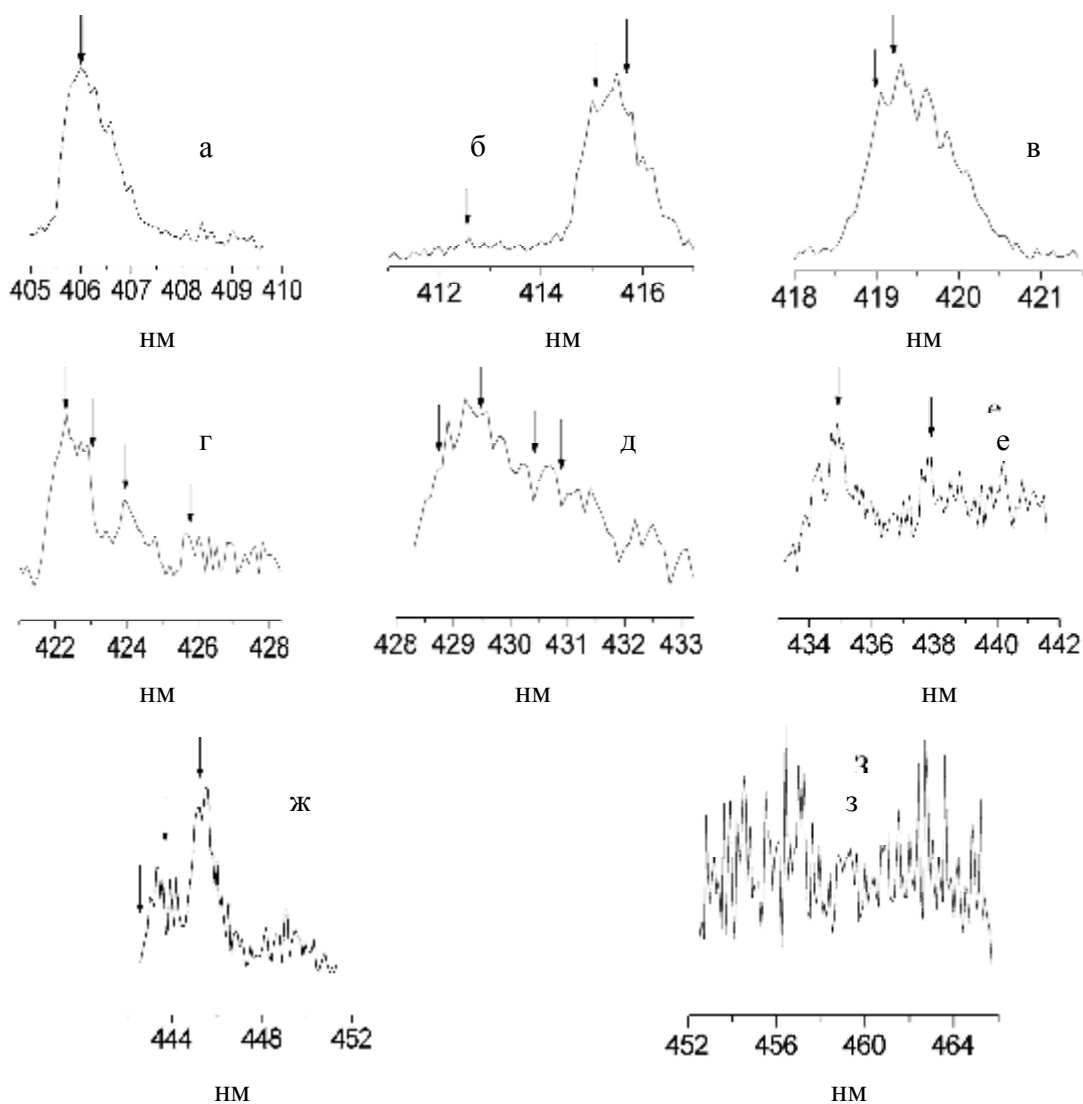


Рис. 4. Подробные с проявленными «ступеньками» типичные контуры полос линий

БПЛ в н-гексане на разных участках:

а – участок 1; б – участки 2 и 3; в – участок 4; г – участки 5,6 и 7; д – участок 8;

е – участки 9 и 10; ж – участки 11, 12 и 13; з – участки 14 и 15.

Стрелками отмечены линии согласно [9].

Наблюдается небольшой сдвиг длин волн максимумов всех мультиплетов в ацетоне в коротковолновую сторону – для первого мультиплета сдвиг $\Delta\lambda = 0,1$ нм, для остальных мультиплетов сдвиги имеют по порядку такие же величины. Снижение интенсивности в ацетоне происходит заметно больше для максимумов амплитуд, чем для интегральной интенсивности.

Так, для первого мультиплета $A_{\lambda \text{ гексан}} / A_{\lambda \text{ ацетон}} \sim 1,7$, в то время как $I_{1 \text{ гексан}} / I_{1 \text{ ацетон}} \sim 1,1$.

Таблица 2

Интенсивности линий БПЛ в н-гексане и коэффициенты асимметрии полос

№ участка	Диапазон участка (нм)	Атлас [9]		Полученные данные				
		$\lambda(\text{нм})$	$E(\text{см}^{-1})$	$\lambda(\text{нм})$	$E(\text{см}^{-1})$	A_λ	I	K_{ac}
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	405,5 - 409,6			405,8	24643	0,837	1,000	3,0
		406,0	24631	406,0	24631	1,000		
				406,3	24612	0,902		
				406,6	24594	0,608		
				406,9	24576	0,391		
				407,2	24558	0,167		
				407,6	24534	0,123		
				408,3	24492	0,133		
				408,8	24462	0,086		
2	411,9 - 414,3			412,2	24260	0,104	0,093	
		412,5	24242	412,6	24237	0,121		
				413,2	24201	0,109		
				414,0	24155	0,138		
3	414,2 - 416,9			414,3	24137	0,148	1,210	1,2
		414,9	24102	414,8	24108	0,646		
				415,1	24091	0,907		
		415,6	24062	415,5	24067	1,092		
				415,8	24050	0,808		
				416,1	24033	0,496		
4	418,3 - 420,9			416,6	24004	0,213	2,153	1,9
		419,0	23866	419,0	23866	1,352		
		419,2	23855	419,2	23855	1,838		
				419,6	23832	1,655		
				419,9	23815	1,206		
				420,2	23798	0,829		
				420,6	23776	0,295		
5	421,4 - 423,6			420,9	23759	0,169	0,579	1,8
				421,9	23702	0,450		
		422,2	23685	422,2	23685	0,622		
				422,7	23657	0,545		
		423,0	23641	422,9	23646	0,485		
6	423,6 - 425,4			423,4	23618	0,274	0,295	3,5
		424,0	23585	424,0	23585	0,303		
				424,3	23568	0,231		
				424,7	23546	0,209		
7	425,4 - 428,3			425,2	23518	0,153	0,290	
		425,8	23485	425,8	23485	0,244		
				426,2	23463	0,227		
				426,6	23441	0,202		
				426,9	23425	0,189		
				428,0	23367	0,185		

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
8	428,3 - 433,4	428,7	23326	428,9	23315	0,479	1,019	3,6
		429,4	23288	429,4	23288	0,535		
				429,8	23267	0,444		
		430,3	23240	430,2	23245	0,373		
		430,8	23213	430,7	23218	0,366		
				431,1	23196	0,282		
				431,4	23180	0,310		
				432,2	23137	0,225		
9	433,6 - 436,7			433,1	23089	0,141	0,223	2,9
				433,7	23057	0,103		
				434,1	23036	0,181		
		434,4	23020	434,4	23020	0,246		
				434,9	22994	0,221		
				435,6	22957	0,170		
10	437,5 - 442,2			436,5	22909	0,106	0,461	
		437,8	22841	437,8	22841	0,192		
				438,4	22810	0,189		
				439,0	22779	0,195		
				439,7	22743	0,199		
				440,4	22707	0,214		
11	442,7 - 444,6			441,2	22665	0,176	0,260	1,7
		442,6	22594	443,1	22568	0,186		
		443,5	22548	443,4	22553	0,265		
				443,6	22543	0,243		
				443,9	22528	0,247		
12	444,6-447,4			444,2	22512	0,222	0,515	1,8
		445,2	22462	445,2	22462	0,378		
				445,6	22442	0,410		
				446,0	22421	0,303		
				446,4	22401	0,199		
13	447,4 - 451,5			446,9	22376	0,149	0,318	
				448,2	22311	0,154		
				448,6	22292	0,150		
				449,0	22272	0,175		
				449,4	22252	0,168		
				450,3	22207	0,123		
14	452,7 - 458,7			450,8	22183	0,136		
15	460,0 - 465,7			~456,6	21901	0,115		
				~462,4	21626	0,108		

Как видно, в ацетоне по отношению к БП интенсивность отдельных линий БПЛ не столько уменьшается, сколько перераспределяется по «ступенькам» с ухудшением разрешения всей полосы мультиплета.

Выводы. Для установок стационарной люминесцентной спектроскопии измерения квазилинейчатых спектров люминесценции сложных органических веществ при низких температурах (эффект Шпольского) на примере твердых растворов 3,4-бензпирена и 1,12-бензперилена (представителей ПАУ) в н-гексане реализована возможность детализировки регистрации при температуре 77 К большего числа линий флуоресценции в диапазоне 400 – 470 нм в сравнении с известными данными за счет усовершенствования метода измерения. Выявлен ступеньчатый характер контуров линий флуоресценции. Составлены подробные таблицы энергий в отдельных контурах БФЛ+ФК линий, их амплитудных и интегральных величин интенсивностей. Данный подход может расширить возможности изучения в определении структур сложных органических молекул с помощью данных люминесцентного анализа при низких температурах.

Список литературы: 1. *Пюльман Б.* Электронная биохимия / Б. Пюльман; [пер. с франц. Д. Арнольд]. – М.: «Наука», 1966. – 104 с. 2. *Диордица В.А.* Бенз(а)пирен и другие циклические ароматические углеводороды как загрязнители окружающей среды / В.А. Диордица, В.В. Левенец. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2004. – 18 с. – (Препринт / НАН Украины, Нац. науч. центр “Харьк. физ.-техн. ин-т”; ХФТИ 2004-03). 3. *Усиков Н.П.* Спектрально-люминесцентный анализ бенз(а)пирена / [Н.П. Усиков, Н.А. Авраменко, В.В. Левенец и др.] // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». – 1998. – Вып. 5 (71). – С.97. 4. *Владимиров Ю.А.* Физико-химические основы фотобиологических процессов / Ю.А. Владимиров, А.Я. Потапенко. – М.: «Наука», 1989. – 199 с. 5. *Акимов И.А.* Спектроскопия фотопревращений в молекулах / [под ред.: И.А. Акимов, Ф.И. Вилесов и др.]. – Л.: «Наука», 1977. – 312 с. 6. *Булычев А.А.* Современные методы биофизических исследований / А.А. Булычев, В.Н. Верхотуров, Б.А. Гуляев. – М.: «Высшая школа», 1988. – 360 с. 7. *Шпольский Э.В.* Спектр флуоресценции коронена в замороженных растворах / Э.В. Шпольский, А.А. Ильина, Л.А. Климов // ДАН СССР. – 1952. – Т. 87, № 6. – С.935 – 938. 8. *Романовская Г.И.* Определение ароматических соединений в бинарных смесях по синхронным, асинхронным и контурным спектрам флуоресценции / Г.И. Романовская, С.В. Королев, О.А. Узикова // Журнал аналитической химии. – 1992. – Т. 47, Вып. 12. – С. 1976 – 1982. 9. *Теплицкая Т.А.* Атлас квазилинейчатых спектров люминесценции / Т.А. Теплицкая, Т.А. Алексеева, М.М. Вальдман. – М.: изд-во МГУ, 1978. – 177 с. 10. *Алексеева Т.А.* Спектро-флуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах / Т.А. Алексеева, Т.А. Теплицкая. – Л.: Гидрометеиздат, 1981. – 216 с. 11. *Авраменко Н.А.* Люминесценция в экологических задачах определения полициклических ароматических углеводородов / [Н.А. Авраменко, В.А. Диордица, А.П. Омельник и др.]. // Вестник НТУ «ХПИ». – 2008 – № 10. – С.151 – 159. 12. *Ладыгин В.Г.* Флуоресценция, формы хлорофилла и число реакционных центров фотосистем I и II у CHLOROTICA мутантов *Pisum sativum* L / В.Г. Ладыгин // Биофизика. – 2002. – Т. 47, Вып. 6. – С. 1032 – 1043. 13. *Персонов Р.И.* Тонкая структура спектров люминесценции органических молекул при лазерном возбуждении и природа широких спектральных полос твердых растворов / [Р.И. Персонов, Е.И. Алышц, Л.А. Быковская и др.] // ЖЭТФ. – 1973. – Т. 65, Вып. 5 (11). – С. 1825 – 1836. 14. *Соловьев К.Н.* Дискретные спектры люминесценции больших органических молекул и их применения / К.Н. Соловьев, С.Ф. Шкирман // Журнал прикладной

спектроскопии. – 1991. – Т. 54, № 3. – С.383 – 395. **15.** Арабей С.М. Электронные уровни и колебательная структура *цис*-формы цианпроизводного метилированного изобактериохлорина / С.М. Арабей, К.Н. Соловьев, С.Ф. Шкирман // Журнал прикладной спектроскопии. – 1992. – Т. 56, № 2. – С.192 – 199. **16.** Персонов Р.И. Возникновение тонкой структуры в спектрах флуоресценции сложных молекул при лазерном возбуждении / Р.И. Персонов, Е.И. Алышиц, Л.А. Быковская // Письма в ЖЭТФ. – 1972. – Т. 15, Вып. 10. – С. 609 – 612. **17.** Романовская Г.И. Определение ароматических соединений в смесях по синхронным квазилинейчатым спектрам фосфоресценции / Г.И. Романовская, М.Л. Литвина, А.К. Чибисов // Журнал аналитической химии. – 1991. – Т. 46, Вып. 4. – С. 702 – 708. **18.** Клименко В.Г. Квазилинейчатые спектры фосфоресценции диоксинов при 4,2К. Дибензо-*p*-диоксин / В.Г. Клименко, Р.Н. Нурмухаметов, Е.А. Гаспилович // Оптика и спектроскопия. – 1997. – Т. 83, № 1. – С. 92 – 96. **19.** Клименко В.Г. Тонкоструктурная фосфоресценция и колебания 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-диоксина / В.Г. Клименко, Р.Н. Нурмухаметов, Е.А. Гаспилович // Оптика и спектроскопия. – 1999. – Т. 86, № 2. – С.239 – 246. **20.** Соловьев К.Н. Фотохимическая NH-перестройка изобактериохлоринов в матрицах *n*-алканов / К.Н. Соловьев, С.М. Арабей // Оптика и спектроскопия. – 1997. – Т. 83, № 4. – С. 635 – 639.

Поступила в редколлегию 12.10.09

УДК 641.35.004.12:637.356

С.В. СОРОКИНА, канд. техн. наук, **В.В. ПОЛУПАН**, студент-магістр,
ХДУХТ, м. Харків

МОДЕЛЮВАННЯ КОМПЛЕКСНОГО ПОКАЗНИКУ ЯКОСТІ КИСЛОМОЛОЧНОГО ПРОДУКТУ

Проведено комплексну оцінку якості кисломолочних продуктів із використанням методів кваліметрії – побудови ієрархічного дерева оцінки якості. Доведено, що застосування запропонованого методу оцінки якості кисломолочних продуктів дає можливість об'єктивно з використанням методів кваліметрії визначити їх якість.

Complex estimation of qualities of soul-milk products is conducted with the use of methods of kvalymetry are constructions of hierarchical tree of estimation of qualities. It is proved that application of the offered method of estimation of qualities of soul-milk products enables objectively with the use of methods of kvalymetry to define their qualities.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Серед найважливіших проблем, які повинні вирішувати сьогодні наука і практика, особливе місце займає забезпечення населення повноцінними продуктами харчування. Це стосується й кисломолочних продуктів. Для вирішення завдань підвищення

біологічної цінності кисломолочних продуктів необхідний подальший пошук нових видів добавок, які повинні сполучатися з молочною основою. До них відносяться добавки із нетрадиційної рослинної сировини у вигляді паст.

Великою популярністю користуються різні кисломолочні продукти, котрі можуть задовольнити найвишуканіший смак. Вони мають підвищену біологічну цінність та оригінальні органолептичні властивості. Рецептурні компоненти мають вирішальне значення під час формування структури кисломолочних продуктів, їх консистенції. Для споживчого сприйняття продукту важливе значення має його якість. Тому проблема створення єдиної концепції оцінювання кисломолочних продуктів є своєчасною та актуальною.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Згідно маркетинговому підходу, не існує єдиної якості для всіх. Кожному сегменту ринку відповідає свій, оптимальний для нього, рівень якості даного товару. В умовах ринку метою виробника є досягнення не високих технічних параметрів виробу, а лише такого рівня його якості, на який існує потреба у вибраному ринковому сегменті. В умовах ринку головного значення набуває не оцінка підприємством якості свого товару в порівнянні із стандартами або з товарами конкурентів, а загальна споживча оцінка властивостей товару. Якість визначає покупця і, отже, розглядати його необхідно з однієї точки зору: чи готовий за це платити споживач. А це припускає розгляд якості як ступені відповідності продукції вимогам споживача. Економічний аспект якості є для нас вирішальним серед інших, оскільки ґрунтується на його споживчій оцінці, а з переходом до ринку задоволеність споживача стає визначальним чинником комерційного успіху фірми, її основним завданням.

Для оцінки якості товарів сучасна наука і практика розробили систему кількісної оцінки властивостей товарів, які і дають показники їх якості. В даний час для оцінювання якості кисломолочних продуктів широко застосовуються методи кваліметрії.

Мета та завдання статті. Метою цього дослідження було створення комплексного показника якості, до якого б увійшли характеристики харчової і біологічної цінності, органолептичні, фізико-хімічні характеристики та характеристики нешкідливості, в узагальненому вигляді придатні для визначення якості харчових продуктів.

Виклад основного матеріалу досліджень. Для комплексного оцінювання якості кисломолочних продуктів пропонується ієрархічне дерево оцін-

ки якості в якому загальний комплексний показник якості кисломолочних продуктів може базуватись на наступних показниках якості:

- блок показників харчової та енергетичної цінності (K_1) – за вмістом білків (Б), жирів (Ж), вуглеводів (В) та енергетичною цінністю (Е);
- блок органолептичних показників якості (K_2) – консистенцією (К), смаком (С), запахом (З), кольором (КЛ);
- блок фізико-хімічних показників (K_3) – масовою часткою сухих речовин (СР), титрованою (ТК) та активною кислотністю (АК), масовою часткою жиру (ЧЖ);
- блок показників нешкідливості (K_4) – вмістом важких металів (ВМ), вмістом нітратів (Н).

Тоді загальне рівняння загального комплексного показника якості буде мати наступний вигляд:

$$K_0 = K_1 \times M_1 + K_2 \times M_2 + K_3 \times M_3 + K_4 \times M_4$$

де K_0 – загальний комплексний показник якості; K_1, K_2, K_3, K_4 – комплексні показники блоків якості; M_1, M_2, M_3, M_4 – коефіцієнти вагомості кожного з блоку показників.

Комплексний показник блоку показників харчової та енергетичної цінності має вигляд:

$$K_1 = M_B \frac{B_i}{B_k} + M_{\text{Ж}} \frac{Ж_i}{Ж_k} + M_V \frac{V_i}{V_k} + M_E \frac{E_i}{E_k}$$

де $B_i, Ж_i, V_i, E_i$ – значення показника i -го зразка (білків, жирів, вуглеводів, енергетичної цінності); $B_k, Ж_k, V_k, E_k$ – значення відповідного показника контрольного зразка; $M_B, M_{\text{Ж}}, M_V, M_E$ – коефіцієнти вагомості кожного з показників.

Аналогічно розраховується комплексний показник блоку органолептичних показників.

Комплексний показник блоку фізико-хімічних властивостей має вигляд:

$$K_3 = M_{CP} \left[F \left(\frac{CP_i}{CP_k} \right) \right] + M_{TK} \left[F \left(\frac{TK_i}{TK_k} \right) \right] + M_{AK} \left[F \left(\frac{AK_i}{AK_k} \right) \right] + M_{\text{ЧЖ}} \left[F \left(\frac{\text{ЧЖ}_i}{\text{ЧЖ}_k} \right) \right]$$

де CP_i , TK_i , AK_i , $ЧЖ_i$ – значення показника i -го зразка (масова частка сухих речовин, титрована кислотність, активна кислотність, масова частка жиру); CP_k , TK_k , AK_k , $ЧЖ_k$ – значення показника контрольного зразка; $F\left(\frac{CP_i}{CP_k}\right)$, $F\left(\frac{TK_i}{TK_k}\right)$, $F\left(\frac{AK_i}{AK_k}\right)$, $F\left(\frac{ЧЖ_i}{ЧЖ_k}\right)$ – функції впливу окремих фізико-хімічних показників на якість зразка; M_{CP} , M_{TK} , M_{AK} , $M_{ЧЖ}$ – коефіцієнти вагомості кожного з показників.

У загальному вигляді функції впливу окремих фізико-хімічних показників на якість мають нелінійний вигляд. Залежно від співвідношення різних значень показника до значення показника контрольного зразка, якість може поліпшуватися, погіршуватися чи набувати максимуму. Наприклад, титрована та активна кислотність впливають на смак продукту; збільшення титрованої кислотності призводить, з одного боку, до погіршення смаку, а з іншого – до зниження пластичності, що негативно впливає на якість. Збільшення вмісту вітаміну С призводить до підвищення харчової цінності, тобто якості кисломолочних продуктів, тому в комплексному показнику виражаємо лінійно.

Також аналогічно розраховується комплексний показник блоку нешкідливості.

Значення коефіцієнтів вагомості як для кожного блоку показників, так і всередині кожного блоку, так й в середині кожної групи показників повинно не перевищувати одиницю.

Конкретні значення коефіцієнтів вагомості визначаються емпірично. У дійсній моделі приймемо значення $M_1 = 0,3$ (група показників енергетичної цінності); $M_2 = 0,3$ (група показників органолептики); $M_3 = 0,2$ (група фізико-хімічних властивостей) та $M_4 = 0,2$ (група нешкідливості).

Під час експертизи розроблених зразків нами були визначені наступні величини вагових коефіцієнтів всередині блоків показників якості:

- для блоку харчової та енергетичної цінності: $M_B = 0,3$; $M_{Ж} = 0,2$; $M_V = 0,1$; $M_E = 0,4$;
- для блоку органолептичних показників: $M_K = 0,2$; $M_C = 0,6$; $M_3 = 0,1$; $M_{KL} = 0,1$;
- для блоку фізико-хімічних показників: $M_{CP} = 0,2$; $M_{TK} = 0,2$; $M_{AK} = 0,2$; $M_{ЧЖ} = 0,4$;
- для блоку нешкідливості: $M_{BM} = 0,5$; $M_H = 0,5$.

У таблиці наведено значення показників та вагових коефіцієнтів, за якими розраховувалися комплексні показники якості для розроблених та контрольних зразків.

Таблиця

Значення показників та вагових коефіцієнтів

Показники якості	Ваговий коефіцієнт всередині групи	Контроль	„Вітамінка”	„Зернинка”
<i>Енергетична цінність – ваговий коефіцієнт групи 0,3</i>				
Білки, г	0,3	4,7	11,3	10,9
Жири, г	0,2	5,4	19,18	19,18
Вуглеводи, г	0,1	18,3	11,03	11,63
Енергетична цінність, ккал	0,4	141	261,88	262,7
<i>Органолептичні – ваговий коефіцієнт групи 0,3</i>				
Консистенція	0,2	3	5	5
Смак	0,6	4	5	4
Запах	0,1	4	5	4
Колір	0,1	3	4	4
<i>Фізико-хімічні – ваговий коефіцієнт групи 0,2</i>				
Масова частка сухих речовин, %	0,2	48	44	42
Титрована кислотність, ° Т	0,2	170	91	85
Активна кислотність, рН	0,2	5,3	5	5
Масова частка жиру, %	0,4	13,2	10,6	5,6
<i>Нешкідливість – ваговий коефіцієнт групи 0,2</i>				
Вміст важких металів, мг/кг	0,5	8	8,8	9
Вміст нітратів, мг/кг	0,5	13	11,5	12

Значення розрахованого загального комплексного показника якості свідчить, що кращим за показником якості є розроблений зразок кисломолочного продукту „Вітамінка” – комплексний показник 0,73 (контроль – сметана виготовлена промисловим методом – лише 0,67, а другий зразок „Зернинка” – 0,70), який можна рекомендувати для впровадження у виробництво.

Висновки. З проведених досліджень можемо зробити висновок, що запропонований метод оцінки якості кисломолочних продуктів дає можливість об'єктивно з використанням методів кваліметрії визначити їх якість.

Список літератури: 1. Литвинов О. П. Информация о товарах для потребителей в торговой сети / О. П. Литвинов // Стандарты и качество. – 2002. – № 5. – С. 70 – 75. 2. Войтоловский В. Н. Управ-

ление качеством и сертификация в промышленном производстве: учебное пособие [для студ. высш. учеб. завед.] / В. Н. Войтоловский, В. В. Окрепилов. – СПб.: Изд-во СПбУЭФ, 1992. – 165 с. 3. Войтоловский Н. В. Управление качеством продукции в условиях перехода к рынку: монография / Н. В. Войтоловский. – СПб.: Изд-во СПбУЭФ, 1994. – 156 с. 4. Гуць В. С. Визначення загального комплексного показника якості молочних десертів / В. С. Гуць // Молочна промисловість. – 2004. – № 2. – С. 24 – 26.

Надійшла до редколегії 02.11.09

УДК666.3-187

Е.Г. ЛЕДОВСКАЯ, С.В. ГАБЕЛКОВ, канд. физ.-мат. наук,
Р.В. ТАРАСОВ, Н.С. ПОЛТАВЦЕВ, Ф.В. БЕЛКИН,
ННЦ «Харьковский физико-технический институт»

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА АМОРФНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ

Досліджено спосіб отримання високодисперсного порошку аморфного оксиду кремнію шляхом обробки розчину рідкого скла соляною кислотою і подальшого термічного розкладання осадку метакремнієвої кислоти H_2SiO_3 , який утворився в результаті реакції. Методами термогравіметричного, диференціального термічного і рентгенофазового аналізів одержано результати досліджень процесів, що відбуваються при термообробці осадків. В інтервалі температур 200 – 800 °С порошок є аморфним оксидом кремнію SiO_2 . При 820 – 840 °С аморфний оксид кремнію кристалізується в єдину фазу – α -кристобаліт.

The method of prepared high dispersed powder of amorphous SiO_2 by processing of liquid glass solution by hydrochloric acid and further thermal decomposition of deposit of metasilicon acid H_2SiO_3 , formed as a result of reaction, has been investigated. Results of researches of occurring processes at heat treatment are presented by methods differential thermal analysis and X-ray diffraction analyses. In the range of temperatures 200 – 800 °C the powder is amorphous SiO_2 . At temperatures 820 – 840 °C amorphous SiO_2 crystallizes in unique phase – α -kristobalit.

Введение.

На сегодняшний день перед мировой ядерной индустрией остро стоит проблема безопасного и эффективного обращения с радиоактивными отходами, охраны человека и окружающей среды от различных вредных воздействий радионуклидов на природные объекты.

Один из способов изоляции радиоактивных отходов и конкретных радионуклидов – включение их в керамические матрицы, являющиеся анало-

гом природных радиационно- и коррозионностойких минералов. Среди различных силикатов, представляющих собой самый распространенный класс неорганических соединений в земной коре, наиболее радиационностойкие являются гранаты, кордиерит, циркон и другие [1].

Синтез минералоподобных керамических материалов наиболее успешно осуществляется при использовании наноразмерных исходных порошков в аморфном состоянии, которые отличаются повышенной реакционной активностью. Керамические материалы, полученные из этих порошков, имеют повышенные физико-механические, теплофизические свойства, коррозионную и радиационную стойкость. В этих соединениях основным и неизменным компонентом является оксид кремния.

Существуют различные способы получения наноразмерных порошков, в том числе и оксида кремния [2 – 5]. Эти методы, в разной степени, успешно решающие задачу получения наноразмерных порошков, зачастую достаточно сложные, трудоемкие и энергозатратные. Несмотря на относительные колебания, господствующие на рынке энергоносителей тенденции свидетельствуют о постоянном росте цен на них. Поэтому главной задачей является выбор эффективного метода получения материала с высокими свойствами и с низкими затратами энергоресурсов.

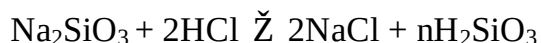
Целью данной работы является изучение возможности получения наноразмерного порошка аморфного оксида кремния при малых энергозатратах из доступных и не дорогих исходных компонентов.

Методика и техника эксперимента.

В качестве исходных материалов использовались жидкое стекло Na_2SiO_3 (ГОСТ 13078-81), соляная кислота HCl (ГОСТ 3118-77) и дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72).

Получение аморфного высокодисперсного порошка оксида кремния осуществлялось воздействием на раствор жидкого стекла соляной кислотой, многократной отмывкой полученного осадка метакремниевой кислоты H_2SiO_3 от образовавшейся в результате реакции соли NaCl , сушкой образовавшегося геля, размолотом полученного ксерогеля и последующей термической обработкой.

Взаимодействие жидкого стекла с соляной кислотой описывается следующей реакцией:



Метакремниевая кислота, выпавшая в осадок после взаимодействия жидкого стекла с соляной кислотой, представляет собой гидрогель, имеющий коэффициент преломления такой же, как и у дистиллированной воды. При достаточно высоком уровне воды в прозрачном сосуде осадок не виден на фоне стекла и жидкости. Поэтому, отмывка дистиллированной водой требует осторожности и аккуратности. Отмывка от хлорида натрия проводилась дистиллированной водой до pH равного 6,5 – 7. Переувлажненный гель сушили при слабом подогреве (30 – 40 °C) в течение 40 – 48 часов. Осадок, который представлял собой матовые чешуйки силикагеля, подвергали измельчению и размолу в шаровой мельнице в течение 10 часов и в дальнейшем просеиванию на сите с ячейкой 100 мкм. После размола материал представлял собой белый высокодисперсный порошок.

Термическое разложение осадка исследовали методом термогравиметрического/дифференциального термического анализа (ДТА/ТГ) на дериватографе Q-1500D в интервале температур 20 – 1000 °C при скорости нагрева 12 °C/мин. Изменение массы при термическом разложении осадка, загруженного в корундовые лодочки с равными навесками материала, исследовали в интервале температур 100 – 1000 °C через каждые 100 °C. Измерения проводились через каждые 15 минут до полного прекращения потери массы.

Фазовый состав определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-1,5 (излучение CuK_α , никелевый фильтр).

Экспериментальные результаты.

Изменение массы при термическом разложении осадка метакремниевой кислоты представлены на рис. 1. Эти исследования показали, что масса образца с течением времени при всех температурах термообработок уменьшается и через определенный промежуток времени становится постоянной.

При температуре 100 °C масса образца достигает постоянной величины через 1,5 часа и составляет 52 мас % (здесь и далее мас %) от исходной, для температуры 200 °C – за 0,5 часа и составляет 51,3 %. За 0,25 часа при 300 °C и при 400 °C – 49,3 % и 48,3 %, соответственно.

При 500 °C через 0,25 часа достигла такой же величины – 48,3 %.

Далее масса образца существенно не менялась и при температурах 600 – 1000 °C за 0,25 часа составляла 46 % (на рис. 1 не приведены).

Результаты термогравиметрического дифференциально-термического анализа полученного осадка метакремниевой кислоты представлены на рис. 2.

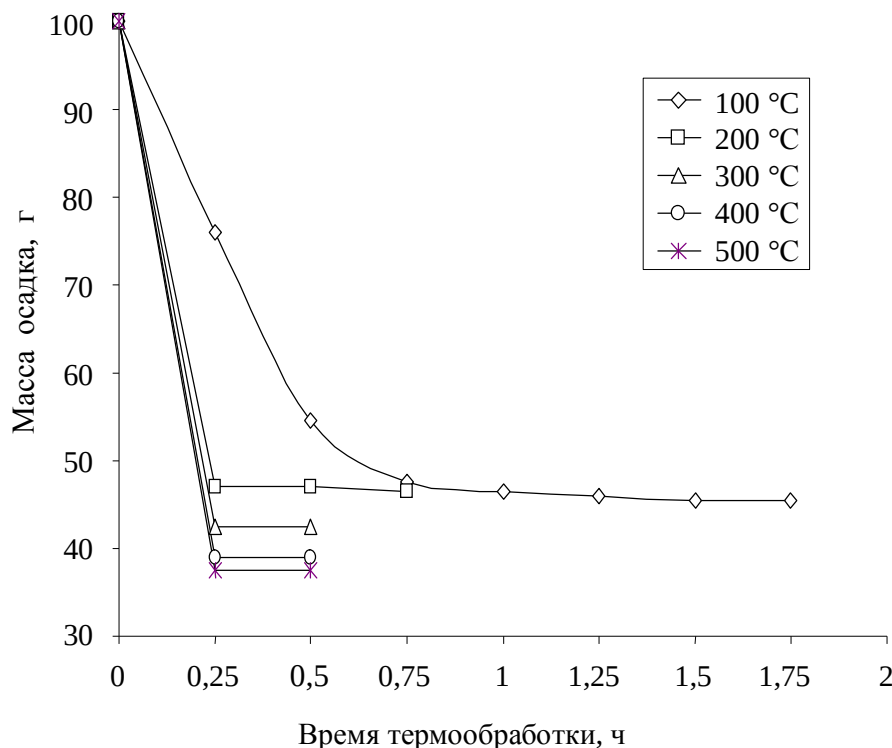


Рис. 1. Изменение массы при термическом разложении осадка метакремниевой кислоты

На кривой ДТА, в интервале температур 20 – 355 °C находится ярко выраженный острый эндотермический эффект с минимумом при 150 °C.

В интервале температур 820 – 840 °C наблюдается незначительный экзотермический эффект.

Вид термогравиметрической кривой свидетельствует о том, что потеря массы происходит в интервале температур от 20 °C и до 700 °C.

Основная потеря массы (27 %) происходит в интервале температур 20 – 200 °C.

В интервале температур 200 – 700 °C потеря массы не велика и составила 3 %.

Далее до 1000 °C потеря массы на термогравиметрической кривой отсутствует.

Вид кривой ДТГ соответствует характеру потери массы.

На рис. 3 представлены диффрактограммы силикагеля метакремниевой кислоты после сушки и термообработки при температурах 200 °C и 500 °C. Все три диффрактограммы содержат «гало», каждое из которых отличается угловым интервалом расположения, положением максимума и интенсивностью.

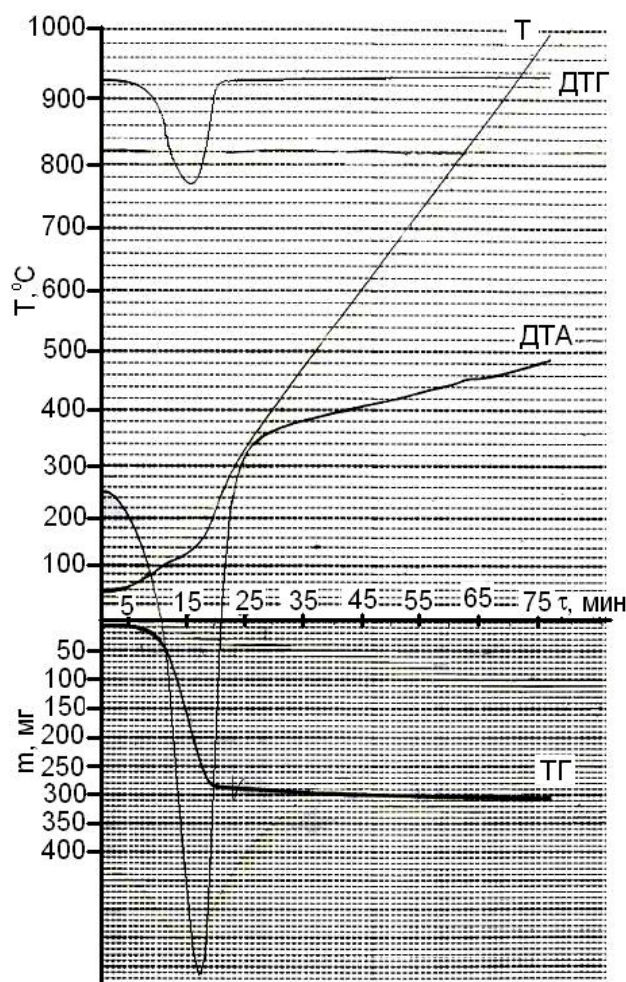


Рис. 2. Результаты ТГ/ДТА осадка метакремниевой кислоты

На дифрактограмме (рис. 3) высушенного силикагеля наблюдается несимметричное гало, расположенное в угловом интервале $14 - 38^\circ$, с максимумом примерно при $23,5^\circ$.

С повышением температуры термообработки до 200°C наблюдается изменение формы «гало». Левая граница смещается в сторону больших углов, а правая в сторону меньших углов. Таким образом «гало» располагается в угловом интервале $16 - 30,5^\circ$. Также наблюдается изменение положения максимума, который, в данном случае, расположен примерно при 21° .

«Гало» имеет еще более не симметричную форму. Повышение температуры отжига до 500°C не приводит к изменениям дифракционной картины. Положение «гало» (рис. 4) сохраняется до температуры отжига 800°C . При этом наблюдается только увеличение интенсивности «гало».

Повышение температуры отжига до 900°C приводит к началу кристаллизации аморфного вещества. На фоне «гало» отчетливо видны дифракцион-

ные отражения. Форма «гало» не изменяется за исключением смещения правой границы в сторону меньших углов не более чем на 0,5 °. Согласно литературным данным [6], при этой температуре отжига кристаллизуется SiO_2 (α -кristобалит). При повышении температуры отжига до 1000 °C все аморфное вещество переходит в кристаллическую состояние.

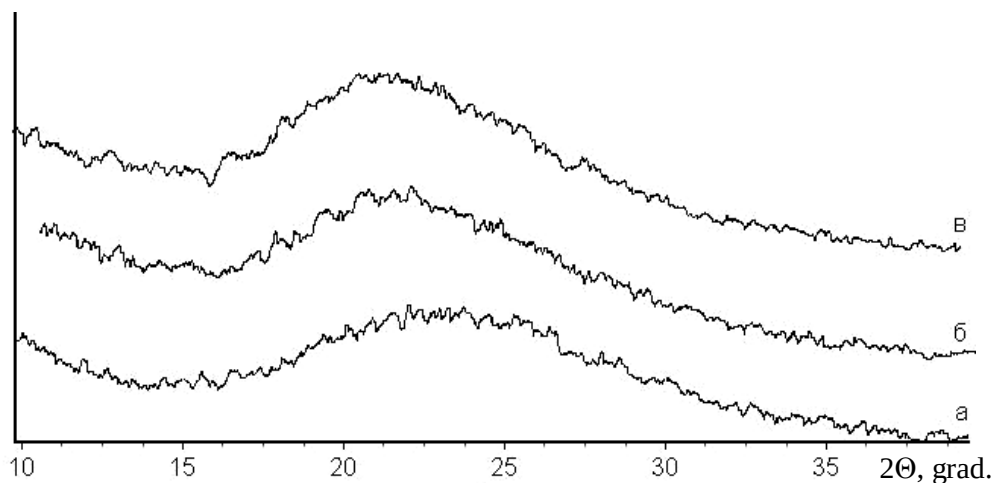


Рис. 3. Участки дифрактограмм осадка метакремниевой кислоты:
а – высушенный при 30 – 40 °C; б – термообработанный при 200 °C;
в – термообработанный при 500 °C

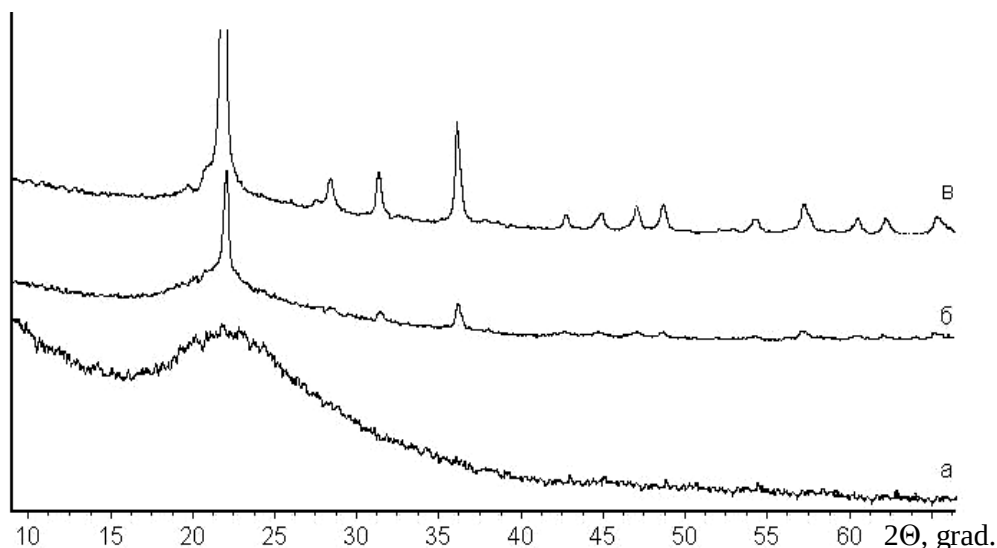


Рис. 4. Участки дифрактограмм осадка метакремниевой кислоты, термообработанного:
а – при 800 °C; б – при 900 °C; в – при 1000 °C.

Результаты и обсуждение.

Учитывая тот факт, что согласно ДТ/ТГ анализа (рис. 2) и кривым падения массы (рис.1), основная потеря массы наблюдается в интервале темпера-

тур 100 – 200 °С и по рентгено-дифрактометрическим данным изменяется форма и расположение «гало», можно предположить, что при температуре отжига 200 °С метакремниевая кислота переходит в аморфный оксид кремния. В интервале температур 200 – 800 °С аморфное вещество остается оксидом кремния SiO_2 . Несмотря на незначительное падение массы в данном диапазоне температур, форма и положение «гало» не меняется.

При 820 – 840 °С наблюдается начало кристаллизации α -кристобалита из аморфного оксида кремния. Рентгеновские линии α -кристобалита появились на фоне не изменившего формы «гало».

В работе [6] отмечается, что термическое разложение обезвоженной метакремниевой кислоты в отсутствие ионов щелочных металлов приводит к кристаллизации крестообалита, а в присутствии даже их небольших количеств, происходит образование тридимита. Наши исследования подтвердили, что термическое разложение хорошо отмытой метакремниевой кислоты в отсутствие ионов щелочных металлов, приводит к формированию аморфного оксида кремния с его последующей кристаллизацией в виде единственной фазы – α -кристобалита.

Выводы.

Таким образом, исходя из результатов работы, можно сделать следующие выводы:

1. Получен высокодисперсный порошок аморфного оксида кремния, который может являться одним из основных компонентов для синтеза минералоподобных керамических материалов, таких как гранаты, кордиерит и др.

2. Из данных ДТ/ТГ и РФ анализов следует, что при термическом разложении осадка метакремниевой кислоты, в интервале температур 20 – 200 °С формируется аморфный оксид кремния. В интервале температур 200 – 800 °С аморфный оксид кремния SiO_2 не претерпевает фазовых изменений.

3. В интервале температур 820 – 840 °С аморфный оксид кремния кристаллизуется в единственную фазу – α -кристобалит. Это подтверждает литературные данные о кристаллизации только α -кристобалита в отсутствие иона щелочного металла.

Список литературы: 1. Дубровский В.Б. Радиационная стойкость строительных материалов / В.Б. Дубровский. – М.: 1977. – 257 с. 2. Махмоуд Абдель Кордиеритовая керамика из порошков, полученных золь-гель методом: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец.

05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» / *Абдель Махмоуд*. – М.: 2006. – 20 с. 3. *Lee Sang-Jin*. Crystallization and Densification of Nano-Size Amorphous Cordierite Powder Prepared by a PVA Solution-Polymerization Route / *Sang-Jin Lee, Waltraud M. Kriven* // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. V. 81, № 10. – P. 2605 – 2617. 4. *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов / *А.Н. Лазарев*. – Л.: Наука, 1968. – 345 с. 5. *Будников П.П.* Новая керамика / [*П.П. Будников, И.А. Булавин, Г.А. Выдрик и др.*] Москва, 1969. – 310 с. 6. *Торопов Н.А.* Диаграммы состояния силикатных систем. Двойные системы: справочник / под ред. *Н.А. Торопов*. – М.: – Л.: Наука, 1965. – С. 7 – 11.

Поступила в редколлегию 12.10.09

УДК 666.596: 544.77.022

В.Г. САЛЬНИК, канд. техн. наук,

ЗАТ «Славутський комбінат «Будфарфор»»

Н.О. ТКАЧ, канд. техн. наук, НТУ України «КПІ»

КОАГУЛЯЦІЙНЕ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАОЛІНУ KICK-2

Наведено результати досліджень складу, властивостей поверхні, особливостей коагуляційного структуроутворення та технологічних параметрів водних систем каоліну KICK-2 як сировини для виробництва кераміки методами литва.

The results of researches of composition, properties of a surface, features of the coagulation structures formation and technological parameters of water systems kaolin KICK-2 as raw material for manufacture of ceramics by casting are presented.

Вступ.

Розширення сировинної бази виробництва санітарної кераміки стало необхідною умовою оптимізації технологічного процесу особливо в зв'язку з диференціацією методів формування – стендовим литвом в гіпсові форми та литвом під тиском в синтетичні форми [1]. При цьому, зважаючи на рекомендації компаній-виробників нового обладнання, поширюється практика застосування нової для вітчизняних підприємств сировини, в тому числі глини-

стої [2 – 4]. Зважаючи на особливості процесів структуроутворення і технології литва санітарної кераміки, застосування нової сировини потребує більш поглибленого вивчення речовинного складу та фізико-хімічних властивостей, що стало метою нашої роботи.

Хіміко-мінералогічний склад дослідних каолінів.

Основними об'єктами дослідження в цій роботі стали проби каолінів німецької компанії **Amberger Kaolinwerke (AKW)** типу KICK-2 [5] і збагаченого типу КС-1 Глуховецького родовища Вінницької області, що є одним з найбільших в Європі.

Проведений аналіз показав (табл. 1), що за хімічним складом каолін KICK-2 за вмістом SiO_2 і Al_2O_3 наближається до збагачених типу КС-1, а за підвищеним вмістом лужних оксидів 2,73 мас. % – до лужних каолінів.

За мінералогічним складом KICK-2 відрізняється меншим вмістом каолініту, практичною відсутністю гідрослюда та суттєвим включенням польового шпату в вигляді мікрокліну (табл. 2).

Таблиця 1

Хімічний склад дослідних каолінів

Каолін	Вміст оксидів, мас.%									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	в.п.п.
глуховецький КС-1	47,20	36,22	0,32	1,26	0,31	0,22	0,24	0,65	0,47	13,0
KICK-2	51,07	32,98	0,35	0,39	0,35	0,20	0,05	0,33	2,40	11,4

Таблиця 2

Мінералогічний склад дослідних каолінів

Каолін	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %						
	каолініт	кварц	мікроклін	гідрослюда	кальцит	гідроксиди заліза	рутіл
глуховецький КС-1	86,7	4,5	-	4,0	0,6	0,4	1,3
KICK-2	75,9	7,0	14,2	-	0,6	0,4	0,4

Згідно кваліфікації ДСТУ Б В.2.7-60-97 по дисперсності глуховецький КС-1 за вмістом 49,8 – 56,2 мас. % тонкодисперсних частинок фракцій $< 0,001$ мм належать до групи середньодисперсних, а за загальним вмістом 88,1 – 89,6 мас. % частинок фракцій $< 0,01$ мм – до високодисперсних (табл. 3).

Дисперсність дослідних каолінів

Каолін	Вміст (%) фракцій частинок (мм)				
	1,00 – 0,06	0,06 – 0,01	0,01 – 0,005	0,005 – 0,001	менше 0,001
глуховецький КС-1	0,17	11,78	9,40	28,80	49,85
KICK-2	0,18	38,17	25,35	25,05	11,25

Проба каоліну KICK-2 за вмістом 11,2 мас. % тонкодисперсних частинок фракцій $< 0,001$ мм належать до групи грубодисперсних, а за загальним вмістом 61,65 мас. % частинок фракцій $< 0,01$ мм – до середньодисперсних.

Гідрофільність і реологічні властивості дослідних каолінів.

В сучасній технології санітарної кераміки використовуються шлікерні маси, що відрізняються за хіміко-мінералогічним та гранулометричним складами, концентрацією частинок дисперсної фази. Особливості та характер утворення коагуляційних структур і технологічні параметри мас пов'язані з властивостями сировинних компонентів: гідрофільністю, дисперсністю, сорбційною активністю, здатністю до обміну іонами, набуханням та ін.

В глинистих системах важливим є взаємодія води з дисперсною фазою. Енергетична ненасиченість поверхневих молекул глинистих частинок обумовлює інтенсивне притягнення молекул дисперсійного середовища з утворенням мономолекулярного шару води. Адсорбована вода першого молекулярного шару є зв'язуваною і утримується найбільш міцно. Експериментально показано, що кількість зв'язуваної води зростає пропорційно величині питомої ефективної поверхні.

Вільною є вода, що іммобілізована в коагуляційній структурі, але вона тяжко витісняється внаслідок високої дисперсності системи. В гідрофобних суспензіях кількість іммобілізованої води відносно незначна і зростає при переході до більш гідрофільних дисперсних фаз.

Змачуваність водою пов'язується з кристалохімічною будовою твердих тіл, молекулярною природою поверхні і наявністю на ній таких центрів чи радикалів, що приєднують до себе молекули води за допомогою водневих зв'язків. Отже вихідні властивості поверхні сировинних компонентів необхідно враховувати при практичному визначенні раціональних складів шлікерних мас для литва кераміки [6].

В цьому зв'язку експериментально встановлено (табл. 4), що дослідна проба каоліну KICK-2 відрізняється від глуховецького КС-1 більшими змо-

чуванням при натіканні полярною (водою) і неполярною (бензолом) рідниною та коефіцієнтом ліофільності (0,183 і проти 0,123) при дещо меншій ефективній питомій поверхні (по воді).

Таблиця 4

Властивості поверхні дослідних каолінів

Каолін	Змочування при натіканні		Коефіцієнт ліофільності	Ефективна питома поверхня, м ² /г	
	вода	бензол		вода	бензол
Глуховецький КС-1	0,024	0,194	0,123	35,97	16,99
КІСК-2	0,147	0,802	0,183	30,74	18,19

Проведений нами аналіз дозволив виявити особливості деформаційних процесів водних систем дослідних каолінів [7 – 9].

При концентрації дисперсної фази близько 40 мас. % і вологості, що забезпечує необхідну технологічну плинність, суспензія глуховецького КС-1 характеризується розвитком швидкої еластичної ϵ_0' , повільної еластичної ϵ_2' та пластичної $\epsilon_1'\tau$ деформацій, що відповідає V-му структурно-механічного типу, коли $\epsilon_1'\tau > \epsilon_2' > \epsilon_0'$ (табл. 5).

Таблиця 5

Структурно-механічні характеристики суспензій дослідних каолінів

Каолін (вологість, мас. %)	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	умовна статична межа плинності P_{κ} , Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	еластичність λ	статична пластичність $\frac{Pk_1}{h_1} \cdot 10^2$, с ⁻¹	період істинної релаксації θ_1 , с	умовний модуль деформації $E_\epsilon \cdot 10^{-3}$, єрг/см ³
КС-1:								
(50,0)	12,82	34,30	14,42	13,00	0,27	1,11	1393,1	1,14
(62,0)	49,7	30,0	2,3	7,41	0,62	0,31	396,1	0,74
КІСК-2:								
(51,0)	17,3	56,3	3,4	7,10	0,24	0,48	536,5	0,63

Із збільшенням концентрації дисперсної фази до 50 мас. % при зменшенні вологості має місце розвиток швидкої еластичної деформації ($1,56 \cdot 10^8$ проти $0,40 \cdot 10^8$), що свідчить про зростання в водній системі каоліну найбільш міцних контактів частинок типу кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро. В той

же час незначне зменшення повільної еластичної деформації ($0,67 \cdot 10^8$ проти $0,58 \cdot 10^8$) вказує на відносну стабільність контактів частинок типу площа-кут, площа-ребро, площа-площина. Одночасно значно зменшується пластична деформація ($15,38 \cdot 10^8$ проти $26,99 \cdot 10^8$), що пов'язується з підвищенням стійкості та погіршенням плинності суспензії. Внаслідок вказаних змін водна система КС-1 переходить з V до IV-го структурно-механічного типу, коли $\epsilon_1' \tau > \epsilon_0' > \epsilon_2'$.

При цьому зростає умовний модуль деформації E_ϵ ($1,14 \cdot 10^{-3}$ проти $0,74 \cdot 10^{-3}$), що свідчить про зміцнення коагуляційної структури за рахунок збільшення числа і контактів частинок в одиниці об'єму.

При однаковій з глуховецим КС-1 концентрації дисперсної фази (С) та вологості суспензії КІСК-2 також відноситься до IV-го структурно-механічного типу, коли $\epsilon_1' \tau > \epsilon_0' > \epsilon_2'$, проте існує певна різниця в кількісних значеннях та співвідношенні різновидів деформації. Водна система КІСК-2 відзначається меншим розвитком швидкої еластичної деформації ϵ_0' ($1,16 \cdot 10^8$ проти $1,56 \cdot 10^8$) і коефіцієнтом стійкості $K_y = \epsilon_0'/C$ (0,08 проти 0,18), меншим розвитком повільної еластичної деформації ϵ_2' ($0,36 \cdot 10^8$ проти $0,58 \cdot 10^8$) та значно більшим розвитком пластичної деформації $\epsilon_1' \tau$ ($28,17 \cdot 10^8$ проти $15,38 \cdot 10^8$).

Таким чином при однаковій концентрації дисперсної фази суспензій у випадку КІСК-2 в порівнянні з глуховецьким КС-1 із зменшенням ефективної питомої поверхні ($30,74$ проти $35,97 \text{ м}^2/\text{г}$), збільшенням вмісту грубодисперсних частинок більших $0,01 \text{ мм}$ ($38,35$ проти $11,95 \%$) значно зростає пластичність, зменшуються період істинної релаксації та стійкість коагуляційної структури.

Як свідчать результати аналізу реологічних властивостей (табл. 6) водна система глуховецького КС-1 із збільшенням дисперсної фази від $38,0$ до $50 \text{ мас. \%}$ при зменшенні вологості характеризується значним зростанням умовної динамічної межі плинності R_{k2} , збільшенням найменшої пластичної (бінгамівської) в'язкості η_m^X та динамічної пластичності за Воляровичем Ψ . При цьому відповідно до збільшення в'язкості η_m^X погіршується плинність суспензії ($3,91$ проти $6,66$).

Очевидно, що водна система КІСК-2 досягає приблизно рівних з КС-1 показників реологічних властивостей при суттєво більшій концентрації дисперсної фази ($49,0$ проти $38,0 \text{ мас. \%}$), а при однаковій з глуховецим КС-1 концентрації дисперсної фази та вологості суспензії КІСК-2 відзначається

меншими R_{K2} , η_m^X , Ψ та значно більшою плинністю (6,25 проти 3,91).

Таблиця 6

Реологічні показники суспензій каолінів

Каолін (вологість, мас. %)	умовна динамічна межа плинності R_{K2} , Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m^X \cdot 10^{-2}$, Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹	плинність $1/\eta_m^X \cdot 10^2$
КС-1: (50,0)	105,0	0,256	4,10	3,91
(62,0)	46,2	0,15	3,08	6,66
KICK-2 (51,0)	42,0	0,16	2,62	6,25

Отримані результати тестувань плинності водних систем дослідних каолінів погоджуються з викладеним вище аналізом структурно-механічних і реологічних властивостей (рисунок).

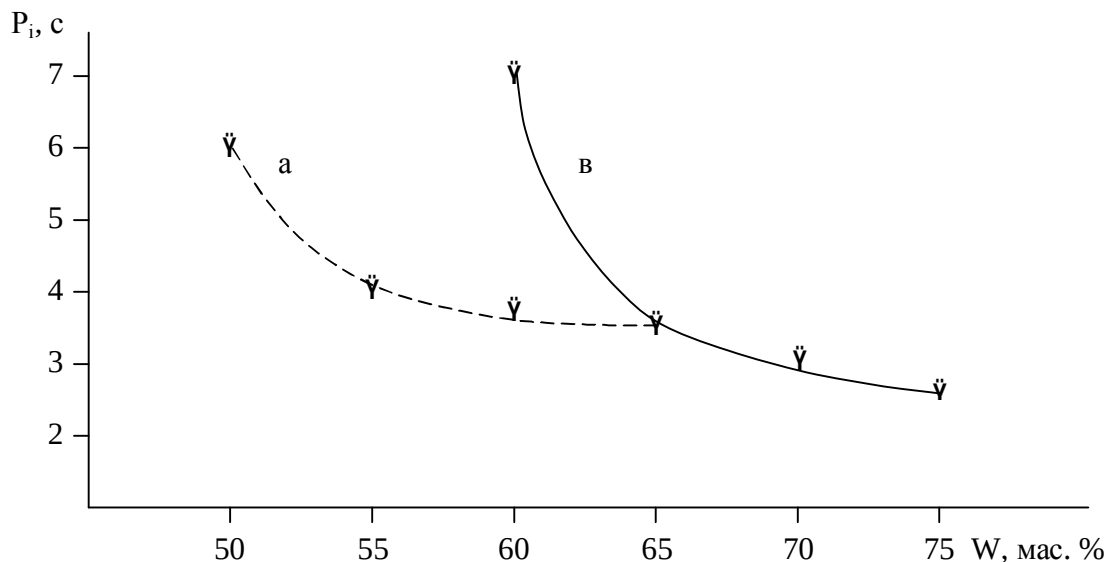


Рисунок – Залежність плинності від вологості суспензій каолінів KICK-2 (а) і КС-1 глуховецький (в)

Очевидно, що водна система KICK-2 розріджується при суттєво більшій концентрації дисперсної фази та відповідно меншій вологості, ніж глуховецький КС-1.

При цьому суспензія KICK-2 досягає необхідної технологічної плинності 6 – 7 с по віскозиметру Енглера при вологості на 10,0 мас. % меншій, ніж суспензія каоліну КС-1 (відповідно при 50,0 проти 60,0 мас. %). Більший ступінь загусності суспензії KICK-2 у порівнянні з КС-1 (табл. 7) пов'язується, перш за все, з відзначеною вище меншою стійкістю (K_y), а не тиксотроп-

ним зміцненням, що також підтверджується меншим показником найбільшої пластичної в'язкості η_1 (табл. 5).

Таблиця 7

Литтєві властивості суспензій каолінів

Каолін (вологість, мас. %)	Плинність, с (віскозиметр Енглера)		Коефіцієнт загусності	Концентрація та маса дисперсної фази при литві в гіпсовій формі (через 10 хв.)		Концентрація та ма- са дисперсної фази при литві під тиском (через 15 хв.)	
	через 30 с	через 30 хв.		Сдф, мас. %	Мдф, г	Сдф, мас. %	Мдф, г
Глуховецький КС-1 (61,0)	7,0	9,0	1,28	64,4	64,5	69,6	104,6
KICK-2 (51,0)	6,5	11,0	1,69	67,2	134,2	69,4	200,6

Висновки:

1. Каоліни KICK-2 і КС-1 є продуктами мокрого збагачення, проте особливості вихідної сировини в випадку KICK-2 зумовлюють відмінності хіміко-мінералогічного складу та дисперсності – підвищений вміст польового шпату (мікрокліну), менший вміст каолініту, грубодисперсність.

2. Особливості структури і властивостей поверхні каоліну KICK-2 у порівнянні з КС-1 проявляються в більшій ліофільності та гідрофільності при меншій ефективній питомій поверхні.

3. За розвитком деформаційних процесів коагуляційна структура водних систем дослідних каолінів при однаковій концентрації дисперсної фази (С) та вологості відноситься до IV-го структурно-механічного типу, коли $\varepsilon_1' \tau > \varepsilon_0' > \varepsilon_2'$, проте існує певна різниця в кількісних значеннях та співвідношенні різновидів деформації. Водна система KICK-2 відзначається меншим розвитком швидкої еластичної деформації ε_0' і коефіцієнтом стійкості $K_y = \varepsilon_0'/C$, меншим розвитком повільної еластичної деформації ε_2' та значно більшим розвитком пластичної деформації $\varepsilon_1' \tau$.

4. Водна система KICK-2 досягає приблизно рівних з КС-1 показників реологічних властивостей при суттєво більшій концентрації дисперсної фази (49,0 проти 38,0 мас. %), а при однаковій з КС-1 концентрації дисперсної фази та вологості відзначається меншими R_{K2} , η_m^X , Ψ та значно більшою плинністю, що підтверджується результатами технологічних тестувань.

5. При приблизно рівній концентрації дисперсної фази за однаковий час

литва більша маса відливки КІСК-2 у порівнянні з КС-1 пояснюється відносно більшою питомою масою породоутворюючих мінералів.

Список літератури: 1. Сальник В.Г. Питання виготовлення санітарної кераміки литвом під тиском / В.Г. Сальник, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харків: – 2008. – № 3/1 (33). – С. 72 – 76. 2. Пиц И.В. Реологические свойства шликеров для производства санитарных керамических изделий / И.В. Пиц, Ю.А. Климош, Е.И. Гапанович // Стекло и керамика. – 2006. – № 8. – С. 14 – 16. 3. Михалев В.В. Каолины для производства санитарно-технических изделий / В.В. Михалев, А.С. Власов // Стекло и керамика. – 2006. – № 9. – С. 17 – 21. 4. Михалев В.В. Свойства глин для производства санитарно-технических изделий / В.В. Михалев, А.С. Власов // Стекло и керамика. – 2007. – № 3. – С. 10 – 13. 5. Schwerdtner G. Kaolin Kemmlitz / G. Schwerdtner, H. Anger, M. Storr. – Free State of Saxony: Saxony State Office for Environment and Geology. – 2006. 6. Сальник В.Г. Властивості поверхні промислових каолінів / В.Г. Сальник // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харків: – 2009. - № 1/4 (37) . – С. 10 – 14 . 7. Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов / Н.Н. Круглицкий. – К.: Наукова думка, 1968. – 320 с. 8. Физико-химическая механика дисперсных минералов. / [С.П. Ничипоренко, Н.Н. Круглицкий, А.А. Панасевич, В.В. Хилько]; под общ. ред. Круглицкого Н.Н. – К.: Наукова думка, 1974. – 246 с. 9. Ходаков Г.С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование / Г.С. Ходаков // РХЖ (Журнал. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева). – 2003. – Т. XLVII, № 2. – С. 33 – 44.

Надійшла до редколегії 02.11.09

УДК 504.37.054, 662.754

Ю.В. КРАВЦОВА, ОАО «УкрНИИхиммаш»

АНАЛИЗ СТАТИСТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА ОТРАБОТАВШИМИ ГАЗАМИ

В статті розглянуто проблему забруднення атмосферного повітря внаслідок перманентного технічного та антропогенного впливу на навколишнє середовище. Наведено статистичні данні росту викидів шкідливих речовин у атмосферу. Міри втручання на природу можуть створити такі проблеми екосистеми, як порушення середу генетичної передвизначеності самої людини. В зв'язку з цим, екологічний та нравственні імперативи повинні мати пріоритет у суспільстві.

In clause problems of pollution of atmospheric air owing to permanent technical and anthropogenous influence on an environment are considered. Statistical data of growth of emission of harmful substances in an atmosphere are cited. Measures of influence on the nature can create such problems ekosistems. As infringement of genetic predefiniteness of the person. In this connection economic and moral imperatives should have priority in a society.

Введение. Человеческое общество развивается за счет материально-энергетических и информационных возможностей окружающей среды. Экологические проблемы эксплуатации автомобилей обусловлены потреблением природных ресурсов и загрязнением окружающей среды. Современный кризис редуцентов соответствует развитому этапу научно-технической революции обратим и будет разрешен регулированием коэволюции: построением ноосистемы и ноосферы в будущем.

Постановка задачи. С каждым годом увеличивается количество автомобилей в Украине, табл. 1 и вредных выбросов в атмосферу, табл. 2.

Таблица 1

Статистические данные роста автомобилей в Украине по годам

Годы	1990	2000	2004	2005	2006	2007
Количество автомобилей, тыс. штук	3271,7	5109,6	5125,9	5260,1	5324,6	5630,0

Таблица 2

Статистические данные роста вредных выбросов в атмосферу по годам

Годы	2000	2003	2004	2005	2006	2007
Выбросы вредных веществ в воздух от стационарных и периодических источников загрязнения, т/км ²	9,8	10,3	10,5	11,0	11,6	12,2
кг на1чел	119,4	129,5	139,3	140,4	150,2	158,7
тыс.т	5908,6	6191,3	6325,9	6615,6	7027,6	7380,0

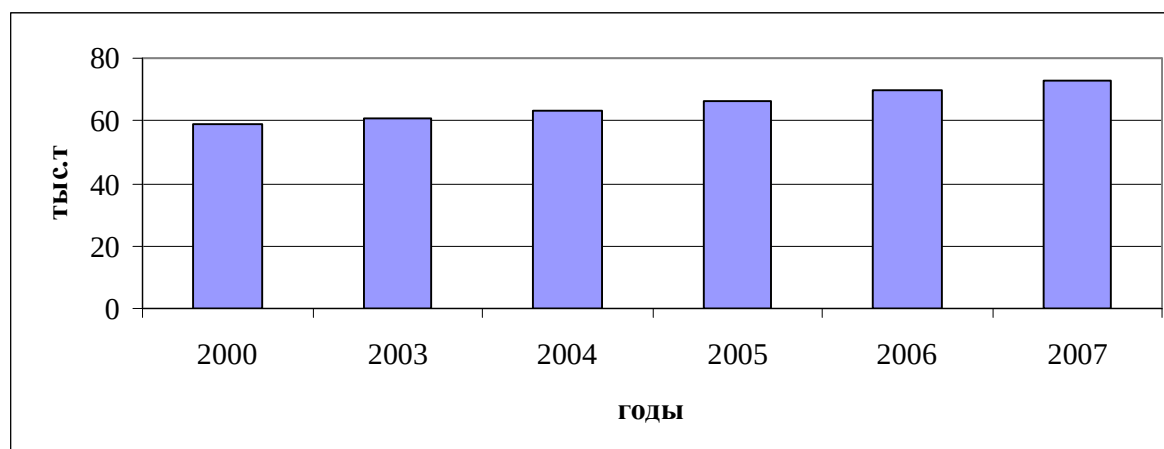


Рис. 1. Рост вредных выбросов от стационарных и передвижных источников загрязнений

Люди, животные и растения дышат воздухом в котором выбросы от источников загрязнений представляют собой по химическому составу [2] газовую фазу: сернистый ангидрит, окись углерода, окислы азота, кислород, фтористые соединения, сероуглерод, хлор, синильная кислота, ртуть, аммиак, мышьяк и его соединения, углеводороды (предельные и непредельные, ароматические), фенол, кислородсодержащие и азотсодержащие органические соединения и пр.; жидкую фазу: кислоты, щелочи, растворы солей, растворы жидких металлов и их солей, органические соединения, , кислородсодержащие и азотсодержащие органические соединения фенолы и пр.; твердую фазу: канцерогенные вещества, свинец и его соединения, органическая и неорганическая пыль, сажа, смолистые вещества и пр. Из-за растворенных в атмосферной влаге промышленных выбросов идут кислотные дожди с $pH \leq 5,6$. Развитие автомобилизации ведет к загрязнению населенной местности. Содержание и ремонт автотранспорта связаны не только с материальными затратами, но и загрязнением воды и почвы, табл. 3, [1]

Таблица 3

Объем реализованных услуг по Харьковской области

Годы	2004	2005	2006	2007
Техническое обслуживание и ремонт автомобилей и мотоциклов, тыс. грн	28562,5	51551,0	59558,5	85590,6

Так в Харькове автомобили с бензиновым двигателем составляют 94 % и на их долю в общем загрязнении атмосферы автотранспортом приходится 85 % вредных выбросов: бенз(а)пирен NO_x , формальдегид, фенол, пыль [3].

Оценка ущерба от загрязнений определяется экономическими и экологическими потерями: более быстрый износ инженерных сооружений от коррозии, искажение технологических процессов от загрязненного воздуха и воды; увеличение заболеваемости и снижение трудоспособности населения, ухудшение качества сельхозпродукции и др. последствиями, связанными с физическими, химическими, биологическими загрязнениями окружающей среды.

Контролировать состав отработавших газов автомобилей можно при помощи газоанализаторов стационарного или переносного типов.

Содержание CO_2 , CO , NO_x , SO_2 , CH и других газов не должно превышать ПДК для каждого компонента в отдельности:

$$\text{если } X \leq \text{ПДК, то } X \in D_1, \quad (1)$$

$$\text{если } X \geq \text{ПДК, то } X \in D_2, \quad (2)$$

где D_1 – диагноз неопасного значения компонента для окружающей среды, D_2 – диагноз опасного значения компонента для окружающей среды.

Таким образом, состав отработавших газов и их концентрации можно идентифицировать как выходные параметры оценки топливной системы, как диагностические признаки экономичности топлива, рис. 2, табл. 4.

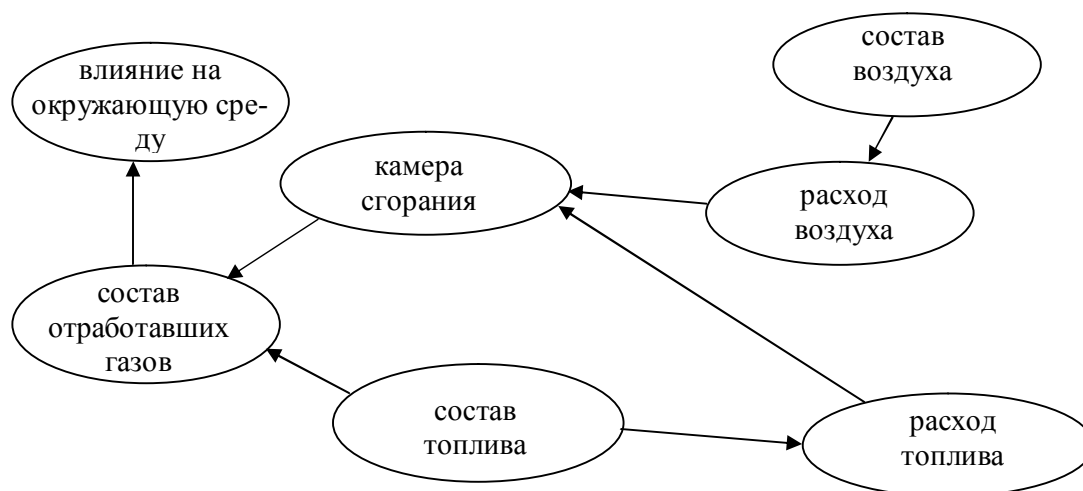


Рис. 2. Граф-модель диагностики экологичности топлива

Таблица 4

Матрица смежности графа

п/п	1	2	3	4	5	6	7
1	0	0	0	0	1	0	0
2	1	0	0	0	0	0	0
3	0	1	0	0	1	0	0
4	1	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	1	0
6	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	1	0	0	0

По графу (рис. 2) прослеживается влияние на состав отработавших газов состава топлива процесса сгорания. Физико-химические свойства топлива

определяют расход топлива и воздуха. Стехиометрический коэффициент бензина для двигателей внутреннего сгорания ≈ 15 . Но если воздух загрязнен, для обеспечения необходимого кислорода для сгорания топлива нужно подавать большее количество воздуха. Из этого следует, что автомобили загрязняют и потребляют атмосферный воздух с прогрессией. Смесь токсичных веществ, каждое из которых имеет концентрацию ниже ПДК, может оказаться в таком критическом состоянии, что добавка даже малого ядовитого компонента уменьшает содержание в ней кислорода, делает смесь токсичной. В атмосфере вредные вещества под влиянием солнечной радиации образуют канцерогены, обладающие мутирующими свойствами. Количественный и качественный состав отработавших газов является т. о. функцией отклика работы топливной системы двигателя автомобиля.

Бензин должен содержать кислородосодержащие добавки для повышения КПД сгорания и снижения токсичности выбросов. Для этого целесообразно применять этанол биологического происхождения- биоэтанол. Смесь с этанолом не требует конверсии двигателя, концентрация вредных компонентов в выхлопных газах уменьшается.

Эффект использования состоит в том, что CO_2 при сжигании биоэтанола имеет первичное атмосферное происхождение, поэтому будет ассимилироваться растениями, а при сгорании минерального топлива выделяется CO_2 , являющийся дополнительным источником возникновения парникового эффекта, не редуцируется растениями [5].

Биоэтанол получают сбраживанием крахмалсодержащих веществ, а также гидролизом лигноцеллюлозы с последующей ферментацией образуемых сахаров до этилового спирта.

Удалять серу из бензина можно путем воздействия серобактерий типа *Thiobacillus*, питающихся серной кислотой, тем самым делая использование бензина более безопасным для окружающей среды [5].

Глобальное потепление увеличило популяции насекомых, бактерий, микроорганизмов, в борьбе с ними приходится увеличивать количество применяемых пестицидов. А любые химические агенты, смертельные для одних живых организмов не могут не оказывать вредное влияние на другие живые организмы.

Выводы. Чтобы не допустить изменения условий среды генетической предрасположенности человека, нужно больше внимания уделять охране ок-

ружающей среды. Экологические проблемы транспорта, связанные с потреблением природных ресурсов, загрязнением атмосферного воздуха можно будет решать, если экологический и нравственный императивы будут иметь приоритет в обществе

Список литературы: 1. *Россихин В.В.* Биотехнология : введение в науку будущего / В.В. Россихин. – Харьков: Колорит, 2005. – 286 с. 2. *Канило П.М.* Автомобиль и окружающая среда / П.М. Канило. – Харьков: Прапор, 2000. – 304 с. 3. *Осис Я.Я.* Диагностирование на граф-моделях / Я.Я. Осис. – М. : Транспорт, 1991. – 244 с. 4. Регионы Украины – 2008: [статистический сборник]. – К.: Государственный комитет статистики Украины, 2008. – 804 с. 5. Атмосфера. Классификация выбросов по составу. ГОСТ 17.2.1.01-76. [Действует с 1977-01-01]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам. – 5 с.

Поступила в редколлегию 25.11.09

УДК 620.193, 504.37.054

Ю.В. КРАВЦОВА, ОАО «УкрНИИхиммаш»

ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ ВЫБРОСАМИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ НА КОРРОЗИОННЫЙ ИЗНОС МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ

В статті розглянуто взаємний вплив корозійного та механічного зносу. Коррозійні активні агенти, що містяться у атмосфері посилюють корозійному пошкодженню металевих поверхонь, яке є проявом процесу старіння та деградації металу внаслідок хімічного впливу навколишнього середовища. Коррозійний знос, в свою чергу, сприяє механічному та металевому зносу, що призводить до втрати міцності конструкції та зменшенню строку експлуатації. Контроль зносу обладнання має велике практичне значення.

In clause mutual influence of corrosion and mechanical deterioration is considered. The corrosion active agents, who are being as atmosphere, strengthen corrosion damage of metal designs which is display of process of ageing and degradation of metal owing to chemical influence. Corrosion deterioration, in turn, promotes mechanical and metal deterioration that leads to loss of durability of a design and reduction of term of operation. The control of deterioration of the equipment has the begin practical value.

Введение. Коррозионному воздействию ежегодно подвергается большое количество оборудования. Коррозия приводит к неплановой потере рабочего времени, к авариям, снижает срок службы оборудования. Скорость коррозии изменяется вследствие зависимости коррозионной агрессивности атмосферы от химического загрязнения выбросами вредных веществ в воздух.

Постановка задачи. Содержащиеся в атмосфере коррозионно активные агенты (хлориды, сероводород, аммиак, кислоты, щелочи, фенолы), твердые частицы и др. способствуют изменению свойств поверхностного слоя металлических конструкций. Для углеродистых конструкционных сталей на открытом воздухе степень коррозионной агрессивности атмосферы составляет для Харькова около $500 \text{ г/м}^2 \text{ год}$ [1]. Хорошо растворимые малогигроскопические и гигроскопические соли, аэрозоли и пыль выпадают до $25 \text{ мг/м}^2 \text{ су-}$ тки. Атмосферная коррозия способствует необратимым повреждениям и замедленному разрушению конструкций; в результате износа от одновременного действия совокупности химических, металлургических, механических факторов изменяется толщина стенок конструкций, снижается их прочность из-за возросших концентраций напряжений в местах деформации. Под влиянием одновременно действующих напряжений и коррозии ускоряется старение металла, образуются трещины: коррозионный износ ускоряет механический износ конструкций, уменьшая их долговечность и ресурс эксплуатации. Современные ультразвуковые дефектоскопы- толщиномеры позволяют контролировать появление нарушения сплошности и однородность материалов, сварных соединений, измерять глубину и координаты залегания дефектов, толщину стенки и изменение отклонения от заданного размера изделий, доступ к которым имеется только с одной стороны. С помощью толщиномера измеряется толщина стенок трубопроводов сосудов давления, котлов и других ответственных и особо опасных объектов, в том числе для определения степени коррозионного и эрозионного износа по остаточной толщине. Вероятность необнаруженных дефектов даже в новых конструкциях не исключена, поэтому конструкция должна допускать безопасную эксплуатацию при наличии трещин, иначе она будет неустойчивой и может разрушиться, т.к. последствия дефектов необратимы и не линейны. Если рассмотреть, для примера, цилиндрический сосуд с радиусом R и давлением P газообразной среды то, пользуясь уравнением Лапласа для расчета прочности оболочек [2], кольцевое напряжение σ_0 составит:

$$\sigma_0 = P^* (R / h_0), \quad (1)$$

где, h_0 – начальная толщина стенки цилиндрического аппарата.

Если аппарат подвержен коррозии, толщина его стенки будет уменьшаться со временем t :

$$h(t) = h_0 - \Delta h(t), \quad (2)$$

Если коррозия протекает со скоростью V , то:

$$\Delta h(t) = V \cdot t, \quad (3)$$

С другой стороны, $\Delta h(t) = h_0 - h(t)$, представляет собой отклонение от заданного размера толщины стенки, которое можно измерить ультразвуковым толщиномером, следовательно, зная время t , за которое произошло изменение $\Delta h(t)$ толщины стенки цилиндра, можно определить скорость коррозии:

$$V = \Delta h(t) / t, \quad (4)$$

Результаты прогнозируемого увеличения кольцевого напряжения представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Влияние коррозионного износа на кольцевое напряжение

Δh , %	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	98
σ/σ_0	1,11	1,25	1,43	1,67	2,0	2,5	3,33	5,0	10	20	50

На рис. 1 визуально прослеживается, что σ/σ_0 имеет линейную зависимость до $\Delta h = 30$ %, после – нелинейный характер зависимости. Это объясняется сложной физико-химической зависимостью одновременного действия химических и механических и других процессов, приводящих к изменению начальных свойств конструкции. Т.к. $\sigma_0 = \text{const}$, то $\sigma = (\Delta h)$ растет с ускорением, асимптотически приближаясь к ∞ при $\Delta h \rightarrow 100$ % т.е. в момент разрушения конструкции. Пользуясь на практике построенной зависимостью $\sigma/\sigma_0(\Delta h)$ можно решить обратную задачу: определить критическое значение Δh коррозионного износа по допустимому значению σ/σ_0 , после которого дальнейшая эксплуатация конструкции нецелесообразна из-за риска потери прочности.

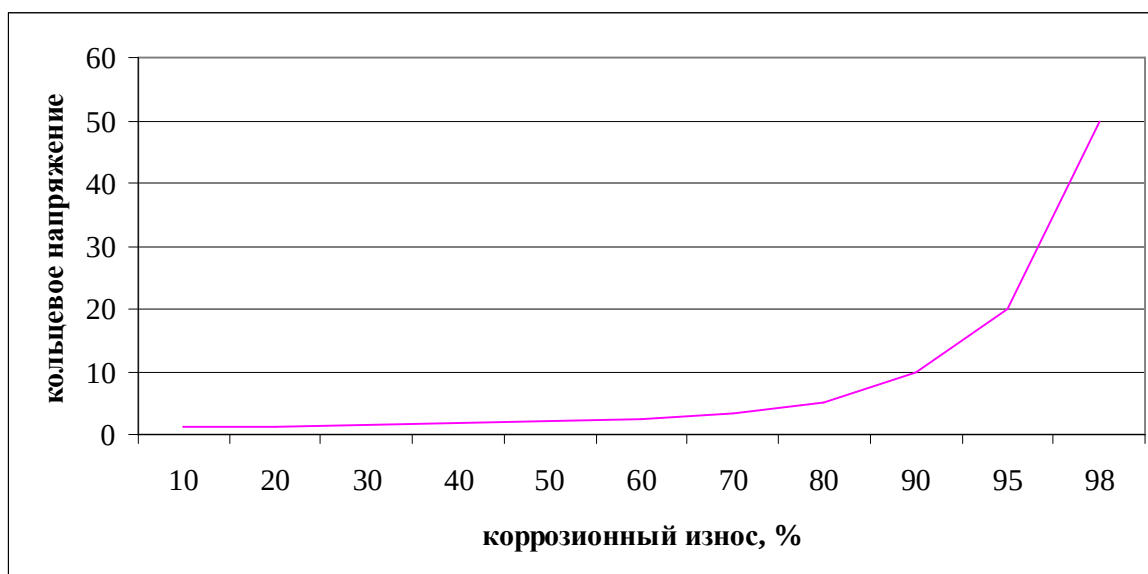


Рис. 1. Влияние коррозионного износа на рост кольцевого напряжения

Коррозионная агрессивность атмосферы характеризует увлажнение поверхности металла и загрязнение воздуха коррозионно активными агентами. Продолжительность общего увлажнения поверхности зависит от климатических условий района. Кислотные дожди увеличивают коррозионный износ металла, на который влияет pH дождя, скорость течения дождя, концентрация коррозионных агентов, концентрация твердых частиц (их размер и масса, сила удара), турбулентность, внезапное изменение направления потока. Выбросы в атмосферу отработавших газов автомобилей содержат оксид серы SO_2 , который взаимодействуя с воздухом, образует ангидрит SO_3 , который, взаимодействуя с парами воды, в свою очередь, образует серную кислоту, активизирующую процесс коррозии. По данным [3] транспорт выбрасывает в атмосферу следующие отработавшие газы: оксид углерода- 81000 т, углеводороды – 13500 т, диоксид серы- 270 т, оксиды азота – 27000 т, сажи – 2700 т в год. Выбросы вредных веществ в атмосферный воздух [4] от стационарных и передвижных источников загрязнений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Выброс вредных веществ в атмосферу по Украине

Год	2000	2003	2004	2005	2006	2007
Выбросы вредных веществ, тыс. т.	5908,6	6191,3	6325,9	6615,6	7027,6	7380,0

Коррозионные потери $M\tau$ за длительное время τ эксплуатации объекта составляет:

$$M\tau = M\tau^n, \quad (5)$$

где, n – коэффициент, учитывающий влияние продуктов коррозии на скорость коррозионных процессов и определяется по результатам испытаний на коррозионных испытательных станциях; M – ожидаемые коррозионные потери в первый год эксплуатации:

$$M = (K^{\circ}_{\text{адс}} + a [c]) \cdot \tau_{\text{адс}} + K^{\circ}_{\text{фаз}} \cdot \tau_{\text{фаз}} \quad (6)$$

где, $K^{\circ}_{\text{адс}}$, $K^{\circ}_{\text{фаз}}$ – скорость коррозии под адсорбционной и фазовой пленками влаги в условиях чистой атмосферы, г/м²г; $[c]$ – концентрация коррозионного агента в воздухе, %; $\tau_{\text{адс}}$, $\tau_{\text{фаз}}$ – продолжительность увлажнения поверхности адсорбционной и фазовой пленками влаги, г; a – ускорение коррозии под адсорбционной пленкой влаги при наличии в атмосфере коррозионного агента г/м²г, рассчитывается на 1 мг/м²SO₂ в промышленном районе:

$$a = K2SO_2 - K1SO_2 / [c2] - [c1], \quad (7)$$

где, $K2SO_2$, $K1SO_2$ – скорость коррозии, г/м²г при концентрациях сернистого газа SO₂/ $[c2]$ и $[c1]$, определяется экспериментально [5].

В табл. 3 приведены данные выбросов токсичных компонентов при сгорании 1 кг топлива.

Таблица 3

Выбросы токсичных веществ различных топлив

Выброс токсичных компонентов при сгорании 1 кг топлива, г	Вид топлива	
	Бензин	Дизельное топливо
Оксид углерода	465	20
Углеводороды	23	8
Оксиды азота	16	35
Ангидрит серной кислоты	2	7
Альдегиды	1	1
Частицы	1	6
Бенз-а-пирен	1*10 ⁻⁶	1*10 ⁻⁶

С каждым годом увеличивается объем грузоперевозок, количество автомобилей, вредных выбросов [4], в т. ч. коррозионных агентов.

В таблице 3 приведены данные для двигателей, работающих на бензине и дизельном топливе.

Если с изменением климата увеличивается количество дождей, то увеличивается $\tau_{\text{фаз}}$ и коррозионные потери M , M_t . Потеря массы конструкции означает износ, уменьшение площади сечения $S(t)$ от первоначальной площади сечения S_0 , воспринимающей нагрузку, снижение прочности и уменьшение срока эксплуатации. При этом:

$$S(t) = S_0 - V_s t - (a_s t^2 / 2), \quad (8)$$

где, V_s – скорость изменения площади сечения, $V_s = \partial S / \partial t$, a_s – ускорение изменения площади сечения, $a_s = \partial V_s / \partial t$.

Выводы.

В реальных процессах на долговечность конструкций влияет совокупность многофакторного действия коррозионных, механических, диффузных процессов и др. потепление климата увеличивает коррозионный износ сооружений, т.к. диффузия молекул увеличивается с тепловым движением: движение частиц, приводящее к переносу вещества, выравниванию концентраций или к установлению равновесного распределения концентраций частиц данного вида возрастет. Ускорится старение и деградация всех инженерных конструкций.

Чтобы предупредить ущерб окружающей среде необходимо ликвидировать последствия различных нарушений и разработать долгосрочное экологическое планирование, ориентированное на соблюдении уровня допустимых нагрузок на окружающую среду и бережное использование природных ресурсов и атмосферы.

Список литературы: 1. Коррозионная агрессивность атмосферы: ГОСТ 9.039-74. (СТ СЭВ 991-78, СТ СЭВ 6444-88). [Действие с 1976-01-01]. – М.: Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам, 1988. – 40 с. 2. Металлы и сплавы. Расчетно-экспериментальный метод ускоренного определения коррозионных потерь в атмосферных условиях: ГОСТ 9.040-74. [Действие с 1976-01-01]. – М.: Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам, 1979. – 13 с. 3. Регионы Украины – 2008: [статистический сборник]. – К.: Государственный комитет статистики Украины, 2008. – 804 с. 4. Парсаданов И.В. Повышение качества и конкурентоспособности дизелей на основе комплексного топливно-экологического критерия / И.В. Парсаданов. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2003. – 245 с. 5. Канило П.М. Автомобиль и окружающая среда / П.М. Канило. – Харьков: Прапор, 2000. – 304 с.

Поступила в редколлегию 25.11.09

О.Л. СМІРНОВА, канд. техн. наук,
О.Б. МІШИНА, студентка, НТУ “ХПІ”

ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО НАНЕСЕННЯ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНЮ НЕРЖАВІЮЧОЇ СТАЛІ

Робота присвячена розробці неціанідного електроліту для осадження покриття золотом на поверхню нержавіючої сталі та вивченню закономірностей процесу електрокристалізації осаду. Об'єктом дослідження є нержавіючі сталі марок X18H9T та X20H14C2, які широко застосовуються у різних галузях вітчизняної промисловості.

The work is devoted to the development of cyanideless electrolyte for deposition of gold coating onto the surface of stainless steel and to the study of regularities of the processes occurring at electrodeposition of the sediment. Studied objects are stainless steel grades X18H9T and X20H14C2, widely applied in various fields of domestic industry.

Вступ.

Гальванічну обробку нержавіючих сталей проводять не для підвищення корозійної стійкості, а для надання їй специфічних якостей або властивостей, якими сама сталь не володіє. Золоті покриття, що осаджують на сталь, має переважливо декоративне значення. На практиці золотіння використовують для нержавіючих столових приборів, пишучого пір'я та інших канцелярських приладів, деталей годинників, медичного обладнання.

Для електроосадження золота найчастіше використовують комплексні ціанідні електроліти. При осадженні золота на нержавіючу сталь особливу увагу приділяють попередній підготовці поверхні через те, що зовнішня плівка, яка являє собою оксиди металів, перешкоджає отриманню покриття з міцним зчепленням з основою. Тобто виникає необхідність активування сталі або використання розчинів, у яких поверхня активувалася б його компонентами або в процесі проведення електролізу. Такими розчинами є хлориди, в яких іони Cl^- мають активуючу дію, а використання густин струму вище граничної при сумісному виділенні водню сприяє електрохімічному відновленню кисню та механічному видаленню плівки з поверхні сталевих виробів.

Метою даної роботи є дослідження закономірностей катодного процесу, що перебігає в неціанідному електроліті, призначеному для осадження золотого покриття на нержавіючу сталь.

Методика проведення експерименту.

Електродні процеси вивчали в стандартній комірці типу ЯСЭ-2. Катодний і анодний простір при цьому розділяли мембраною, а електродом порівняння служив хлорид – срібний електрод. Отримані значення електродних потенціалів перераховували щодо нормального водневого електрода (н.в.е.). Робочими електродами були пластинчаті електроди з поверхнею 1 см², виготовлені зі золота марки Зл 999,9 та нержавіючих сталей марок Х18Н9Т і Х20Н14С2, що пройшли спеціальну попередню підготовку (хімічне та електрохімічне знежирення, хімічну активацію в розчині хлоридної кислоти). Як допоміжний електрод використовували плоский платиновий електрод марки Пл 99.9.

Поляризаційні виміри здійснювали за допомогою імпульсного потенціостата ПІ 50-1.1 із програматором ПР-8. Зміни струму і напруги фіксували самописним приладом ЛКД-4. Електричний струм відносили до геометричної поверхні зразка. Катодний вихід за струмом визначали при постійній густині струму гравіметричним методом.

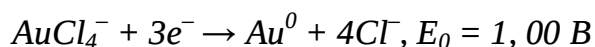
Результати експериментів та їх обговорення.

Для встановлення можливості одержання золотого покриття на нержавіючу сталь був обраний кислий хлоридно – сульфатно – цитратний електроліт (скорочено: КХСЦ – електроліт) наступного складу: 2 М КСl, 0,1 М Н₂SO₄, 0,125 М К₂SO₄, 0,0025 М Au (мет.), 0,1 М C₃H₄(OH)(CO₂H)₃; рН = 2.

Кристалізація золотих осадів на нержавіючій сталі під електричним струмом перебігає в умовах контактного виділення золота на поверхні виробів.

Для ослаблення цього явища склад електроліту обрано таким чином, що концентрація золота є низькою, а концентрація хлориду калію – високою. Це сприяє підвищенню стійкості комплексних аніонів золота типу $AuCl_4^-$ та збільшенню перенапруги перебігання катодної реакції відновлення золота.

Відновлення золота з цього електроліту перебігає за реакцією:



при густині струму вище граничної в умовах сумісного виділення водню.

Кінетика перебігання реакції відновлення золота на нержавіючих сталях найпоширеніших марок вивчалася шляхом проведення поляризаційних вимірів у динамічному та статичному режимах.

На рис. 1. видно, що стаціонарний потенціал сталевих електродів залежить від складу електроліту золотіння. Додавання цитратної кислоти сприяє зсуву E_{cm} в бік позитивних значень.

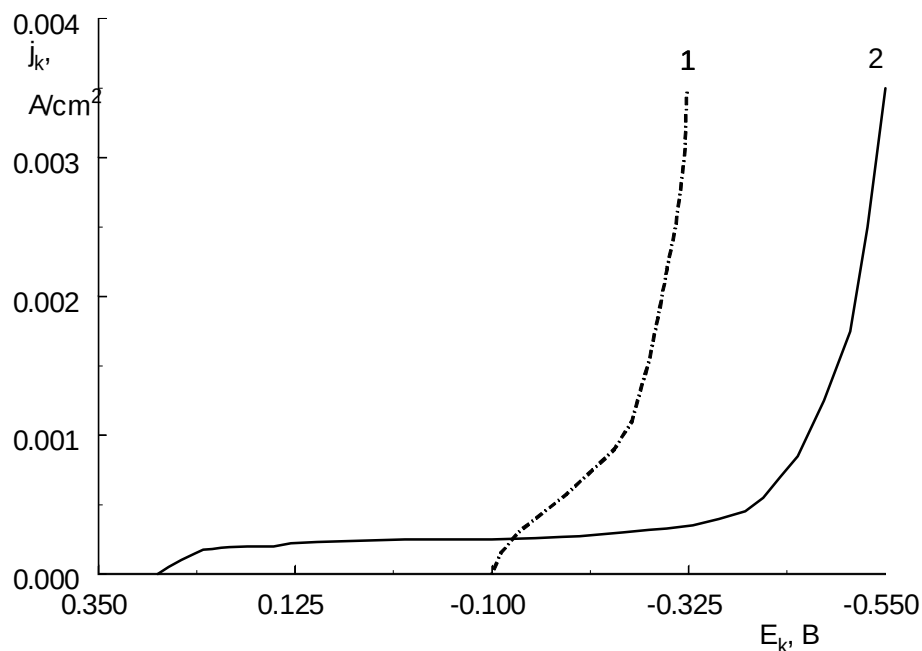


Рис. 1. Катодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v_p = 10^{-2}\text{ V/c}$:
1 – сталь X20H14C2, електроліт (2 М KCl, 0,25 М H₂SO₄, 0,0025 М Au (мет.));
2 – сталь X18H9T, КХСЦ – електроліт.

На поверхні знеструмленого електрода паралельно перебігає декілька процесів: хімічна адсорбція іонів і контактне витиснення золота з розчину. При подачі струму відбувається розряд іонів золота, а потенціал сталі зсувається в бік електронегативних значень. Гранична густина струму невелика, тому що в розчині підтримується мала концентрація золота. У цьому випадку вона становить 0,0005 – 0,001 А/см². При досягненні густин струму, значення яких вище граничної, реакція розряду іонів золота перебігає сумісно з розрядом іонів водню й виділенням на поверхні катода газоподібного водню.

Поляризація сталевих електродів густинами струму нижче граничної не дозволяє одержати покриття, міцно зчеплене з основою. Якщо робочі густини струму значно перевищують граничну, то водень, що виділяється і руйнує оксидну плівку, сприяє зчепленню покриття зі сталеву основою.

Кристалізація осаду на сталі відбувається при потенціалах більш негативних 0,00 В, тобто нижче значення потенціалу виділення водню.

Проведення осадження золота в гальваностатичному режимі дозволило визначити діапазон робочих густин струму. Для сталі марки X20H14C2 вона дорівнює $0,002 - 0,003 \text{ A/cm}^2$.

На рис. 2 представлені хронопотенціограми, отримані на сталі X18H9T, які показують, що при заданих постійних густинах струму ($0,015 - 0,025 \text{ A/cm}^2$) потенціал катода поступово зсувається в область електропозитивних значень. Це вказує на формування фази з більш електропозитивним потенціалом металу, тобто золота. Протягом зазначеного періоду процес осадження золота на поверхні нержавіючої сталі здійснюється досить стабільно.

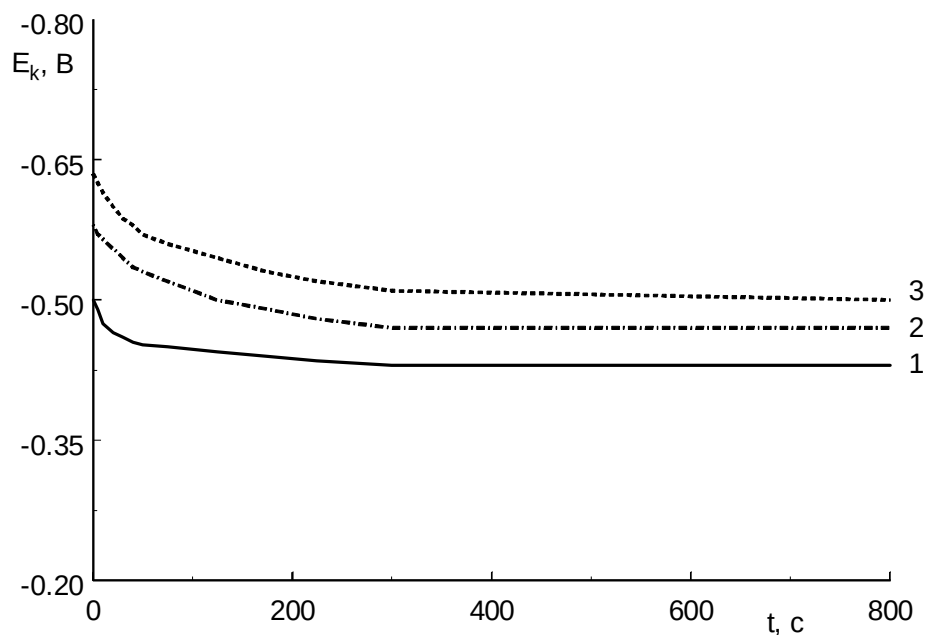


Рис. 2. Хронопотенціограми, одержані при золотінні сталі X18H9T
в КХСЦ – електроліті:
1 – $0,015 \text{ A/cm}^2$; 2 – $0,020 \text{ A/cm}^2$; 3 – $0,025 \text{ A/cm}^2$.

За допомогою гравіметричних вимірів визначено товщину золотого покриття і катодний вихід за струмом (табл. 1).

Таке значення BC_k приблизно відповідає BC_k відомого з літературних джерел солянокислого електроліту.

Проведення електролізу в режимі підтримки постійної густини струму дозволяє одержувати на сталях обох марок міцно зчеплене з основою золоте покриття, що відрізняється дрібнозернистою структурою й блиском.

Солянокислий електроліт (25 % (V) HCl , $0,4 \text{ г/дм}^3 \text{ H AuCl}_4$) був розроблений для золотіння пишучого пір'я з нержавіючої сталі [1]. Пізніше анало-

гічний електроліт був запропонований для застосування в ортопедичній стоматології для конструкцій з корозійностійкого матеріалу (сплав КХС) [2, 3].

Таблиця 1

Технологічні параметри осадження золотого покриття
на нержавіючу сталь марки Х18Н9Т в КХСЦ – електроліті

Катодна густина струму, А/см ²	Час осадження, хвилини	Товщина покриття, мкм	Катодний вихід за струмом, %
0,015	10	0,25	8,20
0,020	10	0,25	6,15
0,025	10	0,20	2,95

Однак доведено, що в ньому важко одержати покриття золотом з гарною адгезією без спеціальної попередньої підготовки. Крім того, з даного електроліту виходять матові крупнокристалічні осади.

Одержані в ньому поляризаційні залежності (рис. 3) аналогічні залежностям, представленим на рис. 1.

Однак для них характерне виділення золота при більш електронегативних катодних потенціалах і виділення водню з меншою перенапругою.

Одержання золотого осаду у цьому електроліті досягається також при

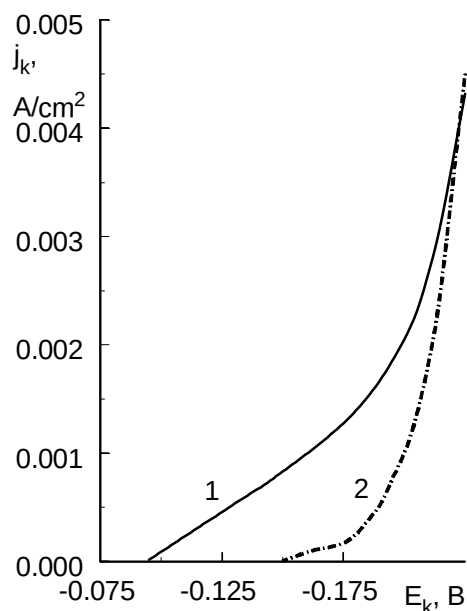


Рис. 3. Катодні вольтамперограми, одержані в солянокислому електроліті, $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v_p = 10^{-2}\text{ В/с}$: 1 – ст. Х20Н14С2; 2 – ст. Х18Н9Т.

густинах струму вище граничної густини в 2 – 3 рази, що приблизно дорівнює 0,002 – 0,003 А/см². Даний електроліт поступається запропонованому нами КХСЦ – електроліту золотіння за ступенем агресивності та по якості покриття.

Для встановлення природи лімітуючої стадії реакції розряду аніонів AuCl_4^- одержані поляризаційні потенціодинамічні залежності на золотому електроді у відомому електроліті й у запропонованому КХСЦ – електроліті золотіння.

Вони вказують на те, що в КХСЦ – електроліті рівноважний потенціал відновлення золота збільшується, а потенціал виділення водню зменшується.

Цей факт є сприятливим для процесу

золотіння.

Початкові ділянки залежностей до досягнення граничної густини струму оброблені в координатах $\eta - \lg j_k$, які відповідають закономірностям електрохімічної кінетики.

Результати обробки (рис. 4 (кр. 2)), показують, що розряд іонів золота в КХСЦ – електроліті перебігає при зміні механізму.

Це підтверджується двома лінійними ділянками кривої з різним кутом нахилу до осі абсцис.

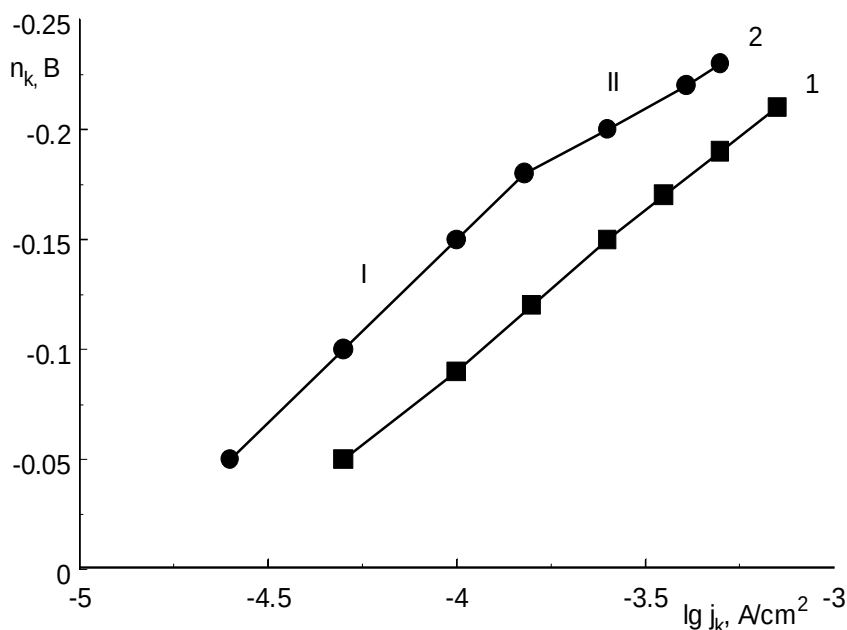


Рис. 4. Напівлогарифмічні катодні залежності, одержані на золоті:
1 – солянокислий електроліт; 2 – КХСЦ – електроліт.

Графоаналітичним методом було розраховано кінетичні характеристики електрохімічної стадії (табл. 2).

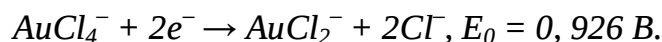
Таблиця 2

Кінетичні характеристики електродної реакції відновлення аніонів AuCl_4^- до металу

Електроліти золотіння	$j_0, \text{А/см}^2$	α	$-b_{k1}, \text{В}$	z_1	$-b_{k2}, \text{В}$	z_2
Солянокислий електроліт	$4,79 \cdot 10^{-7}$	0,14	0,139	3		
КХСЦ – електроліт	$2,17 \cdot 10^{-7}$	0,15	0,166	2	0,096	3

Дані результати вказують на те, що у відомому солянокислому електроліті розряд аніонів AuCl_4^- перебігає в одну стадію ($z = 3$), але з меншою перенапругою.

В КХСЦ – електроліті при поляризації катоду малими густинами струму розряд аніонів $AuCl_4^-$ відбувається не до металу, а до утворення аніонів з меншим ступенем окиснення золота – $AuCl_2^-$ по реакції:



Потім, при збільшенні густини струму і подальшій поляризації, розряд аніонів $AuCl_4^-$ на катоді відбувається до металу, з побудовою кристалічної решітки осаду. Збільшення перенапруги катодної реакції призводить до зменшення кристалічності зерен осаду та одержання напівблискучих золотих покриттів.

Висновки:

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що в запропонованому для використання на практиці КХСЦ – електроліті золотіння на виробах з нержавіючої сталі можна одержувати якісні дрібнокристалічні, напівблискучі покриття з гарними адгезійними властивостями.

Перевагою даного електроліту, в порівнянні з відомим солянокислим електролітом золотіння, є менша агресивність, токсичність розчину, а також краща якість золотого покриття.

Список літератури: 1. Справочное руководство по гальванотехнике / пер. с нем. – М.: Металлургия, 1969. – 418 с. 2. А.с. 814352 СССР, МКЛ³ А 61 С 13/02. Способ подготовки металлической поверхности стоматологических изделий перед электролитическим осаждением золота / Каламкаров Х.А., Полуев В.И., Анорова Г.А. (СССР). – № 2665401/28-13; заявл. 04.10.78; опубл. 23.03.81, Бюл. № 11. 3. А.с. 701637 СССР, МКЛ² А 61 С 13/02. Способ изготовления бюгельных зубных протезов / Каламкаров Х.А., Полуев В.И., Анорова Г.А. (СССР). – № 2665402/28-13; заявл. 04.10.78; опубл. 05.12.79, Бюл. № 45.

Надійшла до редколегії 28.10.09

В.В. БРЕМ, канд. хим. наук, **В.Я. КОЖУХАРЬ**, докт. техн. наук,
И.В. ДМИТРЕНКО, ОНПУ, г. Одесса

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЛЮСОВ ПОВЫШЕННОЙ ВЛАГОСТОЙКОСТИ

Для вибору оптимальних умов підвищення вологостійкості фторидно-оксидних флюсів проведено термодинамічний аналіз реакцій карбонізації деяких алюмінатів і силікатів, що входять до складу ряду промислових флюсів композицій. За допомогою лабораторних і промислових досліджень вирішене завдання вибору оптимальних умов проведення карбонізації флюсів і корегування їх складу з урахуванням різноманіття фактичного фазового складу.

For the choice of optimum terms of increase of moisture resistance of fluoride-oxide fluxes the thermodynamics analysis of reactions of carbonating of some aluminates and a silicate, entering in the complement of row of industrial fluxes of compositions is conducted. By laboratory researches the task of choice of optimum terms of leadthrough of carbonating and adjustment of their composition is decided taking into account the variety of actual phase composition.

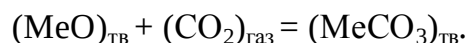
Многокомпонентные фторидно-оксидные системы типа $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (флюсы) широко применяются для получения высококачественных сталей и сплавов в металлургии, и в других областях науки и техники [1]. Одним из наиболее важных факторов, которые определяют прочность сталей, является содержание в них растворенного водорода. При любом методе получения стали его количество однозначно зависит от газонасыщения флюсового покрова и количества кристаллогидратов во флюсе.

Известные флюсы, получаемые сплавлением шихтовых компонентов в электрических печах с последующей грануляцией расплава инертными или активными газами, при хранении поглощают влагу воздуха, в результате чего содержание в них воды может достигать 0,2 – 0,5 % [1]. При затвердевании флюса в процессе происходит образование различных кристаллических оксидных фаз, по большей части химически активных по отношению к влаге воздуха. Вследствие этого флюсы гидратируются до их использования.

В связи с этим нами ставилась задача разработки таких методов получения флюсов, которые обеспечивали бы повышение их влагостойкости при открытом хранении на воздухе. С этой целью нами разработаны принципиальные основы двух возможных вариантов решения поставленной задачи. Первый метод: сушка сжатого воздуха расходуемого на грануляцию распла-

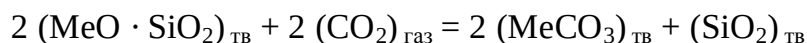
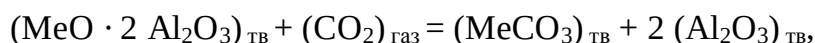
ва. Второй из предложенных нами методов повышения влагостойкости флюсов связан с дополнительной карбонизацией флюсовых гранул [2]. Поэтому методу осуществляется предварительное сплавление шихтовых компонентов, последующее охлаждение расплава, дробление сплава (или грануляция), а затем с целью снижения влагопоглощательной способности флюсов (при хранении на воздухе) проводится обработка последних осушенным углекислым газом при температурах 300 – 1600 °С и парциальном давлении диоксида углерода в газовой фазе 0,005066 – 1,01325 МПа.

Принципиальный анализ предложенного метода показывает, что он позволяет вести обработку флюсов углекислым газом одновременно с их грануляцией и последующим охлаждением. Возможна так же обработка флюсов углекислым газом в смеси с инертными газами при различных давлениях. Рабочая атмосфера при проведении процесса может быть проточной, непроточной или циркуляционной. Снижение влагопоглощательной способности флюсов, полученных указанным путем, связано с поверхностной карбонизацией кристаллических фаз оксидов флюсов по схеме:



Образующиеся при этом карбонатные пленки не образуют кристаллогидратов (не гидратируются на воздухе) и предотвращают взаимодействие заключенных в них оксидов с влагой воздуха. Можно предполагать, что рассматриваемый метод применим не только для фторидно-оксидных флюсов, но и для большинства флюсов и шлаков на основе других солевых и оксидных соединений (в частности, хлоридно-оксидных), получаемых как при дроблении твердых расплавов или спеков, так и путем грануляции расплавов.

Для выбора оптимальных условий повышения влагостойкости фторидно-оксидных флюсов оказалось необходимым проведение термодинамического анализа реакций карбонизации некоторых алюминатов и силикатов, входящих в состав ряда промышленных флюсов композиций. Для такого рода анализа необходимо было определить значения стандартных изменений Гиббса ΔG_T^0 в выбранном интервале температур (300 – 1000 °С) для взаимодействий следующего типа:



Значения ΔG_T^0 позволили из соотношения:

$$K_p = 1 / P_{CO_2}^n,$$

где n – показатель степени, равный значению коэффициента в данном уравнении, определить значения P_{CO_2} для рассматриваемого интервала температур (300 – 1000 °C).

Анализ полученных термодинамических данных позволил заключить, что проведение процесса карбонизации ($P_{CO_2} = 0,101325$ МПа) в исследованном интервале температур возможно не для всех рассмотренных реакций, а лишь для тех в составе которых есть соединения: $MgO \cdot 2Al_2O_3$, $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$, $3CaO \cdot 2SiO_2$.

Реакции карбонизации по другим схемам в указанных условиях не протекают.

Реакция с $3CaO \cdot Al_2O_3$ при $P_{CO_2} = 0,101325$ МПа идет только в интервале температур 300 – 700 К. Полученные результаты позволяют заключить, что некоторые реакции целесообразно проводить при повышенных давлениях, возможно даже при $P_{CO_2} = 0,101325$ МПа. Очевидно, что и карбонизацию флюсов с целью понижения их влагопоглощательной способности возможно проводить как при повышенных давлениях, так и при давлении диоксида углерода меньше 0,101325 МПа. В целом же оптимальные условия проведения карбонизации многокомпонентных производственных флюсов необходимо корректировать с учетом многообразия их фактического фазового состава.

В производственных условиях Никопольского завода ферросплавов были проведены промышленные испытания метода получения флюсов, обеспечивающего повышение влагостойкости последних при открытом хранении на воздухе. В качестве объектов исследования были выбраны флюсы АНФ-29 и АНФ-25, содержащие в своем составе до 30 % оксидов кальция и магния. Выплавка флюсов производилась в трехфазных печах СКБ-6063 мощностью 2,5 мВт. Расплавленный флюс гранулировали потоком сжатого воздуха. С целью использования остаточного тепла массы гранулированного флюса было решено осуществить карбонизацию в некотором ограниченном объеме корзины-приемника с помощью специальной трубы-сборника, которая представляет собой стальную трубу, заканчивающуюся в верхней части стальной воронкой, способствующей лучшему попаданию гранул внутрь. В нижней

части трубы-сборника вварена газоподводящая трубка с серией мелких отверстий, обращенных к днищу во избежание их забивания. Схема расположения трубы-сборника в системе технологического оборудования изображена на рисунке. Подача диоксида углерода в трубу-сборник начиналась перед выпуском флюса с целью предварительного вымывания воздуха и продолжалась в течение нескольких часов до полного охлаждения всей массы гранул.

Для возможности сопоставления данных о содержании водорода в гидратированных пробах после проведения карбонизации с водородосодержанием гидратированных, но предварительно не карбонизированных частей флюса той же плавки и с исходными значениями (Н) в жидком флюсе.

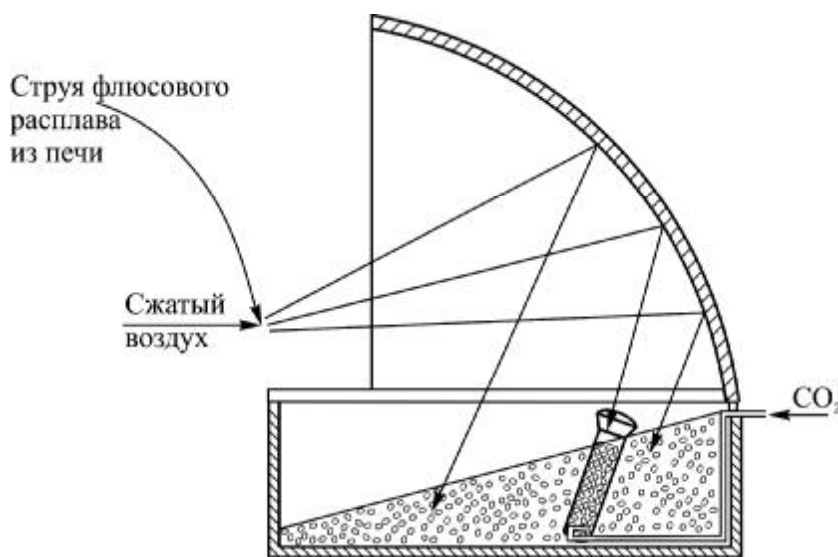


Рисунок. Схема расположения трубы-сборника в системе технологического оборудования:

1 – экран; 2 – корзина-сборник; 3 – слой гранулированного флюса; 4 – труба-сборник

Отбор проб осуществляли в 3-х точках: из струи расплава, из слоя флюса в корзине-приемнике и из трубы-сборника. Из струи расплава отбор производился с помощью специального механического пробоотборника, обеспечивающего получение застеклованных негидратирующихся проб в виде пластинок. Пробы застеклованных флюсов до анализа хранились в специальном герметичном эксикаторе. Пробы гранулированных флюсов (для обеспечения протекания процесса гидратации) хранились на воздухе в течение двух недель. В табл. 1 приведена шихтовка плавов. Температура струи жидкого флюса в момент его выпуска составляла 1680 – 1650 °С. Результаты анализа

проб, взятых в различных плавках, на содержании водорода и снижение влагопоглощительной способности (f) гранулированных флюсов после их гидратации представлены в табл. 2.

Таблица 1

Состав шихты промышленных флюсов АНФ-29 и АНФ-25

Марка флюса	Состав шихты флюсов, кг				
	Флюоритовый концентрат	Глинозем	Негашеная известь	Магнезит каустический	Кварцевый песок
АНФ-25	2100	400	170	400	70
АНФ-29	1400	400	700	80	320

Таблица 2

Содержание водорода (Н) и снижение влагопоглощительной способности (Δf) флюсов в зависимости от условий их получения

Марка флюса	Условия получения	Значения (Н), см ³ /100 г			
		Данные параллельных опытов		Средние	Δf , %
АНФ-25	Застеклованные	27,3	27,1	27,2	—
	Не карбонизированные	53,8	54,6	54,2	—
	Карбонизация в трубе-сборнике	45,4	45,2	45,3	16,4
	Грануляция-карбонизация смесью воздуха и CO ₂	54,3	58,2	56,3	—
АНФ-6	Застеклованные	17,9	17,7	17,8	—
	Не карбонизированные	54,9	53,9	54,5	—
	Карбонизация в трубе-сборнике	41,8	40,8	41,3	24,1
	Грануляция-карбонизация смесью воздуха и CO ₂	56,2	55,1	55,7	—

Как следует из данных указанной таблицы, гранулированные флюсы подвергались гидратации, в результате чего содержание водорода в них увеличилось по сравнению с исходным содержанием.

Прежде чем приступить к обсуждению остальных данных табл. 2, следует принять во внимание и результаты анализа части тех проб гранулированного, но не карбонизированного в цеховых условиях флюса (отобранных из корзины-приемника), которые затем подвергались карбонизации в лабора-

торных условиях при 600 °С и атмосферном давлении CO₂. Их анализу предшествовала также выдержка на воздухе. Полученные данные приведены в табл. 3.

Причина отсутствия положительного результата карбонизации в цеховых условиях по флюсу АНФ-29 и незначительного эффекта по флюсу АНФ-25, с учетом данных о существенном снижении влагопоглощительной способности этих же флюсов после их карбонизации в лабораторных условиях, которые представлены в табл. 3, может быть объяснена, прежде всего, низкой температурой гранул омывающихся диоксидом углерода в трубе-сборнике.

Согласно замерам, проведенным в этом сборнике с помощью хромель-алюмелевых термопар на различных уровнях, максимальная температура там не превышала 200 °С и в течение 3 мин после заполнения флюсом снижалась до 50 °С.

Таблица 3

Содержание водорода (H) и снижение влагопоглощительной способности (Δf) флюсов в зависимости от вида их обработки в лабораторных условиях

Марка флюса	Газовая фаза	Значения (H), см ³ /100 г			
		Данные параллельных опытов		Средние	Δf , %
АНФ-25	Ar	58,0	57,6	57,8	–
	CO ₂	32,1	30,6	31,3	45,9
АНФ-6	Ar	55,1	55,2	55,2	–
	CO ₂	36,8	36,2	36,5	34,2
АНФ-29	Ar	35,1	33,4	34,3	–
	CO ₂	7,5	7,9	7,7	77,6

Поскольку предварительные лабораторные исследования и термодинамический анализ указывали на необходимость проведения карбонизации в условиях достаточно высоких температур, нами была предпринята попытка совместить процесс карбонизации с сухой грануляцией. Для исследований были использованы флюсы АНФ-6 и АНФ-25. Оказалось, что процесс карбонизации указанных флюсов в трубе сборнике протекал, очевидно, более интенсивно. Гранулирование смесью воздуха и углекислого газа флюсы карбонизации практически не подверглись, так как их влагопоглощительная способность осталась прежней. Влагопоглощительная способность флюса АНФ-6 в результате карбонизации (процесс осуществлялся в трубе-сборнике) была

снижена на 24 %. Определенную роль сыграла температура в трубесборнике, которая, по нашим замерам, оставалась в течение 60 мин в пределах 600 – 300 °С.

На термокинетических кривых дегазации флюсов АНФ-6 и АНФ-25 в токе аргона и азота с постоянной скоростью (20 °С/мин) оказались пики, которые соответствовали образованиям карбонатных пленок. ИК-спектрометрия с привлечением рентгеноструктурного анализа подтвердила уменьшение области кристаллогидратов в сторону увеличения карбонатов [3].

Неудачную попытку совместить процессы карбонизации и грануляции можно, очевидно, объяснить двумя факторами: очень высокой температурой расплава и недостаточным количеством содержащегося в смеси углекислого газа. В целом же экспериментально подтверждена эффективность способа применительно к производству флюсов АНФ-6 и АНФ-25.

Таким образом, метод получения влагостойких флюсов путем их дополнительной обработки в осушенном диоксиде углерода при температурах 300 – 1000 °С и обоснованных термодинамических параметрах процесса позволяет снизить гидратируемость оксидных фаз посредством карбонизации флюсов.

Экспериментально показано, что высокотемпературная обработка флюсов в диоксиде углерода продолжительностью 3 – 9 мин способствует значительному повышению их влагостойкости (на 10 – 90 %).

Наиболее эффективно применение карбонизации проявляется при обработке флюса марки АНФ-7.

Проведенное промышленное испытание метода карбонизации флюсов при атмосферном давлении показало снижение влагопоглощательной способности флюса АНФ-6 на 24 % и флюса АНФ-25 – на 16 %. Карбонизация флюсовых расплавов при повышенных давлениях (до 2 МПа) существенно изменяет пределы предварительной гидратации флюсов. Так карбонизация расплавов при 1 МПа СО₂ снижает влагопоглощательную способность флюса АН-291 на 59,7 %, флюса АНФ-29 – на 66,7 % и флюса «Бисра» – на 48,4 %.

Список літератури: 1. Новохатский И.А. Водород в процессах электрошлакового переплава сталей /И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем] . – Одесса: Астропринт, 1997. – 212 с. 2. Брем В.В. Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Єнутаєв. – Одеса: Екологія, 2005. – 108 с. 3. Брем В.В. Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Екологія, 2008. – 124 с.

Надійшла до редколегії 17.11.09

Г.М. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, **О.П. ВАСИЛЬЧУК**, студент,
А.М. КОРОГОДСЬКА, канд. техн. наук,
О.О. ГАПОНОВА, канд. техн. наук,
Ф.А. ВАСЮТІН, канд. техн. наук,
Т.С. БОНДАРЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ»

ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНО-КОНСТРУКЦІЙНИЙ ПІНОБЕТОН З ПІДВИЩЕНИМИ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

У статті наведено результати розробки складів теплоізоляційно-конструкційного пінобетону на основі вітчизняних вихідних матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Встановлено, що отриманий пінобетон за основними фізико-механічними властивостями та теплопровідністю перевищує нормативні показники для пінобетонів, виготовлених за автоклавною технологією.

In the article the results of development of compositions of warmly isolating - construction suds concrete are resulted on the basis of domestic initial materials with the promoted operating descriptions. It is set that got suds concrete after basic physical mechanical properties and thermal conductivity exceeds normative indexes for suds concrete, made on technology of autoclave.

Пінобетон – це штучний пористий камневидний матеріал з рівномірно розподіленими в ньому дрібними замкнутими повітряними осередками, виготовлений шляхом змішування портландцементного тіста з піною, яку одержують з різних піноутворюючих речовин. Він здатний плавати у воді, відповідати всім вимогам нормативних документів, які ставляться до будівельних матеріалів по міцності, деформативності, морозостійкості, його теплозахисні властивості в 2 – 3 рази вище, ніж у цегли. Стіна із цього матеріалу «дихає», створюючи в приміщенні ідеальний мікроклімат, але бетон, на відміну від деревини, що має ті ж властивості, не горить і не гниє [1].

Пінобетон є сучасним будівельним матеріалом. У монолітно-каркасному будівництві, що знаходить все більше застосування, пінобетон є незамінним будматеріалом.

Завдяки малій об'ємній вазі й коефіцієнту теплопровідності пінобетонні блоки дозволяють зменшити розрахункову товщину стін в 2 рази; в 3 рази підвищити економію тепла для обігріву будинку; одержати значну економію

цементного розчину; знизити витрати на транспортування будматеріалів; знизити витрати на оплату праці будівельників; виключити гравійний наповнювач і шлаки, що поліпшує екологічні характеристики будинку; легко піддається механічній обробці, морозостійкий, не горить, не гниє [2].

При експлуатації пінобетон не виділяє токсичних речовин і по своїй екологічності поступається тільки дереву. Вага пінобетону менше від 10 % до 87 % у порівнянні зі стандартним важким бетоном, що приводить до значної економії на фундаментах [1].

Структура ніздрюватого бетону характеризується порами, які утворені воднем, повітрям і водою в процесі формування і спучування. У відповідності з розмірами й фізичними характеристиками розділяються мікро- і макропори. Мікропори вважаються капілярно-активними в протилежність макропорам, які займають весь залишковий об'єм пор.

Структура пор визначає такі фізичні властивості матеріалу, як міцність, теплопровідність, капілярність, морозостійкість та ін. Розподілення мікропор за розмірами впливає на властивості бетону, такі як замерзання й міграція вологи. Бажана форма макропор сферична. Однак якщо більшість пор має овальну форму в одному визначеному напрямку, то можна передбачати, що фізичні характеристики бетону будуть відрізнятися в залежності від напрямку великої й малої осі еліпсів, що у свою чергу призведе до створення будівельної конструкції в якій розміщені ділянки з різними коефіцієнтами теплоопору.

Виробництво ефективного по теплофізичних параметрах пінобетону є проблемним через складність забезпечення стабільності ніздрюватої структури при високій пористості. Збільшення пористості при постійній щільності може бути забезпечено тільки за рахунок підвищення міцності матриці поризованого матеріалу й створення оптимальної пористої структури матеріалу. Забезпечення міцності неорганічної матриці можливо шляхом підвищення хімічної активності в'язучого, зниження водо-цементного відношення, використання механохімічної активації в'язучого. Створення оптимальної пористої структури залежить від кратності й стійкості піни у високомінералізованих цементних пастах [3].

У пінобетонах кількість газової фази, розмір і дисперсність повітряних пор залежать не тільки від виду обраних вихідних компонентів, але й від поведінки компонентів на границі розподілу фаз, тобто від поверхневих явищ, і від способу воздухозалучення.

Важливу роль при цьому грає вид і концентрація піноутворювача, що мають у своєму складі різні ПАР.

Розглянемо на прикладі одного пінного пухирця, як формується піна. Коли що пухирець повітря потрапляє у розчин, що містить ПАР, завдяки ефекту адсорбції на границі розподілу фаз «рідина-газ» відразу ж починають концентруватися молекули ПАР. Швидкість формування такого адсорбційного шару цілком залежить від природи ПАР.

Так для одних ПАР (синтетичних) вона дуже велика, для інших (білкових) – мала. У кожному разі повітряний пухирець одягається своєрідною «шубою», що складається з одного шару молекул ПАР. Спливаючи, такий пухирець досягає поверхні рідини й там зустрічає ще один адсорбційний шар молекул ПАР. Повітряний пухирець давить на поверхню рідини й розтягує її. Молекули ПАР з розчину спрямовуються до зростаючої поверхні, запобігаючи розриву плівки рідини. У такий спосіб при виході з води пухирець виявляється оточеним оболонкою вже із двох моношарів ПАР, між якими перебуває плівка рідини [4 – 7].

Коли в розчин утягується багато повітря, то пухирці, спливаючи, створюють на поверхні рідини пінний шар, товщина якого збільшується в процесі змішення рідини й газу. В остаточному підсумку вся рідка фаза перетворюється в піну.

Але одночасно із процесом піноутворення починається й процес руйнування піни. Причому, з погляду класичної термодинаміки, якщо акт генерації піни є інспірованим ззовні, то її руйнування - природний і неминучий процес, яким можна в певних рамках управляти, але повністю його запобігти неможливо. Із цих позицій – неминучості руйнування піни – і варто виходити при розгляді питань її застосування в технології ніздрюватих бетонів.

Процес піноутворення вкрай складний через спільний вплив численних фізико-технічних, фізико-хімічних й інших факторів.

Тому практика експериментальних досліджень в області піноутворення в реальних середовищах можлива тільки емпіричним шляхом [8, 9].

На сьогоднішній день у будівництві є актуальними новітні технології, які ґрунтуються на використанні екологічно чистих матеріалів. У Німеччині, Голландії, Скандинавських країнах, Чехії пінобетон користується особливою популярністю. В цих країнах вироби з нього називають «біоблоками», оскільки у якості вихідних сировинних матеріалів використовуються лише екологічно чисті природні компоненти: цемент, пісок, вода. Популярність піно-

бетону пояснюється тим, що його легко виготовляти не тільки на великих підприємствах з дорогокоштовним обладнанням, але й безпосередньо на будівництві або на невеликому виробництві.

Тому метою даної роботи є розробка нових складів пінобетонів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Сировиною для виробництва ніздрюватого бетону служать цемент, вапно, шлаки, зола, пісок та інші кремнеземвмісні заповнювачі, які при необхідності застосовуються в тонкомеленому вигляді. Повітря чи газ (зазвичай водень) вводять до вихідної суміші таким чином, щоб при твердненні вона отримала однорідну пористу структуру.

У даній роботі у якості в'язучого компоненту був використаний портландцемент марки ПЦ 500-I-N виробництва ВАТ «Балцем». У якості заповнювача було обрано кварцовий пісок та спучений перлітовий пісок виробництва ТОВ «Калинівський завод БУДПЕРЛІТ».

При проведенні досліджень у якості піноутворювача використовували розчин СОФИР (ТУ В 26.6-32440539-002:2005). Він являє собою концентровану рідину, що відноситься до біорозкладаних піноутворювачів, малотоксичний, відповідає 4 класу небезпеки, невибухонебезпечний, незаймистий, температура samozapalювання 430 °С. Призначений для одержання пінобетонів різних марок. Витрата піноутворювача складає 0,9 – 1,2 л на виготовлення 1 м³ пінобетону.

У якості регулятора структуроутворення, зростання пластичної міцності було використане скло рідке натрієве згідно ДСТУ 13078 [10, 11].

Піноутворювач СОФИР (ТУ В 26.6-32440539-002:2005), що використовувалась для виробництва пінобетону, дає піну, яка має наступні властивості:

- осадка піни, яка характеризується величиною руйнування нормованого по вологості стовпчика піни, через 1 годину складає 8 мм;
- відхід води, який характеризує стійкість піни і виражається в кубічних сантиметрах води, що накопичується під піною, через 1 годину складає 75 см²;
- кратність піни, яка показує, в скільки разів об'єм піни більше початкового об'єму водяного розчину піноутворювача складає 18;
- щільність при 20 °С – 1080 кг/м³;
- показник концентрації водневих іонів (рН) – 8,5;
- температура застигання - 0 °С;
- стійкість піни – 254 сек.

Таким чином, вибраний розчин піноутворювача відповідає вимогам стандартів, які ставляться до таких добавок та може бути використаний для розробки складів пінобетонів.

Змішування сировинних матеріалів відбувалось у лабораторній металевій ємкості об'ємом 10 літрів, за допомогою промислового міксеру протягом 10 хвилин. Після додавання розчину піноутворювача загальне перемішування відбувалось ще протягом 5 хвилин. Отриману суміш укладали у металеві форми – куби розміром $70 \times 70 \times 70$ мм.

Зразки зберігали у повітряно-вологих умовах впродовж 1 доби. Після цього зразки зберігали у повітряних умовах. Результати визначення міцності на стиск отриманих зразків наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Фізико – механічні характеристики пінобетона

№ складу	Склад пінобетону						Міцність на стиск, кг/см ²		
	цемент (кг)	пісок (кг)	перліт (кг)	добавка* (мл)	вода (мл)	піноутворювач (мл)	7 діб	14 діб	28 діб
1	1,00	0,350	-	-	150	050	-	0,5	1
2	1,00	0,350	-	50	100	100	0,5	0,7	1
3	1,00	-	0,100	-	280	050	4	5,5	7

* – Скло рідке натрієве $\rho = 1,45$ г/см³

З отриманих результатів видно, що склад з використанням піску має зниженні значення міцності.

Для підвищення міцності до базового складу було введено у якості модифікатора розчин рідкого скла з щільністю 1.45 г/см³. Встановлено, що введення модифікатора не призводить до значного зростання міцності.

Як видно з рисунку міцність зразка № 3 значно зростає у першій 7 діб тверднення, нарощування міцності у подальші строки, до 28 діб, протікає повільніше. Це пов'язане з тим, що перліт віддає частину води та піноутворювача, які він відтягує на себе у перші хвилині після затворювання вихідної суміші. Картина, отримана для розробленого зразка, характерна для легковагових теплоізоляційних бетонів.

За результатами визначення мікроструктури зразків пінобетонів встановлено, що зразок пінобетону складу № 1 має неправильну структуру, у якому пори розміщені нерівномірно, та сполучаються між собою.

Зразок пінобетону складу № 2 має роз'єднані між собою пори, але вони

розміщені у масі бетону нерівномірно, що обумовлює невисокі значення міцності.

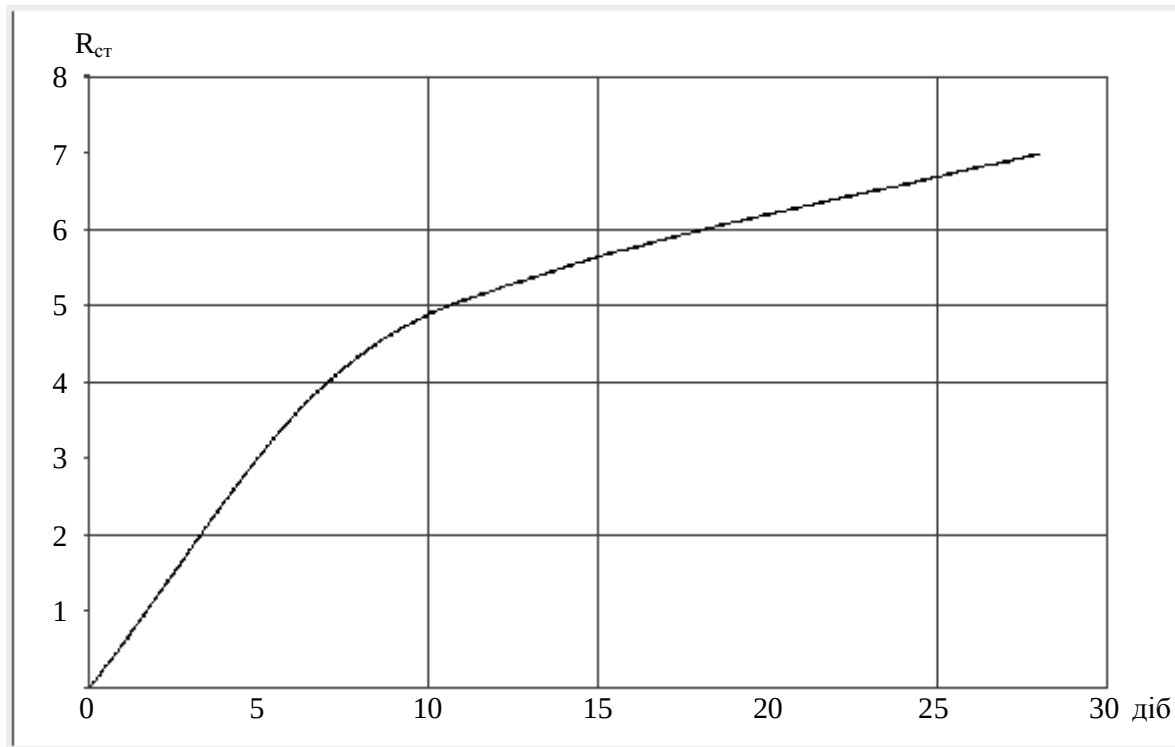


Рисунок – Залежність міцності зразка № 3 від часу твердіння

Зразок пінобетону складу № 3 містить пори однакового розміру, та рівномірно розміщені у його об'ємі. За отриманими результатами, бетон може бути віднесеним до крупнопористих. Тому усі подальші дослідження проводились для складу, отриманого з використанням перліту, який мав міцність на стиск у віці 28 діб твердіння 7 кг/см^2 .

Для пінобетону оптимального складу було проведені визначення щільності, водопоглинання, відкритої пористості. Результати наведені у таблиці 2. З результатів видно, що розроблений пінобетон відноситься до малошільних, високопористих матеріалів з високим ступенем водопоглинання.

Таблиця 2

Технічні характеристики пінобетона

№ зразка	m_1 , г маса сух.	m_2 , г маса у воді	m_3 , г маса після води	n , % пористість	W , % водопоглинання	ρ , г/см ²
1	12,5	9,320	21,200	73,3	69,6	1,05
2	10,9	8,550	20,200	79,8	85,32	0,936
3	11,8	8,880	20,600	75,08	74,6	1,0068

Для встановлення відповідності отриманих бетонних зразків вимогам державних стандартів було проведено порівняльний аналіз, результати якого наведені у таблиці 3.

Таблиця 3

Нормовані показники фізико – технічних властивостей пінобетонів

Вид пінобетону	Марка пінобетону за середньою щільністю	Пінобетон неавтоклавний		
		Клас міцності на стиск	Марка по морозостійкості	Коефіцієнт теплопровідності
Теплоізоляційно-конструкційний	D1000	B7,5	От F15 до F50	0,20
Розроблений	1000	7	25	0,18

Як видно з наведених результатів розроблений пінобетон за маркою по середній щільності, міцності на стиск, морозостійкості, коефіцієнту теплопровідності відноситься до теплоізоляційно – конструкційних самої високої марки та може використовуватись для створення панелей зовнішніх стін та перегородок, тепло – та звукоізоляції в багаторівневих житлових та комерційних спорудженнях.

Результати порівняльної характеристики пінобетонів, отримуваних різними методами сучасною промисловістю та розроблених зразків пінобетону наведені у таблиці 4.

Таблиця 4

Порівняльна характеристика

Показник	Автоклавний пінобетон	Неавтоклавний пінобетон	Розроблений пінобетон
Щільність, кг/м ³	800	800	1000
Міцність на стиск, кг/см ²	7,5	3,5	7
Морозостійкість, цикли	15	15	25
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·°C	0,21	0,24	0,18

Як видно із отриманих результатів зразки отриманого пінобетону за основними фізико – механічними та технічними показниками відповідають зразкам пінобетону автоклавного твердіння та перевищують показники для неавтоклавного пінобетону. Розроблений пінобетон відноситься до високоміцних, малощільних, морозостійких, теплоізоляційних конструкційних матеріалів, отриманих за неавтоклавною технологією.

Список літератури: 1. *Кауфман Б.Н.* Производство и применение пенобетона в строительстве. / *Б.Н. Кауфман.* – М.: Госстройиздат, 1940. – 128 с. 2. *Молчанов Р.С.* Пенобетон, пеносиликат и применение их в строительстве / *Р.С. Молчанов.* – Л.: Химия, 1953. – 167 с. 3. *Гельфман М.И.* Коллоидная химия / *М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов.* – [4-е изд.] – М.: Лань, 2008. – 336 с. 4. *Меркин А.П.* Непрочное чудо / *А.П. Меркин, П.Р. Таубе.* – М.: Химия, 1983. – 224 с. 5. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества: свойства и применение / *А.А. Абрамзон.* – Л.: Химия, 1981. – 304 с. 6. *Казаков О.А.* Взаимодействие белков с поверхностью дисперсного кремнезема в водных суспензиях / *О.А. Казаков, В.М. Гунько, Е.Ф. Воронина* // Коллоидный журнал. – 1998. – Т. 60, № 5. – С. 613 – 617. 7. *Бабушкин В.И.* О некоторых новых подходах к использованию методов термодинамики в решении проблем технологии вяжущих и бетона / *В.И. Бабушкин* // Цемент и его применение. – 1998. – № 5 – 6. – С. 50 – 56. 8. *Тихомиров В.К.* Пены. Теория и практика их получения и разрушения / *В.К. Тихомиров.* – [2-е изд.]. – М.: Химия, 1983. – 264 с. 9. *Клейтон В.* Эмульсии, их теория и техническое применение / *В. Клейтон*; [пер. с англ.]. – Л.: Издательство иностранной литературы, 1950. – 603 с. 10. *Захарченко П.В.* Тепло- та звукоізоляційні матеріали і вироби в енергозберігаючих технологіях: підручник / *П.В. Захарченко, Е.М. Долгий, О.М. Гавриш, Ю.О. Галаган*; під ред. *П.В. Захарченко.* – К.: Майстри, 2008. – 340 с. 11. *Опекунов В.В.* Конструкційно-теплоізоляційні будівельні матеріали на основі активних сировинних компонентів: монографія / *В.В. Опекунов.* – К.: Видавничий дім «Академперіодика», 2001. – 216 с.

Надійшла до редколегії 12.11.09

Содержание

1.	В.И. ГОЛЕУС, А.В. НОСЕНКО, А.О. КАРАСИК, И.А. МАХОВСКАЯ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$	3
2.	Н.П. СОБОЛЬ, Л.Л. БРАГИНА, С.А. ТКАЧЕВА СОВРЕМЕННАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ СТЕКЛОПАКЕТОВ	9
3.	С.М. ЛОГВИНКОВ МЕТОДЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	13
4.	Л.М. УЛЬЕВ, С.А. БОЛДЫРЕВ, Е.В. ПОЛИВОДА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕГО ПОТЕНЦИАЛА РАЗДЕЛЕНИЯ ШФЛУ НА ЦЕНТРАЛЬНОЙ ГАЗОФРАКЦИОНИРУЮЩЕЙ УСТАНОВКЕ	21
5.	А.А. ЧЕРНУХА, А.А. КИРЕЕВ, О.Б. СКОРОДУМОВА ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ОГНЕЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ	32
6.	С.Р. АРТЕМЬЕВ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КРИЗИС ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ. ПРИЧИНЫ, ПОСЛЕДСТВИЯ. ПЕРЕДОВЫЕ ПУТИ РЕШЕНИЯ.	38
7.	С.В. ГАБЕЛКОВ, Р.В. ТАРАСОВ, Н.С. ПОЛТАВЦЕВ ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ	47
8.	В.А. ЯКОВИШИН, А.С. САВЕНКОВ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ НИТРАТОВ МЕДИ И ХРОМА В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ	59
9.	Л.В. ЛЯШОК, Е.В. СЕМКИНА, Т.В. ОРЕХОВА, И.А. ТОКАРЕВА ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЕРРЕНАТ-ИОНА	64
10.	Г.В. ЛІСАЧУК, Р.В. КРИВОБОК, Ю.Д. ТРУСОВА, Л.О. БІЛОСТОЦЬКА, Л.В. ПАВЛОВА, Н.А. КРИВОБОК ЗАСТОСУВАННЯ ВІДХОДІВ ВОЛЬНОГОРСЬКОГО ГМК У ВИРОБНИЦТВІ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ	68
11.	В.И. УБЕРМАН, А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, Л.А. ВАСЬКОВЕЦ ОТХОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ УТИЛИЗАЦИИ	74
12.	А.Н. ПЛУГИН, Ал.А. ПЛУГИН, А.А. ДУДИН, О.С. БОРЗЯК, А.А. ПЛУГИН, Д.А. ПЛУГИН ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОКОВ УТЕЧКИ И БЛУЖДАЮЩИХ ТОКОВ НА ЗДАНИЯ И СООРУЖЕНИЯ, РАСПОЛОЖЕННЫЕ ВОЗЛЕ ЭЛЕКТРИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗНОДОРЖНЫХ ПУТЕЙ	88
13.	А.А. ПЕСТИНА, Е.П. ПИВОВАРОВ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В СИСТЕМЕ «АЛЬГИНАТ НАТРИЯ – CaCO_3 – D-ГЛЮКОНО- δ -ЛАКТОН»	105
14.	Н.А. АВРАМЕНКО, В.В. ЛЕВЕНЕЦ, А.П. ОМЕЛЬНИК ДЕТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЛИНИЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ 3,4-БЕНЗПИРЕНА И 1,12-БЕНЗПЕРИЛЕНА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ	111

15.	С.В. СОРОКИНА, В.В. ПОЛУПАН, МОДЕЛЮВАННЯ КОМПЛЕКСНОГО ПОКАЗНИКУ ЯКОСТІ КИСЛОМОЛОЧНОГО ПРОДУКТУ	125
16.	Е.Г. ЛЕДОВСКАЯ, С.В. ГАБЕЛКОВ, Р.В ТАРАСОВ, Н.С. ПОЛТАВЦЕВ, Ф.В. БЕЛКИН ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА АМОРФНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ	130
17.	В.Г. САЛЬНИК, Н.О. ТКАЧ КОАГУЛЯЦІЙНЕ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАОЛІНУ КІСК-2	137
18.	Ю.В. КРАВЦОВА АНАЛИЗ СТАТИСТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА ОТРАБОТАВШИМИ ГАЗАМИ	144
19.	Ю.В. КРАВЦОВА ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ ВЫБРОСАМИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ НА КОРРОЗИОННЫЙ ИЗНОС МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ	149
20.	О.Л. СМІРНОВА, О.Б. МІШИНА ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО НАНЕСЕННЯ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНЮ НЕРЖАВІЮЧОЇ СТАЛІ	155
21.	В.В. БРЕМ, В.Я. КОЖУХАРЬ, И.В. ДМИТРЕНКО РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЛЮСОВ ПОВЫШЕННОЙ ВЛАГОСТОЙКОСТИ	162
22.	Г.М. ШАБАНОВА, О.П. ВАСИЛЬЧУК, А.М. КОРОГОДСЬКА, О.О. ГАПОНОВА, Ф.А. ВАСЮТІН, Т.С. БОНДАРЕНКО, ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНО-КОНСТРУКЦІЙНИЙ ПІНОБЕТОН З ПІДВИЩЕНИМИ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ	169

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск
“Хімія, хімічна технологія та екологія ”

Збірник наукових праць

Випуск № 40

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. № 175-09

Підп. до друку 04.12.2009 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. № 972. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ “ХПІ”.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 116 від 10.07.2000 р.
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.
61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16

