

ВЕСТНИК
НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

Сборник научных трудов

Тематический выпуск

«Химия, химическая технология и экология»

45'2009

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. Шапорев, д-р техн. наук, проф.

АДРЕС РЕДКОЛЛЕГИИ

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

Кафедра керамики

Тел. (057) 707-60-51

УДК 621.833

Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2009. – № 45. – 193 с.

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

Для наукових співробітників, викладачів, аспірантів, спеціалістів.

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

Для научных работников, преподавателей, аспирантов, специалистов.

**Друкується за рішенням Вченої ради НТУ “ХПІ”,
протокол № 8 від 26.06.2009 р.**

Л.Ф. БИЛЕНКО, докт. техн. наук, **Т.Ф. ПЫЖИК**,
ОАО «НПК «Механобр-техника»», г. Санкт-Петербург,
С.Н. ПАНАРИН, канд. техн. наук,
Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный
университет (СПбГАСУ), г. Санкт-Петербург, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ ПЕСКОВ ИЗ ОТСЕВОВ ДРОБЛЕНИЯ ЩЕБНЯ

В статье показана актуальность проведения работ по получению строительных песков из отсевов дробления щебня, являющихся фактически отходами производства. Разработан способ получения песков, основанный на разделении отсевов всего на четыре фракции: 0 – 0,16 мм, 0,16 – 2,5; 2,5 – 5,0 мм и крупнее 5 мм. Фракция 2,5 – 5 мм (или ее часть) додрабливается до крупности менее 2,5 мм и объединяется с фракцией 0,16 – 2,5 мм. Получаются пески, отвечающие требованиям по гранулометрическому составу пескам для строительных работ. Все фракции находят применение в строительстве. Обеспечивается безотходное производство, повышается рентабельность переработки скальных пород на щебень.

The authors emphasized the need of developing process to obtain building sands from crushed stone screenings which are now considered as industrial wastes. The method proposed includes separation of screenings into four fractions: 0 – 0,16 mm, 0,16 – 2,5 mm, 2,5 – 5,0 mm and +5,0 mm The products obtained by their size gradation meet the standard specifications for construction materials. All the fractions obtained may be commercially used. The process is claimed to provide sustainable production and profitability of producing crushed stone from rocks.

В промышленности нерудных строительных материалов РФ в настоящее время ежегодно выпускается около 400 млн. м³ щебня и добывается более 50 млн. тонн речного песка, используемых для производства бетона. При этом около 30 % горной породы при дроблении на щебень уходит в отходы (отсевы мельче 5 мм), т.е. примерно 120 млн. м³ складывается на промплощадках дробильно-сортировочных заводов, занимая огромные площади и ухудшая экологию региона. В России производством НСМ занимается более 3000 предприятий, по некоторым оценкам – около 10000, которые за годы работы накопили десятки миллионов кубометров отходов, занимающих большие площади плодородных земель, которые порой невозможно рекультивировать [1]. Проблема утилизации и переработки отходов производства щебня из осадочных и изверженных пород являются важной народно-хозяйственной задачей.

При производстве бетонов строители не могут использовать в натуральном виде отсева производства щебня взамен речных песков, т.к. это приводит к увеличению расхода цемента из-за несоответствия гранулометрического состава и формы зерен отсева существующим нормам.

Известны отдельные примеры и предложения по обогащению отсева фракций 0 – 5 мм, образующихся при дроблении щебня, для применения их в качестве заполнителей мелкозернистого бетона. Так, при выпуске опытной партии шпал применялись отходы дробления с удалением фракций менее 0,15 мм путем промывки водой [2]. Но промывку водой трудно осуществить из-за сложных климатических условий в нашей стране (минусовые температуры) и сложности самого процесса (большое количество используемой воды, ее последующая очистка с целью многократного использования).

Известно применение отдельных фракций отходов дробления щебня крупностью 0 – 5 мм в сочетании с природными песками крупными и мелкими [3].

Недостатки этих методов заключаются в том, что в них используется только часть отходов дробления (отсева) в количестве 60 – 70 % наряду с и природными предварительно обогащенными песками.

Известен способ получения искусственного песка из отсева, базирующийся на фракционировании последних по узким классам крупности с последующим комбинированием этих фракций для получения продуктов, соответствующих по гранулометрическому составу рекомендуемым составам песков для строительных работ. Однако, продукты, полученные таким путем, дороже природных песков, поэтому такая технология находит применение только в тех странах, где использование речных песков для строительных материалов запрещено законодательством.

В способе [4] получение искусственных песков из отсева дробления щебня осуществляется путем отсева отходов дробления на 7 фракций с последующим отбором необходимого количества каждой фракции и дальнейшего смешивания их между собой.

Это предложение, с нашей точки зрения, практически трудно осуществить ввиду необходимости хранения огромного количества отдельных фракций, большой энергоемкости отсева на все фракции, сложности последующего перемешивания продуктов переработки, большой металлоемкости оборудования.

Возникают также проблемы с полной утилизацией отходов переработки.

Предложения [5] по подбору состава бетона с минимальной пустотностью заполнителя путем расчета каждой последующей фракции щебня и природного песка известны, но ввиду сложности не получили широкого применения в производстве бетонных и железобетонных изделий.

Целью работы является получение песка, соответствующего по гранулометрическому составу рекомендуемой области песков для строительных работ из образующихся при производстве щебня отсевов *путем механического изменения гранулометрического состава и формы зерен отдельных фракций* и осуществление полного использования отходов дробления (отсевов).

Нами проведены исследования и разработан способ, заключающийся в том, что из отсевов, крупностью $0 \div 5$ мм, выделенных путем грохочения при производстве щебня: отсевают и удаляют фракцию мельче 0,16 мм и попавшую в отсева при грохочении фракцию крупнее 5 мм.

Выделяемые фракции песка менее 0,16 мм находят применение в качестве заполнителя в ячеистых бетонах и сухих строительных смесях [6, 7].

Фракции свыше 5 мм используются как мелкие фракции щебня – заполнителя бетонов.

Оставшийся массив (фракция мельче 5 мм, но крупнее 0,16 мм) разделяют на две фракции: от 0,16 до 2,5 мм и от 2,5 до 5 мм.

Требования к строительным пескам таковы, что фракции $2,5 \div 5$ мм должно быть от 0 до 20 % [6].

В существующих отсевах этой фракции 28 – 30 %, т.е. эта фракция присутствует в избыточных количествах.

Причем значительное количество зерен этой фракции имеет лещадную или игольчатую форму, отрицательно сказывающуюся на качестве строительных изделий.

Задачей работы является полное (без отходов) использование отсевов при производстве строительных песков в бетонах, сухих строительных смесях и т.д.

Поэтому избыток фракции крупнее 2,5 мм или часть его додрабливают до крупности $< 2,5$ мм и объединяют с отсеянной фракцией $0,16 \div 2,5$ мм.

На рисунке приведен пример осуществления этого технологического приема для большей наглядности проиллюстрированный графически:

- кривая 1 и 2 ограничивают область песков рекомендуемых для строительных работ;

- кривая 1' характеризует гранулометрический состав первичных отсевов дробления и характеризуется избытком фракций меньше 0,16 мм; крупнее 2,5 мм и 5 мм;

- кривая 2' отражает гранулометрический состав после удаления фракций крупнее 5 мм и мельче 0,16 мм (характеризуется избытком фракции > 2,5 мм);

- кривая 3' характеризует гранулометрический состав песка после оставления 10 % фракции крупнее 2,5 мм и удаление 17 % ее же (находится в области рекомендуемых составов песков;

- кривая 4' характеризует гранулометрический состав песка после удаления четвертой части фракции крупнее 2,5 мм (находится в области рекомендуемых составов и характеризуется содержанием фракции 2,5 ÷ 5 мм в количестве 3 %).

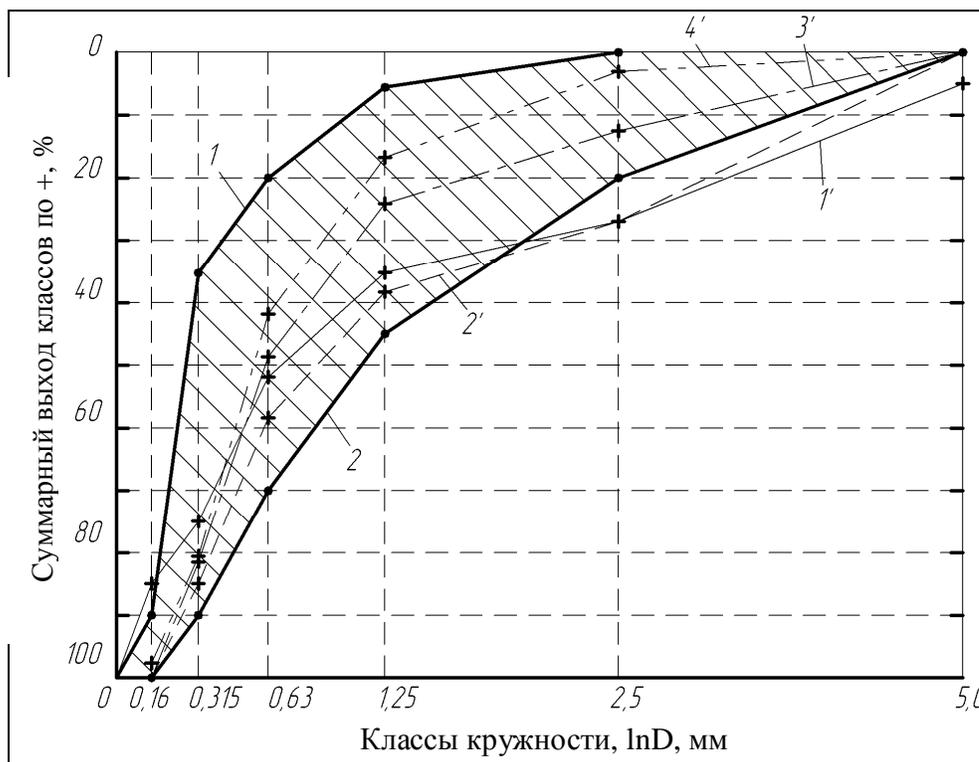


Рисунок – Гранулометрический состав продуктов, получаемых по этапам отсева и дробления фракций при подготовке песка для строительных работ из отсевов дробления щебня

Из графиков (кривые 3' и 4') наглядно видно, что такой простой технологический прием, как регулирование количества только одной фракции, а именно крупнее 2,5 мм, позволяет изменять гранулометрический состав песка в широком диапазоне и получать пески для строительных работ.

Избыток удаляемой фракции крупнее 2,5 мм используется для посыпки дорог и как «укрупнитель» природных песков.

Додрабливание части или всего избытка фракции крупнее 2,5 мм в конусной инерционной дробилке (КИД) и смешивание всего продукта дробления с основным массивом (фракциями 0,16 ÷ 2,5 мм) позволят управлять ситовым составом строительных песков для удовлетворения различных требований потребителя, полностью используя отсеvy, образовавшиеся при производстве щебня.

Поскольку часть зерен этой фракции имеет не кубовидную форму, дробление производят в конусной инерционной или центробежной дробилке, которые дают кубовидную форму продукта, уничтожая игольчатые и лещадные частицы, что способствует повышению качества песков для строительных работ.

Предложенный способ позволяет путем минимальных переделов получать пески из отходов дробления изверженных горных пород, соответствующие оптимальному гранулометрическому составу песков для строительных работ. Это позволяет практически приступить к переработке как вновь образующихся, так и накопленных отходов дробления, обеспечивая безотходное производство щебня.

Список литературы: 1. Харо О.Е. Некоторые направления применения отходов производства нерудных материалов / О.Е. Харо, Н.С. Левкова // Строительные материалы. – 2009. – № 5. – С. 73 – 74. 2. Комохов П.Г. Рациональное использование побочного продукта щебеночного производства для высокопрочного бетона: материалы семинара «Использование отходов промышленности в технологии изготовления бетонных и железобетонных изделий», (Ленинград) / П.Г. Комохов, Т.М. Петрова. – Л.: ЛДНТП, 1981. 3. Патент РФ №2345969, пр. 09.01.2007; заявка на изобретение № 2002129256, 04.11.2002. 4. Патент РФ № 2284972, пр. 25.04.2005. 5. А.с. СССР № 779883, пр.15.06.78. 6. Производство железобетонных изделий: справочник. – М.: Госстрой СССР, 1989. 7. Баженов Ю.М. Технологии бетонов. – М.: Изд-во АВС, 2003.

Поступила в редколлегию 12.06.09

Б.В. ВИНОГРАДОВ, докт. техн. наук, УГХТУ

Д.А. ФЕДИН, канд. техн. наук, УГХТУ, г. Днепропетровск

СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ УДЕЛЬНЫХ ЗАТРАТ ЭНЕРГИИ НА ЭЛЕКТРОГИДРОИМ-ПУЛЬСНОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Надано критичний аналіз способам зменшення питомих витрат енергії на тонке подрібнення матеріалів з використанням ефекту Юткіна. Визначено перспективні напрямки розвитку електрогідроімпульсної техніки для подрібнення. Приведемо математичну модель імпульсного електричного розряду у обмеженому об'ємі рідини у акустичному наближенні.

The critical analysis of ways of electric discharge high grinding specific energy reducing is presented. The most perspective ways of electric discharge high grinding devices development are defined. The mathematical model of electric discharge at bounded volume is presented.

Введение. Высоковольтный импульсный электрический разряд (ВИЭР) представляет собой эффективный способ механического воздействия на объекты, помещенные в жидкость. Слой жидкости, находящийся между разрядным промежутком и объектом воздействия, работает как трансформатор мощности. Накопленная в течение времени зарядки конденсаторов энергия высвобождается за время порядка 10 – 100 мкс и частично затрачивается на образование канала разряда, высокоскоростное расширение которого сопровождается излучением ударной волны – основного фактора разрушающего воздействия на твердые частицы. Кроме того, за счет высокой температуры плазменного канала образуется парогазовая полость с высоким давлением содержимого, расширение которой создает импульс давления, длительность которого на несколько порядков больше длительности импульса давления в ударной волне. Полученная мощность позволяет совершать механическую работу по тонкому и сверхтонкому измельчению таких сверхтвердых материалов, как синтетические алмазы, карбиды и другие. Считается, что около 50% выделившейся в энергии затрачивается на образование полости, что приводит к непроизводительным потерям энергии и увеличению удельных энергозатрат на получение порошков. Поиск путей снижения удельных энергозатрат на электрогидроимпульсное (ЭГИ) измельчение является актуальной задачей.

Обзор способов снижения удельных затрат энергии. Перспективным способом снижения удельных энергозатрат на ЭГИ измельчение является использование энергии разрядной полости. Полость расширяется в ограниченном объеме жидкости. Сила, с которой сжатая жидкость действует на стенки разрядной камеры, может быть использована для перемещения мелящих тел в дополнительной камере дробления.

Импульс сжатия в разрядной камере деформирует мембранную перегородку между основной камерой сверхтонкого измельчения и дополнительной камерой дробления исходного материала (рис. 1, а). Колебания мембранной перегородки приводят к перемещению мелящих тел и дроблению крупных частиц ударом и истиранием. За счет более полного использования энергии ВИЭР общие затраты энергии на получение готового продукта уменьшаются.

Однако, как показали экспериментальные исследования [1], более эффективно для передачи импульса мелящим телам использовать конструкцию камеры с подвижным контейнером, днище которого снабжено отверстиями (рис. 1, б). Под действием ВИЭР, происходящих с определенной частотой, контейнер совершает колебания, в результате чего происходит измельчение материала.

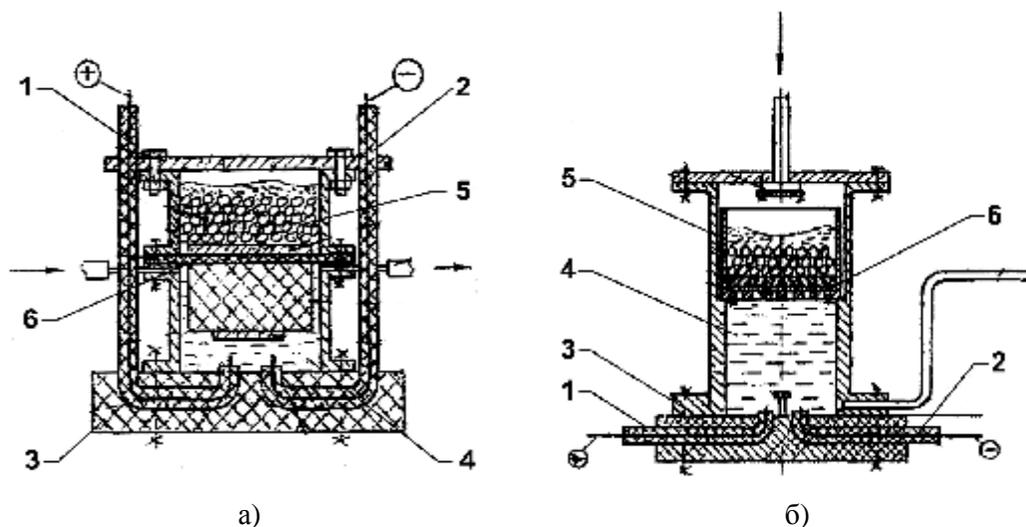


Рис. 1. Разрядные камеры с дополнительной камерой измельчения:

- 1 – положительный электрод; 2 – отрицательный электрод;
- 3 – изоляционная основа; 4 – камера сверхтонкого измельчения;
- 5 – дополнительная камера измельчения;
- 6 – мембрана (рис. 1, а)/контейнер с отверстиями (рис. 1, б).

В процессе измельчения исходного материала в дополнительной камере

образуются мелкие частицы, размер которых меньше размера отверстий. Перемешиванию слоя материала способствуют высокоскоростные струи, образующиеся при прохождении жидкости через отверстия. Мелкая фракция частиц проникает в камеру основного измельчения. Такая конструкция позволяет совместить в одном устройстве две стадии измельчения без увеличения затрат энергии.

Приведенные выше конструкции разрядных камер позволяют снизить удельные затраты энергии на получение готового класса частиц. Однако вследствие высоких ускорений при импульсном воздействии значительная часть энергии расходуется на преодоление сил инерции, действующих на движущиеся части конструкции. В результате КПД гидромеханического преобразователя остается низким [2].

Решением данной проблемы видится другой способ снижения удельных энергозатрат на ЭГИ измельчение, который заключается в использовании энергии разрядной полости для формирования высокоскоростных потоков жидкости. Расширяющаяся в разрядной камере полость подобно поршню стремится вытолкнуть жидкость из камеры, что позволяет использовать данный эффект для создания ЭГИ насоса [3]. С другой стороны, в институте механики НАН Украины разработана и успешно испытана кавитационная мельница, рабочим органом которой является кавитационный генератор, представляющий собой местное сопротивление в форме трубки Вентури [4]. Для перемещения суспензий через кавитационный генератор мельницу необходимо оборудовать высоконапорным насосом, что весьма проблематично. Применение ЭГИ насоса в качестве напорного насоса, развивающего давление порядка (2 – 5) МПа для перекачивания абразивных гидромеханических смесей, представляет особый интерес.

На данном принципе разработаны ЭГИ камеры с кавитационным генератором [5]. В качестве ЭГИ насоса может быть использовано устройство сходящихся ударных волн, которое состоит из двух разрядных систем, представляющих собой электрод-трубку и образующую разрядную камеру. Трубки установлены таким образом, что между их осями образуется угол 110° , а за торцевыми срезами создается V-образная полость.[6]. Генератор сходящихся ударных волн успешно испытан на ЭГИ установке «Микрон-2», предназначенной для измельчения каолина до размера частиц 1 – 2 мкм. При синхронном разряде в обеих электродных системах с частотой 15 Гц ударные волны взаимодействуют в средней зоне камеры и обеспечивают выход частиц као-

лина размером 1 – 2 мкм в количестве 85 %. Образующаяся кумулятивная струя жидкости выносит борабатываемую суспензию через осевой патрубок, обеспечивая доизмельчение частиц за пределами камеры до количества 95 %. При этом подача насоса ЭГИ установки увеличивается на 20 – 25 % [6].

Очевидно, что выбор рационального гидравлического сопротивления на выходе ЭГИ насоса и организация кавитационных колебаний позволит повысить интенсивность измельчения.

На рис. 2 показана принципиальная схема устройства для тонкого и сверхтонкого измельчения [5]. Здесь суспензия, твердую фазу которой необходимо измельчить, из емкости 1 подается в каждую из двух разрядных камер 4. При периодических разрядах между электродами 3 и электродами трубок 4 возникают ударные волны, которые взаимодействуют в средней зоне камеры 2.

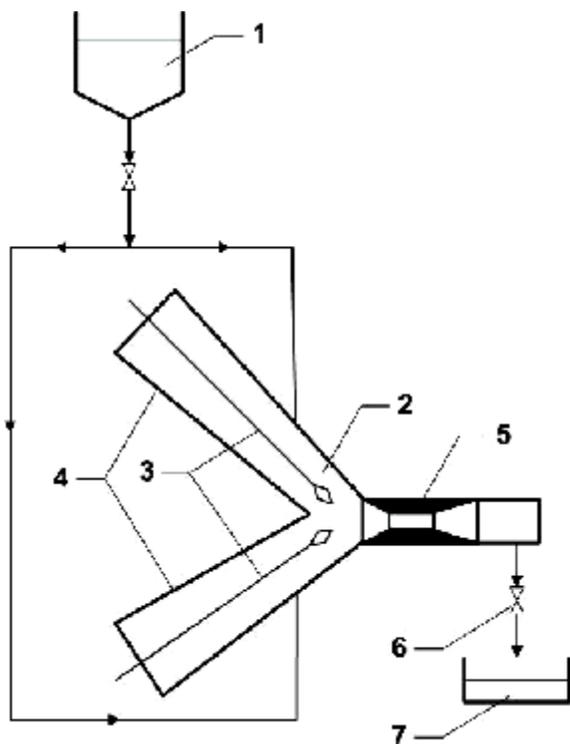


Рис. 2. Принципиальная схема ЭГИ установки для сверхтонкого измельчения материалов:
1 – емкость; 2 – камера сходящихся ударных волн; 3 – электроды; 4 – электродная трубка; 5 – генератор кавитационных автоколебаний; 6 – регулировочный вентиль; 7 – емкость продукта.

В результате образуется обратная волна разрежения и жидкость кавитирует по всему объему. Измельчение твердой фазы происходит под действием кавитации, взаимодействия струй и прохождения ударных волн. Одновременно кумулятивная струя жидкости проходит через горловину кавитационного генератора 5.

Экспериментальные исследования показали, что при определенном диаметре горловины и угле раскрытия диффузорной части трубки Вентури, а также давлениях на входе и на выходе образуются кавитационные полости, которые растут до максимального размера и отрываются от диффузорной части [4]. Процесс отрыва и схлопывания каверен происходит строго периодически с частотой в несколько сотен герц. Таким обра-

зом, твердая фаза суспензии подвергается дополнительному кавитационному воздействию, что приводит к ее доизмельчению.

Обзор математических моделей. Основной трудностью математического описания гидродинамических процессов в указанных устройствах является существенно различные временные масштабы явлений. Время существования ударной волны порядка 10τ , где τ – время разряда. Вследствие кратковременности импульс ударной волны не приводит к значительному перемещению жидкости и может не учитываться. Время существования разрядной полости составляет $10^2 - 10^3 \tau$. Вследствие большой длительности импульса разрядная полость вызывает интенсивное перемещение жидкости и подвижных частей.

Пренебрегая потерями можно записать уравнение баланса энергии разрядной полости в виде:

$$p \frac{dV}{dt} + \frac{1}{g-1} \frac{dpV}{dt} = N(t), \quad (1)$$

где $N(t)$ – функция, описывающая закон ввода мощности в канал разряда, p – давление в полости, V – объем полости, γ – показатель адиабаты.

Используя уравнение неразрывности для несжимаемой жидкости и предположение о безвихревом течении можно получить дифференциальное уравнение движения сферической полости в жидкости:

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{1}{r_0} \left(p_0 - E \ln \left(\frac{V_K - V_r}{V_K - V_r^0} \right) - p \right) = 0, \quad (2)$$

где R – радиус полости, ρ_0 , p_0 – плотность и давление в жидкости при нормальных условиях, E – модуль упругости жидкости, V_K , V_r – объем разрядной камеры и полости в текущий момент времени.

Решение уравнения (1) совместно с уравнением (2) позволяет рассчитать основные параметры полости и жидкости в зависимости от времени при известном законе ввода мощности.

Разработанная модель в акустическом приближении позволяет оценить величину амплитуды и длительности импульса сжатия, возникающего в ог-

раниченном объеме жидкости при ВИЭР, и, следовательно, определить параметры разряда, при которых электрическая энергия более полно преобразуется в механическую работу.

Список литературы: 1. *Виноградов Б.В.* О кинетике измельчения электрогидроимпульсным способом в камерах с помольными телами / *Б.В. Виноградов, В.И. Емельяненко* // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2007. – №. 26. – С. 75 – 79. 2. *Виноградов Б.В.* О динамике вертикальной виброимпульсной мельницы / *Б.В. Виноградов, Б.В. Швець* // Хімія і сучасні технології: II Міжнародна науково-технічна конференція: тези доп. – Дніпропетровськ: ІнКомЦентр. – 2007. – С. 257. 3. *Спасский К.Н.* Новые насосы для малых подач и высоких напоров / *К.Н. Спасский*. – М.: Машиностроение, 1972. – 160 с. 4. *Пилипенко В.В.* Исследование высокочастотных колебаний в насосных системах / *В.В. Пилипенко, В.А. Задонцев, И.К. Манько, В.И. Довготько*. – Киев: Нау-кова думка, 1976. – 113 с. 5. *Пат. 83274 А* Україна, МКИ В 02С 19/18. Пристрій для здрібнення твердих порошкових матеріалів / *Виноградов Б.В.* (Україна); заявник і патентовласник Український державний хіміко-технологічний університет. – № 200607708; Заявл. 10.07.2008; Опубл. 25.06.2008; Бюл. № 12. 6. Оборудование и технологические процессы с использованием электрогидравлического эффекта / под ред. Г.А. Гулого. – М.: Машиностроение, 1977. – 320 с.

Поступила в редколлегию 25.06.09

УДК 542.971.3:539.217.1:54.138

Д.А. КУТАКОВА, канд. техн. наук, *Н.М. САРАНЧА, И.Б. ИЛЬЕНКО, Д.А. ТЮЛЬПИНОВ*, ГП „Институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза”, г. Северодонецк

К ВОПРОСУ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ В УСЛОВИЯХ АЭРОЗОЛЬНОГО КАТАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

Відомо, що відходи підрозділяються на 5 класів небезпеки. Відходи хімічних виробництв ставляться до першого двох класам небезпеки – високо й надзвичайно небезпечні суміші, як правило, органічних сполук. Небезпека відходів визначається їхніми фізико-хімічними властивостями, а також умовами їхнього зберігання, або розміщення в навколишнім середовищі.

It is known that wastes are subdivided into 5 classes of danger. Wastes of chemical productions behave to the first two classes of danger – highly and extraordinarily dangerous mixtures, as a rule, organic compounds. The danger of wastes is determined their physical and chemical properties, and also terms of their storage, or placing in an environment.

Отходы подразделяются на 5 классов опасности.

Отходы химических производств относятся к первым двум классам опасности – высоко и чрезвычайно опасные смеси, как правило, органических соединений.

Опасность отходов определяется их физико-химическими свойствами, а также условиями их хранения, или размещения в окружающей среде.

Большая часть из них не может быть полезно использована, например, в качестве вторичного сырья.

Это многокомпонентные, трудноразделимые смеси веществ.

Трудность обезвреживания многих из них состоит в том, что соединения содержат токсичные гетероатомы хлора, азота, серы и др.

Технология аэрозольного катализа позволяет эффективно обезвреживать многие типы отходов независимо от их качественного или количественного состава, а также от агрегатного состояния.

Необходимо подчеркнуть, что высокая эффективность обезвреживания разного типа отходов возможна благодаря использованию кипящего слоя непористого материала и мелкодисперсных каталитически активных частиц.

Основные отличительные черты аэрозольного катализа следующие:

- наличие в зоне реакции пылевого облака (аэрозоля) катализатора;
- возможность обеспечения требуемой поверхности катализатора и его концентрации для синтеза;
- обеспечение равнодоступности каталитически активной поверхности.

Таким образом, отсутствие пористого носителя снимает дезактивацию поверхности катализатора отложениями солей или др. твердых включений.

За счет наличия в зоне реакции псевдооживленного слоя инертных частиц непосредственно в зоне реакции осуществляется измельчение твердых реагентов или компонентов отходов, а также катализатора до сопоставимых размеров.

При этом имеет место механохимическая активация катализатора.

Равнодоступность активной поверхности обеспечивает полное окисление органической составляющей отходов до термодинамически устойчивых продуктов.

Для решения задачи обезвреживания серусодержащих компонентов непосредственно в одном реакционном объеме потребовалось исследовать варианты режимов переработки отходов, которые могут обеспечить необходимые экологические показатели процесса.

Лабораторные исследования эффективности технологии аэрозольного катализа в процессах обезвреживания серусодержащих веществ и модельных смесей.

Это тиолы (RSH), сульфокислоты (RSO₃H), сульфонаты (RSO₃Me), тиоальдегиды (RC(=S)H), тиокарбоновые кислоты – тиольные (RCOSH) и тионные (RCSON), и др.

Температура процесса 550 – 650 °С.

Базовым катализатором был принят контакт на основе оксида железа (III).

Исследования подтвердили, что в условиях аэрозольного катализа степень окисления серусодержащих веществ зависит от температуры процесса, концентрации катализатора, времени пребывания реагентов в реакционной зоне, природы перерабатываемых веществ.

Для обеспечения экологической эффективности процесса достаточна концентрация катализатора на уровне 3 – 5 г/нм³ реакционной смеси.

Показано, что при обезвреживании серусодержащих соединений в условиях аэрозольного катализа величина предельной нагрузки на катализатор относительно стабильна в исследуемом интервале температур.

Однако установлено, что она зависит от величины и структуры радикала, а также числа сульфогрупп перерабатываемых веществ.

Обезвреживание серусодержащих отходов требует решения задачи – исключения содержания топливных оксидов серы в отходящих газах.

В связи с этим рекомендуется непосредственно в реакционную зону вводить щелочной реагент, который нейтрализует кислые газы, переводя их в минеральные соли – сульфаты.

Поступила в редколлегию 15.06.09

О.П. КОЛІСНИК, Вінницький національний технічний університет

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ТЕПЛОЛОГІСНОЇ ОБРОБКИ БЕТОННИХ ВИРОБІВ З ВИКОРИСТАННЯМ АЕРОДИНАМІЧНОГО НАГРІВУ

Виконано планування багатofакторного експерименту визначення величини міцності бетонних виробів отриманих в результаті технологічного процесу тепловологісної обробки в пропарювальній камері з аеродинамічним нагрівачем роторного типу. Отримано математичну модель процесу тепловологісної обробки бетонних виробів.

Planning of multivariable experiment of determination of size of durability of concrete wares of got is executed as a result of technological process of heat and humidity treatment in a pair chamber with the aerodynamic heater of ring-type. The mathematical model of process of heat and humidity treatment of concrete wares is got.

Аналіз досліджень. В роботах [1, 2] були розглянуті існуючі технології тепловологісної обробки (ТВО) будівельних виробів і матеріалів.

Альтернативою розглянутим технологіям було прийнято застосування новітньої технології аеродинамічного нагріву [2], згідно якої, основний теплогенеруючий пристрій – аеродинамічний нагрівач роторного типу здійснює безперервну рециркуляцію повітряного потоку, передає тепло елементам робочої камери і рівномірно розігріває виріб.

Постановка задачі. Поставлена задача полягає у плануванні багатofакторного експерименту визначення величин міцності бетону при тепловологісній обробці виробів в установках із аеродинамічним нагрівом роторного типу, яке сприятиме вдосконаленню запропонованої технології, завдяки підбору і оптимізації основних параметрів технологічного процесу тепловологісної обробки та його окремих операцій, що забезпечуватиме зменшення енерговитрат.

Виклад основного матеріалу. Запропонований, в роботах [1, 2], технологічний процес ТВО бетонних виробів та проведений повнофакторний експеримент дозволяє встановити діапазони зміни режимних параметрів та характеристик технологічного устаткування, які забезпечуватимуть задані

фізико-механічні характеристики оброблюваних виробів.

Ступінь досягнення поставленої мети визначається необхідним критерієм ефективності, який (для оптимізації технологічного процесу) приймає мінімальне чи максимальне значення, що характеризуються приростом міцності бетонного виробу.

Значення величини міцності R_b є функцією 3-х параметрів:

$$R_b = f(t, \varphi, \tau) \quad (1)$$

де t – температура витримки бетонних виробів, °C; φ – відносна вологість пароповітряної суміші, %; τ – тривалість процесу тепловологісної обробки, год.

При визначенні діапазонів варіювання факторів використовуємо умову, на підставі якої будь-який вибір факторів, в передбачених планом експерименту діапазонах, може бути практично реалізований. Для цього проведені пошукові експерименти з метою визначення областей, в яких значення рівнів факторів буде чітко визначено. В результаті проведених пошукових експериментів для кожного фактора встановлені такі значення: X_{j0} – основний рівень фактора; X_{jmax} , X_{jmin} – верхній та нижній рівні фактора; aX_{jmax} , aX_{jmin} – зіркові верхній та нижній рівні фактора; a - зіркові плечі; I_j – інтервал варіювання.

Всі відзначені фактори, розмірні величини, мають різні розмірності, а значення величин факторів мають різні порядки. Тому виконувалось кодування факторів, що являє собою лінійне перетворення факторного простору за формулою:

$$x_j = \frac{(\tilde{X}_j - \tilde{X}_{j0})}{I_j} \quad (2)$$

Встановлені наступні значення рівнів факторів в умовному масштабі: верхній +1; середній 0; нижній – 1; зірковий верхній +1,682; зірковий нижній –1,682.

Основні рівні, інтервали варіювання та межі області експериментальних досліджень приведені в таблиці. Кількість дослідів для дрібнофакторного експерименту при квадратичній регресії визначалась за формулою:

$$N = 2^{k-1} + 2k + N_0, \quad (3)$$

де k – кількість факторів; 2 – кількість рівнів; N_0 – кількість дослідів в центрі плану, приймаємо $N_0 = f(k) = f(3) = 10$ згідно [4].

Для даного випадку $N = 2^{3-1} + 2 \cdot 3 + 10 = 20$ дослідів.

Таблиця

Дійсні значення факторів та рівні їх варіювання

Фактори			Рівні факторів					
Назва	Од. вимір.	Позначення	-1,682	-1	0	1	1,682	Інтервал варіювання
температура витримки бетонних виробів	°С	X1	63,18	70	80	90	96,82	10
відносна вологість пароповітряної суміші	%	X2	80,795	82,5	85	87,5	89,205	2,5
тривалість процесу ТВО	год.	X3	8,659	9	9,5	10	10,341	0,5

Кількість повторень n кожного планового експерименту з метою забезпечення потрібної достовірності та надійності експериментальних даних було прийнято рівним 10. Для побудови регресійної моделі досліджуваної системи використовуємо квадратичне рівняння регресії з ефектами взаємодії 1-го порядку, яке має вигляд:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2, \quad (4)$$

де y – функція відгуку; $b_0, b_1, \dots, b_3, b_{12}, \dots, b_{13}, b_{11}, \dots, b_{33}$ – коефіцієнти регресії.

Для функції відгуку y рівняння регресії згідно проведеного багатофакторного експерименту для дійсних значень після відкидання ефектів взаємодії малої значимості має вигляд:

$$y = 52,79 + 0,398x_1 + 0,398x_2 + 1,01x_3 - 0,356x_1x_2 + 0,006x_1x_3 + 0,341x_2x_3 - 0,023x_1^2 - 0,061x_2^2 + 0,566x_3^2 \quad (5)$$

За даними проведених дослідів квадрат дисперсії адекватності рівний

0,0493. Перевірка адекватності регресійної моделі проводилася за критерієм Фішера, який за результатами проведених дослідів склав 2,4611, що не перевищує табличного значення 2,7214. Отже, рівняння регресії (5) є адекватним. За допомогою пакету прикладних програм MathCAD побудовано поверхні відгуку в площині (рис. 1 та рис. 2) дійсних значень параметрів.

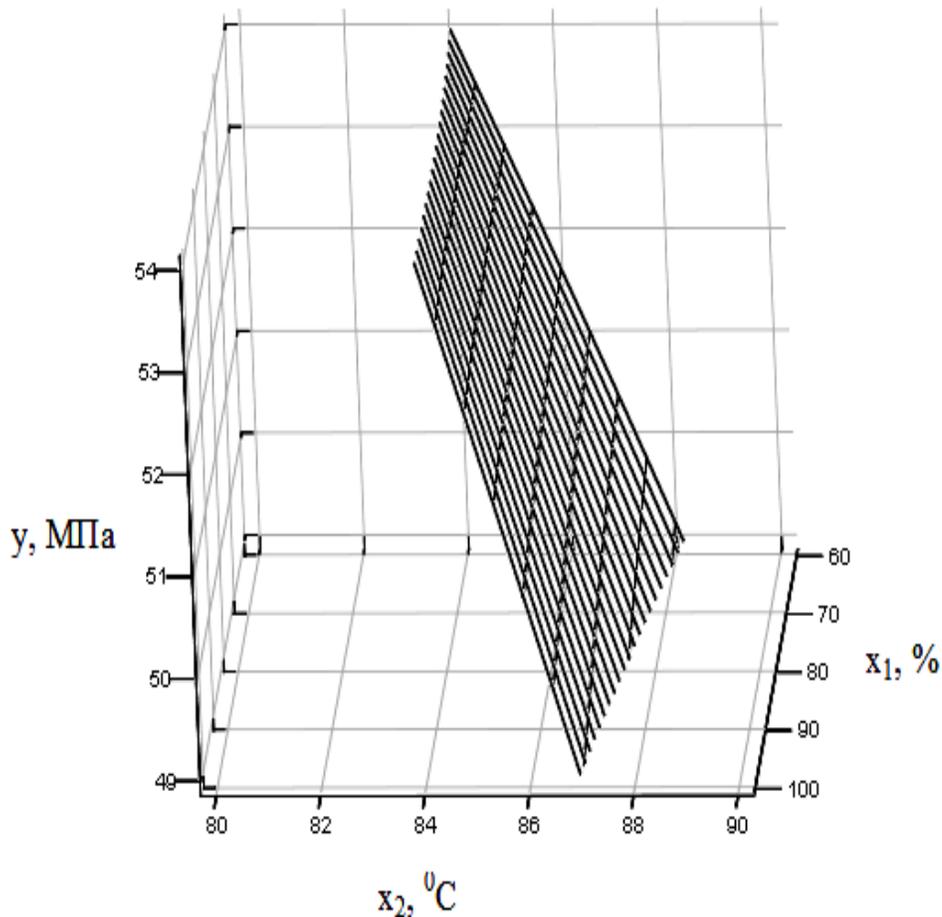


Рис. 1. Поверхні відгуку міцності бетонних виробів в площині дійсних значень параметрів $x_1 - x_2$

За допомогою пакету прикладних програм MathCAD було проведено оптимізацію значень величин міцності R_b шляхом їх максимізації.

В результаті отримані наступні оптимальні значення параметрів процесу виготовлення бетону для максимального значення величин міцності $R_b = 52,81$ МПа; $t = 80,80$ °С; $\varphi = 96,82$ %; $\tau = 9,67$ год.

Експерименти показали, що залежності значень величин міцності R_b залежать від наступних параметрів: температури витримки бетонних виробів t ; відносної вологості пароповітряної суміші φ ; тривалості процесу ТВО τ і носять квадратичний характер.

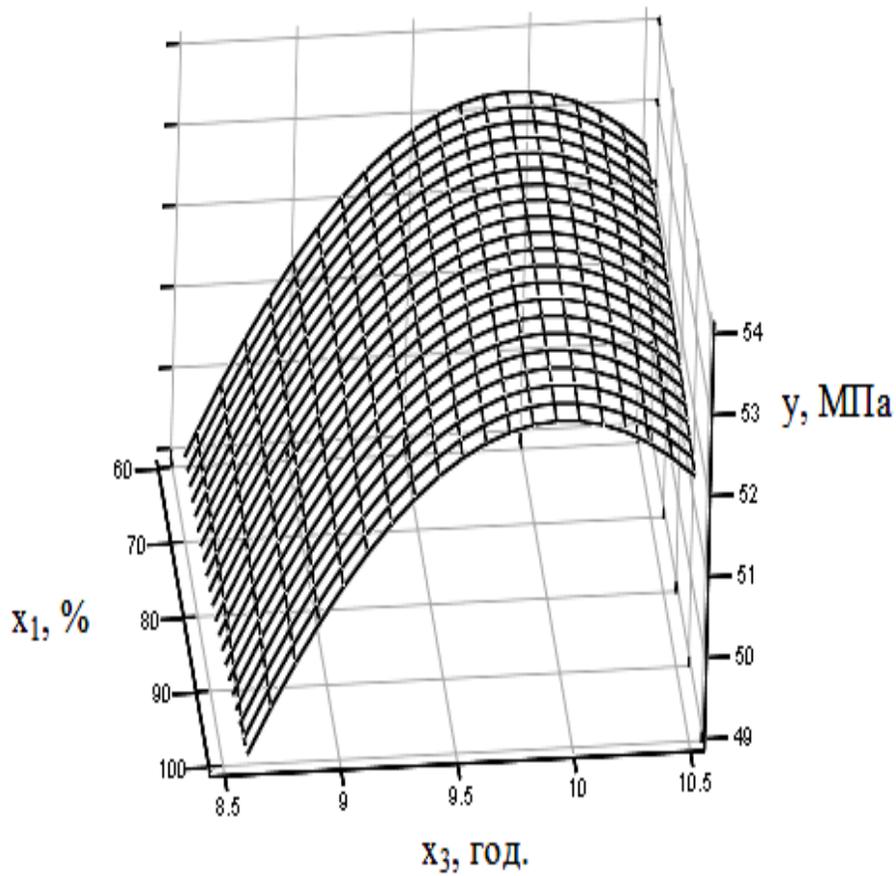


Рис. 2. Поверхні відгуку міцності бетонних виробів в площині дійсних значень параметрів $x_1 - x_3$

Висновки. За допомогою проведеного повнофакторного експерименту та використання методів математичної статистики отримана математична модель процесу тепловологісної обробки бетонних виробів. Перевірка адекватності отриманої моделі за критерієм Фішера підтвердила її придатність для розрахунків та впровадження методики тепловологісної обробки бетонних виробів з використанням аеродинамічного нагріву.

Список літератури: 1. Колісник О.П. Процеси тепломасобміну при тепловій обробці бетонних виробів / О.П. Колісник // Вісник НТУ «ХП». – 2008. – № 38. – С. 82 – 87. 2. Патент 18723 Україна, МПК В01J 3/04. Автоклавна установка тепловологісної обробки / Сліпенька О.П., Сторожук С.Б., Коц І.В. – № u 200605904; Заявлено 29.05.2006; Опубл. 15.11.2006, Бюл. № 11.; 3. Зедгунідзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем / И.Г. Зедгунідзе. – М.: Наука, 1976. – 390 с. 4. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – [2-е изд. перераб. и доп.]. – М.: Наука, 1976. – 280 с.

Надійшла до редколегії 03.06.09

І.М. БЕРНИК, Вінницький державний аграрний університет

ВСТАНОВЛЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ВИЛУЧЕННЯ ПЕКТИНУ З ЯБЛУЧНИХ ВИЧАВОК В УЛЬТРАЗВУКОВОМУ ПОЛІ

У роботі представлені результати проведеного повнофакторного експерименту. Встановлені залежності ступеня вилучення пектину від основних параметрів впливу, побудовані поверхні відгуків критеріїв оптимізації.

The results of the conducted multifactor experiment are presented in work. Dependences of degree of extraction of pectin are set on the basic parameters of influencing, the surfaces of reviews of criteria of optimization are built.

Актуальним питанням сьогодення є впровадження прогресивних технологій переробки та використання вторинних сировинних ресурсів, за допомогою фізико-механічних способів обробки сировини. Значний інтерес викликає використання механічних коливань ультразвукового діапазону [1 – 3].

Виробництво пектину є важливою невід’ємною складовою харчової, фармацевтичної та хімічної промисловості, при цьому техніка та технологія його виробництва, які повинні бути орієнтована на екологічність та універсальність розвинуті недостатньо [4 – 7].

У зв’язку з цим набуває актуальності задача розробки високоефективних енергозберігаючих та екологічно чистих процесів та обладнання, що дозволяють реалізувати переваги використання ультразвуку для отримання пектину з рослинної сировини, зокрема яблучних вичавок. Для створення методики розрахунку та конструювання ультразвукових кавітаційних апаратів, а також для визначення оптимальних параметрів обробки сировини в ультразвуковому полі доцільно використовувати планування експерименту.

Розробка методики експериментів та оцінка точності вимірювань. Задача визначення залежності ступеню вилучення C_b , від факторів впливу, для виявлення раціональних параметрів обробки сировини, є функцією відгуку параметрів:

$$C_{\bar{a}} = f(b, t, t), \quad (1)$$

$$C_a = f(I, t, \tau), \quad (2)$$

де b – товщина шару продукту, мм; τ – тривалість процесу обробки, хв.; t – температура гідролізу-екстрагування, °С; I – інтенсивність ультразвукового поля, Вт/см².

Дослідження впливу перерахованих вище факторів на значення ступеня виходу пектину C_b при проведенні однофакторних експериментів пов'язаний із значними труднощами і об'ємами робіт. Тому, на наш погляд, доцільно провести багатофакторний експеримент для отримання рівнянь регресії функції відгуку C_b за допомогою планування багатофакторного експерименту виду 2^3 методом Бокса-Уілсона [8].

Для кодування факторів використовували лінійне перетворення факторного простору [1] за формулою:

$$x_j = \frac{(\tilde{X}_j - \tilde{X}_{j0})}{I_j} \quad (3)$$

Вибрані рівні та інтервали варіювання представлені в табл. 1 та табл. 2.

Таблиця 1

Дійсні значення факторів та рівні їх варіювання

№	Фактори	Рівні факторів					Інтервал варіювання
		-1,682	-1	0	+1	+1,682	
1	Товщина шару продукту, мм (x_1)	10	20,14	35	49,86	60	14,86
2	Тривалість обробки, хв. (x_2)	15	24,12	37,5	50,88	60	13,38
3	Температура гідролізу-екстрагування, °С (x_3)	25	35,14	50	64,86	75	14,86

Для побудови регресійної моделі досліджуваної системи використовуємо квадратичне рівняння регресії 2-го порядку з ефектами взаємодії 1-го порядку, яке має вигляд:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2, \quad (4)$$

де y – функція відгуку; $b_0, b_1, \dots, b_3, b_{12}, \dots, b_{23}, b_{11}, \dots, b_{33}$ – коефіцієнти регресії.

Дійсні значення факторів та рівні їх варіювання

№	Фактори	Рівні факторів					Інтервал варіювання
		-1,682	-1	0	+1	+1,682	
1	Інтенсивність ультразвукового поля, Вт/см ² (x ₁)	2	5,65	11	16,35	20	5,35
2	Тривалість обробки, хв. (x ₂)	15	30,21	52,5	74,79	90	22,29
3	Температура гідролізу-екстрагування, °C (x ₃)	25	35,14	50	64,86	75	14,86

Адекватність регресійних моделей перевірялася за критерієм Фішера [8]:

$$F = \frac{S_{\hat{a}\hat{a}}^2}{S_{\hat{a}^3\hat{a}\hat{0}}^2} \leq [F(f_1, f_2)], \quad (5)$$

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

Розрахункове значення критерію F порівнювалося з критичним і при $F \leq [F(f_1, f_2)]$ регресійна модель вважалася адекватною.

Дисперсія відтворюваності визначалася за формулою [1]:

$$S_{\text{відт}}^2 = \frac{1}{f_2} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2, \quad (6)$$

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

Кількість повторних дослідів в кожній точці плану експерименту знаходилася за формулою [9]:

$$n \geq \frac{1 + P_{\hat{a}\hat{a}} + 2n_{\hat{a}^3\hat{a}\hat{e}}}{1 - P_{\hat{a}\hat{a}}}, \quad (7)$$

де P_{aia} – довірча ймовірність того, що похибка вимірювання знаходиться в допустимих межах; $n_{відк}$ – число вимірювань, що відкидається.

Згідно рекомендацій авторів робіт [9, 10] довірча ймовірність при нормуванні квантильної оцінки результуючої та випадкової похибок вимірювальної техніки вибирається в межах (0,8...0,9), тоді при $n_{відк} = 0$

$$n \geq \frac{1 + (0,8...0,9)}{1 - (0,8...0,9)} = 9...19$$

Дисперсія адекватності визначалася за формулою [1]:

$$S_{a\partial}^2 = \frac{1}{f_1} \sum_{i=1}^N (y_i - \tilde{y}_i)^2, \quad (8)$$

де y_i – результат і-го дослід, проведеною за матрицею планування; \tilde{y}_i – результат і-го значення дослід, передбаченого за допомогою регресійної моделі (2).

Значимість коефіцієнтів регресії проводилася за t-критерієм Стьюдента [1]:

$$t_i = \frac{b_i}{S_{відм} \sqrt{c_{i,i}}} > [t(f_2)], \quad (9)$$

де $[t(f_2)]$ – критичне значення t-критерію Стьюдента, яке рівне значенню розподілу Стьюдента; $c_{i,i}$ – відповідний елемент матриці Φ^{-1} .

Розрахункове значення критерію t_i порівнювалося з критичним і при $t \leq [t(f_2)]$ і-й коефіцієнт регресії вважався незначним.

Результати експериментальних досліджень. Для функції відгуку $C_a = f(b, t, t)$ рівняння регресії згідно проведеного багатofакторного експерименту для кодованих значень має вигляд:

$$C_a = 23,91 - 12,61x_1 + 5,388x_2 + 0,1434x_3 - 2,48x_1x_2 - 0,2838x_1x_3 - 0,43x_2x_3 + 4,572x_1^2 + 0,04493x_2^2 - 2,979x_3^2 \quad (10)$$

При цьому $S_{\text{відм}}^2 = 0,8083$; $S_{\text{ад}}^2 = 2,163$; $F = 2,676 < [F] = 2,677$, отже регресійна модель (10) адекватна. Коефіцієнт кореляції $R^2 = 0,9937$.

Для дійсних значень факторів рівняння регресії для функції відгуку $C_e = f(b, t, t)$ має вигляд:

$$C_{\dot{a}} = 19,27 - 1,83b + 0,8392t + 1,359t - 0,01247bt - 0,00128bt - 0,00216tt + 0,0207b^2 + 0,000251t^2 - 0,01349t^2 \quad (11)$$

Після відкидання незначних ефектів взаємодій рівняння регресії (11) для дійсних значень виглядає таким чином:

$$C_e = 13,32 - 1,83b + 0,8392t + 1,359t - 0,01247btt + 0,0207b^2 - 0,01349t^2 \quad (12)$$

Для функції відгуку $C_e = f(I, t, t)$ рівняння регресії згідно проведеного багатofакторного експерименту для кодованих значень має вигляд:

$$C_e = 72,33 + 13,75x_1 + 11,7x_2 - 0,7622x_3 + 0,1713x_1x_2 - 0,5913x_1x_3 - 1,191x_2x_3 - 9,622x_1^2 - 2,365x_2^2 - 5,5x_3^2 \quad (13)$$

При цьому $S_{\text{відм}}^2 = 3,436$; $S_{\text{ад}}^2 = 9,193$; $F = 2,675 < [F] = 2,677$, отже регресійна модель (14) адекватна. Коефіцієнт кореляції $R^2 = 0,9866$.

Для дійсних значень факторів рівняння регресії для функції відгуку $C_e = f(I, t, t)$ має вигляд:

$$C_{\dot{a}} = -84,15 + 9,966I + 1,025t + 2,44t + 0,001436It - 0,00744It - 0,0036tt - 0,3362I^2 + 0,00476t^2 - 0,02491t^2 \quad (14)$$

Після відкидання незначних ефектів взаємодій рівняння регресії (14) для дійсних значень виглядає таким чином:

$$C_e = -96,86 + 9,966I + 1,025t + 2,44t - 0,3362I^2 + 0,00476t^2 - 0,02491t^2 \quad (15)$$

Параметрична оптимізація технологічних параметрів вилучення пектину. На рис. 1 показано поверхні відгуків критеріїв оптимізації та їх дво-

мірні перерізи залежності ступеня виходу пектину $C_B = f(b, t, t)$ від окремих дійсних значень параметрів оптимізації: товщини шару продукту b , тривалості обробки τ , температури гідролізу-екстракції t .

На рис. 2 показано поверхні відгуків критеріїв оптимізації та їх двомірні перерізи залежності ступеня виходу пектину $C_B = f(I, t, t)$ від окремих дійсних значень параметрів оптимізації: інтенсивності ультразвукового поля I , тривалості обробки τ , температури гідролізу-екстракції t .

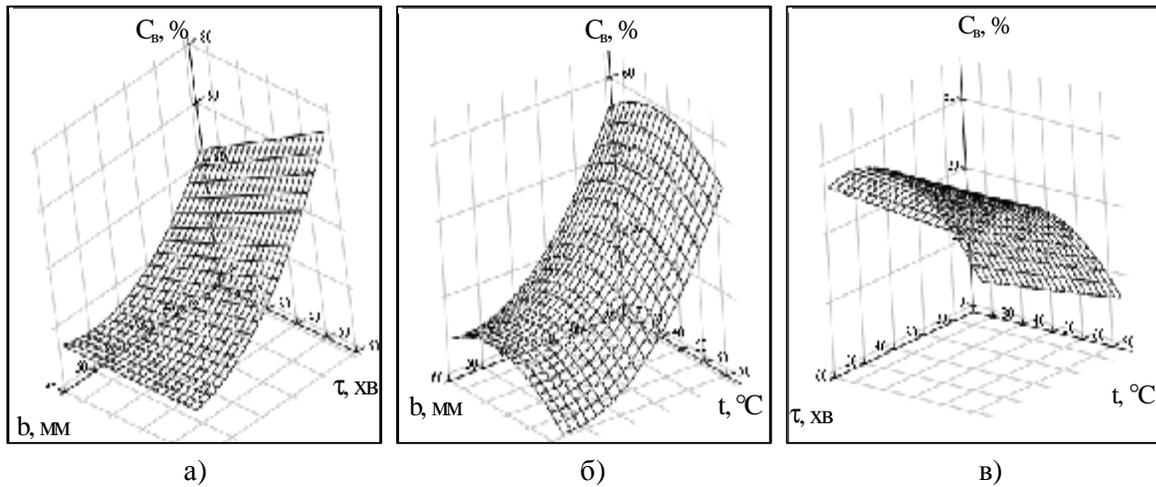


Рис. 1. Поверхні відгуків та їх двомірні перерізи залежності значень ступеня виходу пектину $C_B = f(b, t, t)$ в площині дійсних значень параметрів оптимізації:

а) $C_B = f(b, \tau)$; б) $C_B = f(b, t)$; в) $C_B = f(\tau, t)$

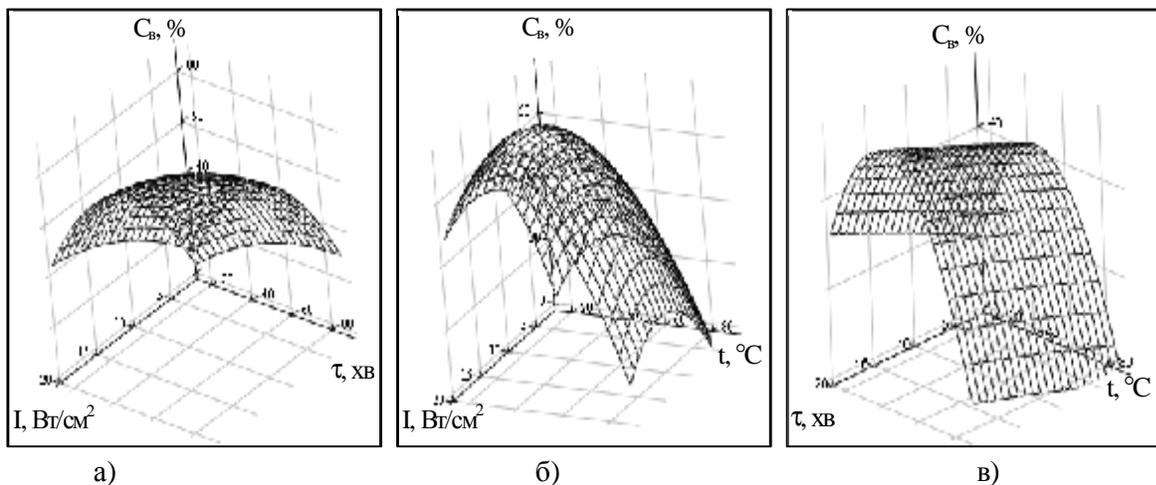


Рис. 2. Поверхні відгуків та їх двомірні перерізи залежності значень ступеня виходу пектину $C_B = f(I, t, t)$ в площині дійсних значень параметрів оптимізації:

а) $C_B = f(I, \tau)$; б) $C_B = f(I, t)$; в) $C_B = f(\tau, t)$

Висновки.

У результаті проведення багатофакторного експерименту отримано квадратичні рівняння регресії, які дозволяють адекватно описати залежність значень величини ступеня виходу пектину C_v від основних параметрів впливу: інтенсивності ультразвукового поля I , товщини шару продукту b , тривалості обробки τ та температури гідролізу-екстрагування t .

Побудовані поверхні відгуків критеріїв оптимізації та їх двомірні перерізи дозволяють наглядно ілюструвати залежності значень величини ступеня виходу пектину C_v від окремих параметрів оптимізації та місцезнаходження оптимумів.

Список літератури: 1. *Новицкий Б.Г.* Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах (Процессы и аппараты химической и нефтяной технологии) / *Б.Г. Новицкий*. – М.: Химия, 1983. – 192 с. 2. *Луговской А.Ф.* Ультразвуковая кавитация в современных технологиях / *А.Ф. Луговской, Н.В. Чухраев*. – К.: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”, 2007. – 244 с. 3. *Эльпинер И.Е.* Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие / *И.Е. Эльпинер*. – М.: Физматгиз, 1963. – 420 с. 4. *Botger L.* Pectin application – some practical problems / *L. Botger* // in Gum and Stabilisers for the Food industry 5 eds. G.O. Philips, D.J. Wedlock and P.A. Williams. – N.-Y.: Oxford University Press Inc., 1990. 5. *Кочеткова А.А.* Некоторые аспекты применения пектина / *А.А. Кочеткова* // Пищевая промышленность. – 1992. – № 7. 6. *Комисаренко С.В.* Пектины – их свойства и применение / *С.В. Комисаренко, В.Н. Спиридонов* // Растительные ресурсы. – 1998. – Т. 34. – Вып. 1. 7. *Зайко Г.М.* Получение очищенного пектина для использования в лечебных и профилактических целях / *Г.М. Зайко, М.Ю. Таманова* // Известия вузов. Пищевая технология. – 1998. – № 1. 8. *Адлер Ю.П.* Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / *Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский*. – [2-е изд. перераб. и доп.]. – М.: Наука, 1976. – 280 с. 9. *Левшина Е.С.* Электрические измерения физических величин: (Измерительные преобразователи): учеб. пособие для вузов / *Е.С. Левшина, П.В. Новицкий*. – Л.: Энергоатомиздат. Ленинград. отд-ние, 1983. – 320 с. 10. *Новицкий П.В.* Оценка погрешностей результатов измерений / *П.В. Новицкий, И.А. Зограф*. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 114 с.

Надійшла до редколегії 15.06.09

И.В. РУССУ, докт. техн. наук;

А.П. ГОРБАТЮК, Технический Университет Молдовы, г. Кишинэу,

И.П. КОЛЕСНИК, аспирант, Университет «Дунэря де Жос», г. Галаць,
Румыния

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ВОДОПОДГОТОВКИ ТЭЦ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЗАЩИТНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Розглянуто можливості утилізації відходів хімоводопідготовки та водопом'якшення ТЕЦ. Запропоновано технологію отримання із них мінерального порошку. Наведено властивості мінерального порошку із цих відходів, властивості лакокрасочних матеріалів та покриттів на основі епоксидної смоли ЕД-20 з його використанням в якості наповнювача.

The possibilities of the wastes recycling resulted from chemical water treatment for thermal power station are considered. It is offered the technology of mineral powder reception from them. There are presented the properties of a mineral powder from this waste, properties of varnish materials and coverings based on epoxid pitch ЭД-20 with its use as a filling material.

Введение. При предварительной очистки воды на ТЭЦ накапливаются огромные количества отходов – шламы химводоподготовки и водоумягчения. Эти отходы накапливаются и хранятся в специальных бассейнах-отстойниках, которые в настоящее время на многих ТЭЦ перегружены.

Все эти отходы состоят в основном (в масс. %) из: $\text{CaCO}_3 \sim 75\text{...}80$, $\text{SiO}_2 \sim 3\text{...}4$, $\text{MgCO}_3 \sim 3\text{...}4$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \sim 2\text{...}5$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2\text{...}3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 2\text{...}3$, других неорганических и органических примесей (по данным при химводоподготовки и водоумягчения воды из реки Днестр).

Дальнейшее накопление этих отходов требует строительства новых бассейнов-отстойников, для размещения которых необходимы дополнительные площади. Строительство таких отстойников требует значительных средств, а свободных площадей, как правило, вблизи ТЭЦ нет. В то же время эти отходы представляют собой вещества, которые легко распространяются водой и ветром и отрицательно влияют на экологию окружающей среды.

По литературным данным одним из радикальных методов утилизации отходов является их сушка и сжигание [1]. Такой способ ликвидации отходов является экологически не безопасным, поскольку требуется очистка выделяемых газов от загрязняющих твердых веществ. Этот способ требует также

значительное количество энергии, а проблема утилизации отходов остается, поскольку остается минеральная часть осадка.

Так как фазовый состав отходов представлен, в основном, карбонатами кальция и магния, то можно их использовать в качестве минеральных удобрений для известкования кислых почв. Такое их использование экономически оправдано только при сравнительно небольших расстояниях транспортирования.

Решить данную проблему наиболее полно можно за счет применения этих отходов в качестве сырья для самой материалоемкой отрасли народного хозяйства – строительной индустрии [2]. Использование этих отходов позволило бы обеспечивать постоянное освобождение бассейнов-отстойников, сокращение расходов для их хранения и лимитирование их распространения в окружающую среду, решая, таким образом, и важную экологическую проблему.

Учитывая химический состав этих отходов можно их использовать для производства извести или портландцемента [3]. Но в основу этих технологий лежит высокотемпературный процесс обжига (более 1000 °С), который сопровождается выделением большого количества CO_2 .

Другим вяжущим веществом, который может быть произведен из этих отходов, является гипс [3, 4]. Он производится при значительно более низкой температуре (140...170 °С), что является экономически более выгодно и в то же время значительно снижается выделение CO_2 . Но для производства гипса необходимо направленное регулирование вещественного состава шлама, а именно увеличение содержания ионов SO_3 . Такое регулирование возможно обработкой состава шлама отходами производства серной кислоты, что усложняет технологический процесс.

Предложено также использование шламов ТЭЦ для производства безобжигового гиперпрессованного кирпича [5], который обладает хорошими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Сложность при производстве кирпича методом гиперпрессования составляет высокое давление прессования (20 – 60 МПа), что требует дорогостоящее оборудование.

Экспериментальная часть. Исходя из вышеизложенного, цель данных исследований заключалась в разработке оптимальной технологии производства минерального порошка из отходов химводоподготовки и водоумягчения ТЭЦ, определение его основных свойств и возможностей производства с его

использованием различных защитно-декоративных строительных материалов, в частности лакокрасочных материалов.

Предложенная технологическая схема получения минерального порошка показана на рис. 1.

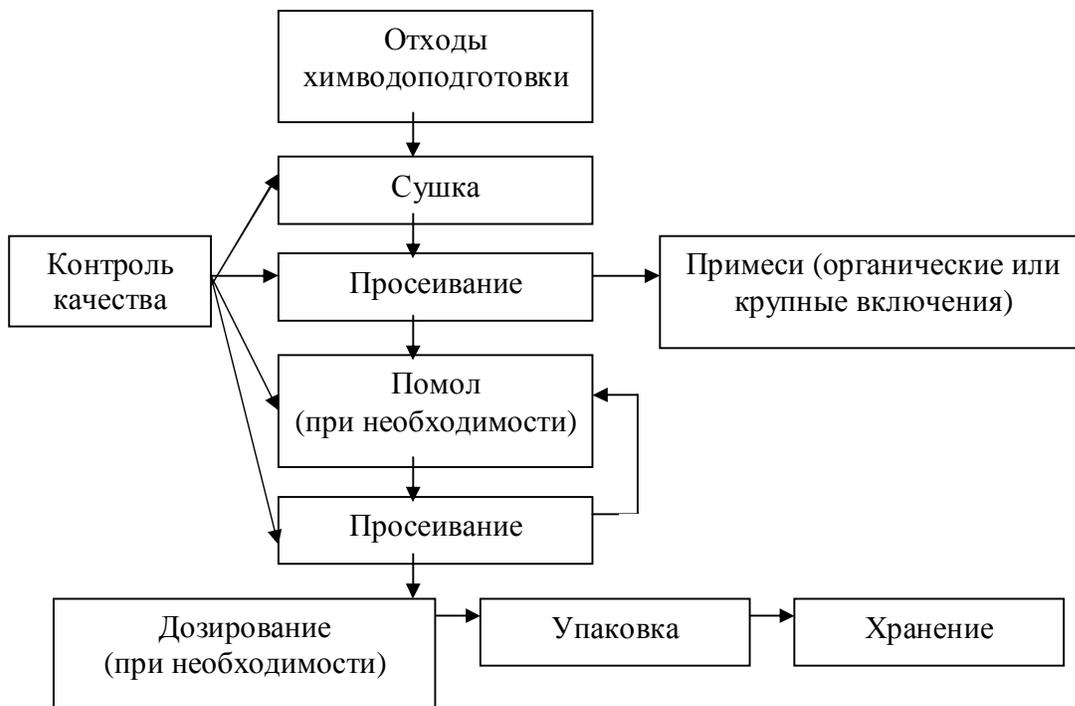


Рис. 1. Технологическая схема получения минерального порошка из отходов водоподготовки ТЭЦ

Полученный по предложенной технологии минеральный порошок характеризуется следующими свойствами: цвет – светло желтый; влажность – менее 0,5 масс. %; остаток на сите 02 – менее 2 масс. %; истинная плотность – 1,6 г/см³; насыпная плотность – 0,6 г/см³.

Подбор составов лакокрасочных материалов (грунтовок и эмалей), с использованием эпоксидной смолы марки ЭД-20 в качестве пленкообразующего вещества, производился путем определения критической концентрации наполнителя (K_k) в лаках оптимальной концентрации (O_k) [6].

Критическая концентрация эпоксидной смолы марки ЭД-20 в лаке (O_k) определялась из графика изменения вязкости (кривая 1), а критическая концентрация наполнителей (K_k) в лаке оптимальной концентрации для грунтовок и эмалей (кривая 2) определялась в зависимости от изменения их вязкости (рис. 2).



Рис. 2. Зависимость критической концентрации лака ($K_{кл}$ -1) и эмали/грунта ($K_{кк}$ -2) от вязкости (η , с)

Оптимальная концентрация наполнителей в грунтовке или эмали была установлена в соответствии с существующими рекомендациями по разработке составов лакокрасочных материалов в размере 60 % мас. от критической их концентрации (K_k). Содержание наполнителей в шпатлевке устанавливалось по величине их критического содержания в лаке.

Свойства лакокрасочных материалов грунтовки, шпатлевки и эмали на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с использованием в качестве наполнителя минерального порошка из отходов водоподготовки и водоумягчения ТЭЦ приведены в табл. 1, а система лакокрасочного покрытия приведена в табл. 2.

Долговечность и защитные свойства лакокрасочных покрытий определялись при их экспозиции в модельные растворы, имитирующие различные продукты переработки плодов и овощей.

Доказано, что наилучшими защитными свойствами и наибольшей долговечностью обладают покрытия с высокими начальной адгезией, прочностью при ударе и изгибе, твердостью и трещиностойкостью, низкой набухаемостью и проницаемостью. Степень изменения свойств покрытий в процессе их эксплуатации характеризует их долговечность и защитные способности. Поэтому изучение изменения в процессе эксплуатации свойств покрытий позволяет прогнозировать их защитные способности по отношению к защищаемым материалам. Приведенные в табл. 3 результаты исследований подтверждают возможность защиты лакокрасочным покрытием бетона конструкций предприятий по переработке плодов и овощей более 5-ти лет.

Предварительные исследования выявили также возможность применения минерального порошка для производства ячеистых бетонов, наполните-

Таблица 1

№ п/п	Наименование показателей	Грунтовка	Шпатлевка	Эмаль
1	Внешний вид	Гладкая однородная поверхность без механических включений		
2	Степень перетира по "Клину" (гриндометру), мкм, не более	25	–	30
3	Условная вязкость полуфабриката по вискозиметру типа ВЗ-246 (ВЗ-4) при температуре (20 ± 2) °С	40 – 50	–	70 – 80
4	Массовая доля нелетучих веществ, %	30 – 35	75 – 80	65 – 70
5	Укрывистость, г/м ² , не более	80	60	100
6	Время высыхания до степени 3 при температуре (20 ± 2) °С, ч, не более	12	16	16
7	Твердость пленки по маятниковому прибору, усл. ед., не менее	16	16	16
8	Прочность пленки при ударе, см, не менее	40	40	45
9	Эластичность пленки при изгибе	16	18	16
10	Срок годности при температуре (20 ± 2) °С, ч, не менее	1,5	2,0	1,5

Таблица 2

№ п/п	Наименование лакокрасочных материалов покрытия	К-во слоев	Толщина покрытия, мкм	
			одного слоя	общая
1	Грунтовка	2 – 3	–	–
2	Шпатлевка	1	35 – 100	35 – 100
3	Эмаль	2	40 – 45	80 – 90
	Общая толщина покрытия		115 – 190	

Таблица 3

Показатели лакокрасочного покрытия	Исходные значения показателей	Модельные растворы			
		20 %-ный C ₂ H ₅ OH, содержащий 2 % лимонной кислоты	2 %-ный раствор лимонной кислоты	2 %-ный раствор CH ₃ COOH, содержащий 2 % NaCl	5 %-ный раствор сернистого ангидрида
1. Прочность при ударе, см	49	47	48	48	49
2. Эластичность при изгибе, мм	16	18	18	18	16
3. Трещиностойкость, мм	0,40	0,35	0,36	0,36	0,37
4. Адгезия при нормальном отрыве, МПа	1,9	1,5	1,7	1,7	1,9
5. Структура покрытия, усл. ед.	1,0	0,75	0,85	0,87	0,94

лей для мастик и герметиков и различных защитно-декоративных строительных материалов, таких как сухие строительные смеси для внутренних отделочных работ, пластических масс. Такие решения данной проблемы могут позволить также сократить добычу аналогичных видов сырья из природных резервов и таким образом обеспечивать их дальнейшее сохранение.

Выводы:

1. Минеральный порошок из отходов водоподготовки и водоумягчения ТЭЦ практически по всем показателям соответствует требованиям к наполнителям для лакокрасочных материалов.

2. Лакокрасочные материалы, производимые с использованием минерального порошка из отходов водоподготовки и водоумягчения ТЭЦ, обладают хорошие технологические (вязкость, укрывистость, степень перетира) и противокоррозионные защитные свойства по отношению к бетону конструкций, эксплуатируемых в условиях воздействия растворов органических кислот.

3. Использование отходов водоподготовки и водоумягчения ТЭЦ для производства строительных материалов позволяет освободить бассейны для их хранения, снизить возможность их распространения и воздействия на окружающую среду, решая и важную экологическую проблему.

Исследования выполнены в соответствии с договором № 29/ind, финансируемый АН Республики Молдова.

Список литературы: 1. Вознесенский В.В. Экологические технологии: проблемы переработки и утилизации осадков сточных вод / В.В. Вознесенский, Ю.А. Феофанов // Инженерная экология. – 1999. – № 1. – С. 2 – 7. 2. Тараканов О.В. Проблемы и направления использования минеральных шламов в производстве строительных материалов / О.В. Тараканов, Т.В. Пронина <http://www.allbeton.ru/article/84/24/.html>. 3. Соколов П.Э. Природная радиоактивность пород и влияние тепловой обработки строительных материалов на коэффициент эманирования радона: автореф. дис...канд. техн. наук. / П.Э. Соколов. – Саратов, 1997. – 21 с. 4. Сучков В.П. Гипсовые строительные материалы и изделия, полученные механохимической активацией техногенного сырья: автореф. дис. ... докт. техн. наук. / В.П. Сучков. – С-Пб., 2009. – 42 с. 5. Талпа Б. Безобжиговый кирпич из техногенного карбонатного сырья Юга России / Б. Талпа // Строительные материалы. – 2003. – № 11. – С. 50 – 51. 6. Руссу И.В. Коррозионная стойкость и защита бетона конструкций предприятий по переработке плодов и овощей: автореф. дис. докт. техн. наук. / И.В. Руссу. – Кишинэу. – 2005. – 54 с.

Поступила в редколлегию 10.06.09

А.А. БЕРЕЗНЯК, канд. техн. наук, *В.Ф. ГАНКЕВИЧ*, канд. техн. наук,
А.А. БЕРЕЗНЯК, студент, НГУ

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРООСМОСА ДЛЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В статті розглянуто зневоднення тонкодисперсних систем із застосуванням електроосмосу та наведені експериментальні дані щодо зневоднення крейди. Зроблена оцінка питомих енергетичних витрат на цей процес.

In the article dehydration of the micronized systems is considered with the use of electroosmose and experimental information is resulted on dehydration swept. The estimation of specific power expenses is done on this process.

В настоящее время в горнорудной промышленности накоплено огромное количество отходов, представляющие собой тонкодисперсные системы, состоящие из частиц, крупность которых менее 50 мкм. Утилизация этих отходов является актуальной задачей. Одним из перспективных методов их утилизации является получение строительных материалов прессованием с применением термопластичных органических связующих, таких как полиэтилен, полистирол, полипропилен.

В качестве примера могут служить отходы, образующиеся при механической обработке гранита. После их предварительного обезвоживания, сушки и добавления 30% в качестве связующего вторичного полиэтилена прессованием при температуре 160 – 180°С получается композитный материал, из которого можно изготавливать тротуарную и облицовочную плитку, бордюры, подоконники, сантехизделия и другое.

Такой способ утилизации отходов требует удаления влаги из тонкодисперсных систем. Термическая сушка является наиболее дорогостоящим процессом, поэтому необходимо предварительно удалять влагу механическим способом с наибольшей эффективностью.

Одним из перспективных способом удаления влаги является механическое обезвоживание прессованием. Более глубокой степени обезвоживания можно достичь с использованием электроосмоса.

Электроосмос представляет собой движение жидкости через капилляры или поры среды под действием внешнего электрического поля [1]. Это явление

ние обусловлено двойным электрическим слоем, образованным за счет адсорбции молекул или ионов на границе раздела твердой и жидкой фаз. На любой твердой поверхности в жидкости происходит в большей или меньшей степени адсорбция либо растворенного вещества, либо молекул растворителя. Если адсорбируются ионы или полярные молекулы, то это приводит к образованию двойного слоя, целиком расположенного в жидкой фазе. Подобные двойные слои обнаружены на стекле, фарфоре, кварце, глине, многих окислах и сульфидах металлов и т.д.

По мере удаления от поверхности твердого тела связь с ней ионов или ориентированных молекул становится все слабее. На некотором расстоянии связь настолько слаба, что слой жидкости может перемещаться, увлекая за собой заряды оставшейся части размытого двойного слоя, потенциал которой обозначен символом « ζ ». Или же наоборот, эта часть двойного слоя может перемещаться в электрическом поле, увлекая с собой молекулы жидкости. Потенциал той части двойного слоя, который обуславливает это явление, называется электрокинетическим или дзета-потенциалом.

Теоретически можно найти величину скорости движения жидкости в зависимости от факторов, ее определяющих [2]. Этот вывод основан на использовании равенства абсолютных величин напряженности поля, как движущей силы, и сопротивления движению (трение) при установившемся стационарном режиме. Скорость движения u зависит от сечения капилляра q , расстояния между электродами l , приложенной к ним э. д. с. E , вязкости η , диэлектрической проницаемости среды ϵ и дзета-потенциала ζ :

$$u = q \frac{z_e E}{4\pi h l}$$

Величина и знак электрокинетического потенциала зависят от строения двойного электрического слоя. Поэтому изменение состава раствора может изменять величину и даже знак ζ вследствие адсорбции тех или иных частиц. Вообще же величина ζ невелика и обычно не превосходит 0,1 В. Поэтому заметная скорость движения u получается лишь при сравнительно большой напряженности поля.

Движение жидкости при электроосмосе может происходить не только в одиночном капилляре, но и в серии параллельно расположенных капилляров. Подобное строение имеют различные пористые вещества, к которым относятся и тонкодисперсные системы. На этом основано техническое использо-

вание этого явления. Слой глины или торфа, помещенный между сетчатыми электродами, может быть электроосмотически обезвожен.

В лабораторных условиях было осуществлено обезвоживание мела прессованием с использованием электроосмоса. Схема установки приведена ниже (рис. 1).

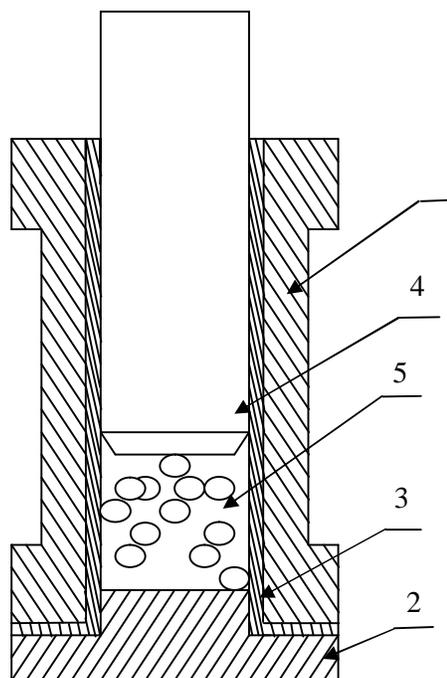


Рис. 1. Схема установки для обезвоживания мелом с применением электроосмоса

Установка представляет собой цилиндр 1 с внутренним диаметром 22 мм и высотой 54 мм, в нижней части которого находилась опорная крышка 2. Внутренняя поверхность цилиндра покрыта электрической изоляцией 3. В цилиндр помещался обезвоживаемый мел 5, который сжимался посредством пуансона 4. При использовании электроосмоса нижняя крышка служила катодом, а пуансон – анодом. В опытах регистрировались напряжение на установке и ток, протекающий через обезвоживаемый материал.

Сжимающее усилие обеспечивалось размещением установки между плитами гидравлического пресса, давление жидкости в рабочей камере которого регистрировали посредством манометра.

Обезвоживанию подвергался мел с начальной влажностью около 40 %, из которого формировался цилиндр высотой 20 мм. Влага из обезвоживаемого материала удалялась через зазоры между цилиндром, пуансоном и крышкой. Под заданным давлением во всех случаях образец выдерживался 60 с. В

случае использования электроосмоса ток через обезвоживаемый мел пропускался в течение первых 30 с. Результаты испытаний приведены на рис. 2.

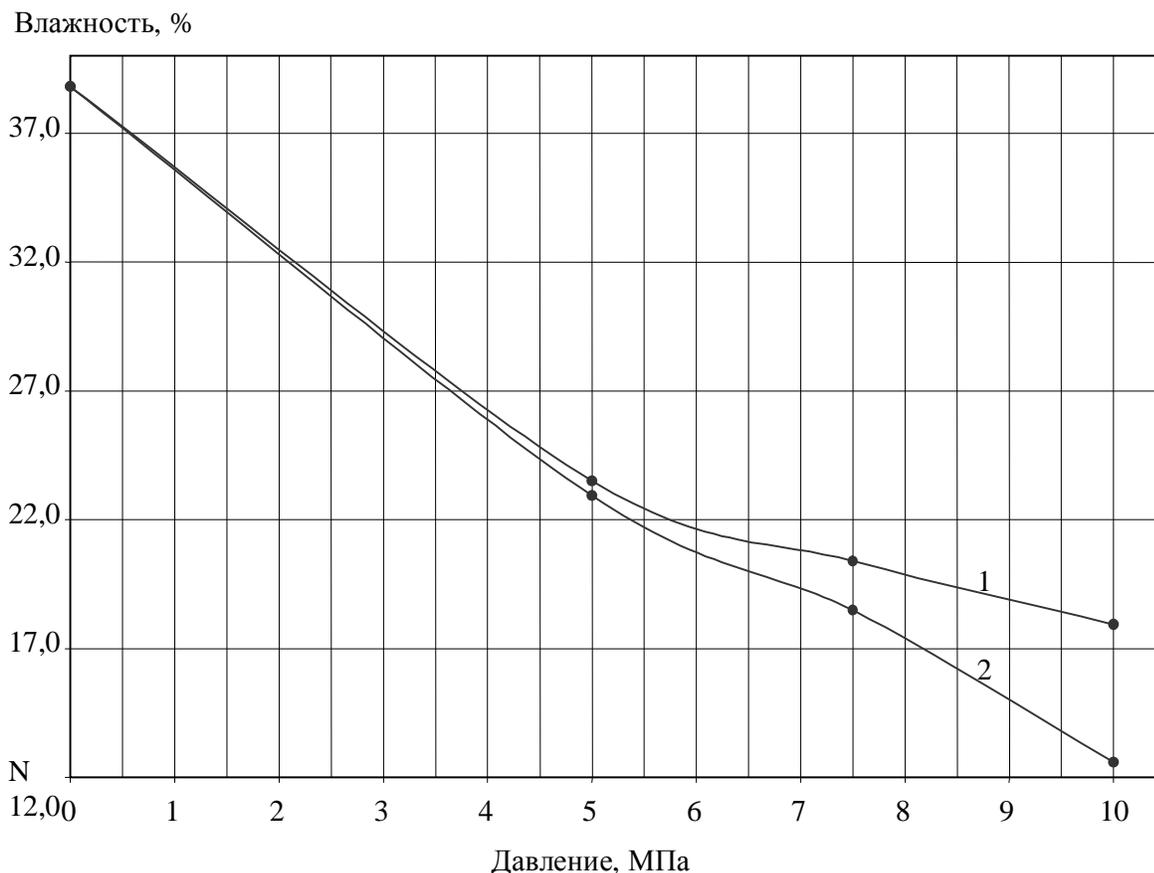


Рис. 2. Зависимость влажности обезвоживаемого мела от давления:
1 – без применения электроосмоса; 2 – с применением электроосмоса

Как следует из рисунка, применение электроосмоса позволяет снизить конечную влажность обезвоживаемого мела на 5,3 %. Необходимо отметить, что с увеличением давления в образце влияние электроосмоса на эффективность обезвоживания увеличивается.

При термической сушке в барабанной сушилке в среднем расходуется около 5 МДж на килограмм испаренной влаги. В нашем случае расход электрической энергии составил 6,63 МДж на килограмм удаленной влаги, что несколько больше, чем в случае термической сушки. Однако, совмещение процесса прессования с электроосмосом в ряде случаев позволяет обойтись без термической сушки, что может быть экономически целесообразно.

Список литературы: 1. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия / В.В. Скорчеллетти. – Л.: Химия, 1970. – 608 с. 2. Духин С.С. [Электрофорез](#) / С.С. Духин, Б.В. Дерягин. – М. – 1976. – 211 с.

Э.С. ЦЫБУЛЬКО, соискатель, **В.В. КОЛЕДА**, канд. техн. наук,
Е.В. АЛЕКСЕЕВ, **Е.С. МИХАЙЛЮТА**, канд. техн. наук, ГВУЗ
«Украинский государственный химико-технологический университет»,
г. Днепропетровск

МАССЫ ДЛЯ КЛИНКЕРНОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДОНЕЦКОГО БАСЕЙНА

У роботі наведені результати досліджень легкоплавких глин Зимогор'ївського родовища, а також інших компонентів донецького басейну. Установлено, що більшість із них є придатними як основну сировину для одержання клінкерної цегли, однак для одержання керамічних матеріалів з високими фізико-керамічними характеристиками, потрібно їхнє усереднення в межах кожної групи й більше глибока механічна переробка отриманих сумішей. Визначено склади й режими термообробки досвідчених мас, які після випалу при 1140 °С дозволяють одержувати вироби з водопоглинення 2,2 – 5,0 % та міцністю при стиску 520 – 680 кг/див².

In work the results of research of low-melting clays of Zimogor'evsky deposit and other components of Donetsk basin have been given. It has been established that the majority of them are ready to use as a main raw material for obtaining clinker brick but for obtaining of ceramic materials with high physico-ceramic characteristics is necessary their averaging in range of every group and deeper mechanical processing of gotten mixes. The charges and regime of thermal treatment of experimental masses that allow to get after firing at 1140 °C items with water absorption 2,2 – 2,5 % and durability strength 520 – 680 kg/cm².

Клинкер представляет собой искусственный плотно спеченный керамический камень, полученный путем обжига шихты сложного состава при температурах выше 1100 °С, вследствие чего продукт приобретает высокую механическую прочность, низкое водопоглощение и стойкость к атмосферным воздействиям. Клинкерный кирпич ценится своей натуральностью, универсальностью, прочностью, безопасностью и экологической чистотой [1].

История клинкера началась в Дании в местечке Бокхорно в 1743 г. с появления мастерской по обжигу кирпичей (камней) для мощения дорог, то есть брусчатки. Пытаясь компенсировать отсутствие природных каменных материалов, они начали производство клинкера. В начале XIX века была построена первая клинкерная дорога, соединившая Амстердам и Гарлем. Затем технология производства клинкера распространилась сначала в соседние западноевропейские страны, а оттуда в Россию и США [2].

Возможности клинкерного кирпича весьма широки и разнообразны. Им облицовывают каменную и кирпичную кладку, цоколи зданий, а также используют для отделки полов, лестничных ступеней, каминных порталов, декоративных колонн и балконов. Широко применяется этот материал и для мощения площадок, для обустройства дорожек.

Фасады из клинкерного кирпича практически не подвергаются загрязнению даже в условиях воздушной среды с высоким содержанием вредных примесей. Уход за клинкерным кирпичом максимально прост: чистить его можно обыкновенной жесткой щеткой и водой. Клинкер может быть красных, желтых или коричневых тонов. Так как сырьем для производства клинкерного кирпича являются различные глинистые материалы и добавки к ним, кирпич одной партии может отличаться друг от друга цветовыми оттенками. Получаемая в процессе обжига «игра цвета» – одна из интересных особенностей материала, что придает своеобразный колорит построенным из него домам.

Единственное ограничение, препятствующее более широкому распространению клинкерного кирпича в Украине, является низкое водопоглощение (менее 6 %), которое не позволяет сертифицировать этот кирпич в соответствии с существующим ДСТУ Б В.2.7-61-97. Поэтому клинкер сертифицируется по ТУ, разработанным на заводе–изготовителе.

В странах Западной Европы действует стандарт DIN EN 1344 [3]. Прочность клинкерного кирпича получается оптимальной за счет подбора состава шихты и особой высокотемпературной технологии обжига изделий.

В связи с разнообразием состава и свойств глинистых материалов, подбор шихты для производства клинкера, на каждом предприятии индивидуален. В настоящей работе изложен способ подбора шихты для производства клинкерных изделий на Зимогорьевском кирпичном заводе Луганской области.

При этом использовали глинистые материалы местного карьера, взятые с различных мест и глубин залегания, каолин Владимирского и гранитный отсев ближайшего Комсомольского месторождений. Химический состав исследуемых материалов представлен в табл. 1.

По содержанию оксидов железа практически все глинистые материалы, за исключением владимировского каолина некондиционного, относятся к группе с высоким содержанием красящих оксидов, которые наряду с флюсующим воздействием также оказывают влияние и на окраску керамических

изделий в процессе обжига, и в зависимости от соотношения $Fe_2O_3 : FeO$ их цвет изменяется от вишнево–красного до темно–фиолетового цвета.

Сумма оксидов CaO и MgO , во всех исследуемых нами глинистых материалах не превышает 3,4 %, они в виде карбонатов и сульфатов находятся в мелкодисперсном состоянии и равномерно распределены по объёму, что создаёт благоприятные условия для спекания. Щелочные оксиды Na_2O и K_2O имеются в пробах №№ 1 – 7 в количестве 3,5 – 6,4 %, что при повышенных температурах может привести к значительной огневой усадке, к деформации и потере прочности изделий.

Таблица 1

Химический состав и кремнеземистый модуль опытных материалов

Наименование материала и номер пробы	Содержание оксидов, в мас. %									
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	ппп	К.М.
Сланец (изгарь) № 1	58,0	18,9	0,9	5,6	1,05	2,1	2,55	0,97	8,69	2,03
Глина желтая № 1а	55,0	23,0	0,92	4,15	0,8	1,7	3,25	0,57	10,4	1,46
Сланец № 2	60,5	18,0	0,94	6,7	0,65	1,05	2,2	2,2	7,2	2,19
Сланец № 3	58,5	18,2	0,94	7,5	0,95	1,65	2,4	2,4	8,09	1,98
Глина № 4	55,4	20,0	0,97	7,5	1,25	1,65	3,4	3,4	9,01	1,77
Глина № 5	60,0	18,0	0,85	6,05	1,05	2,1	2,5	2,5	8,61	2,10
Сланец черный № 6	56,0	18,8	0,84	7,2	0,85	2,45	3,1	3,1	9,09	1,70
Гончарная глина № 7	65,0	13,5	0,74	6,5	1,6	1,5	2,3	2,3	7,54	2,70
Гранитный отсев № 8	76,0	10,5	0,69	4,9	0,8	0,5	1,9	1,9	2,84	4,30
Владимир.каолин № 9	69,0	21,3	0,62	0,75	0,45	0,1	0,12	0,12	7,87	2,97

Хорошими для производства клинкера считаются керамические массы которые характеризуются кремнеземистым модулем (К.М.) от 3,0 до 4,5 [4]. При его превышении значительно возрастает хрупкость обожженного материала. При его снижении, наоборот, уменьшается интервал спекания и увеличивается вероятность появления деформаций.

Если две глины имеют близкие значения этого модуля, то следует предпочесть глину с большим содержанием Al_2O_3 , так как она окажется более устойчивой к деформации при обжиге [1]. Исходя из сказанного, перспективными для изготовления клинкера можно считать гончарную глину (проба № 7) и сланец (проба № 2), но не в чистом виде, а в смеси с другими глинами и сланцами, обладающими более высоким числом пластичности, но меньшей чувствительностью к сушке (табл. 2).

Таблица 2

Физико-керамические свойства опытных глинистых материалов

Номер и наименование материала и номер пробы	Гранулометрический состав, %				Число пластичности	Вода затворения, %		Воздушная усадка, %	Коэффициент чувствительности к сушке
	> 0,25	0,25 – 0,05	0,05– 0,01	< 0,01		Относительная	Абсолютная		
Сланец (изгарь) №1	9,9	18,8	13,1	58,3	14,1	22,8	29,6	8,9	1,4
Глина желтая №1а	9,8	17,3	19,9	53,1	12,7	21,5	27,4	7,9	1,1
Сланец №2	10,1	19,1	20,1	50,8	17,4	19,4	24,1	5,3	0,7
Сланец №3	8,1	15,7	24,9	51,1	15,4	19,7	24,6	4,5	0,5
Глина №4	10,4	18,3	14,1	57,3	10,8	20,5	25,8	7,1	1,1
Глина №5	5,9	20,1	20,1	53,9	5,3	20,5	25,7	5,8	0,6
Сланец черный №6	11,3	19,4	11,3	57,9	11,5	20,4	25,6	6,4	0,9
Гончарная глина №7	14,5	30,2	14,3	40,9	7,1	17,7	21,5	4,4	1,0
Владимир. каолин №9	29,6	15,6	10,7	44,1	4,5	–	–	–	–

Рентгенофазовым анализом установлено, что основными минералами исследованных глинистых материалов являются каолинит и кварц, в качестве сопутствующих выявлены иллит и кальцит гранитный отсев в качестве основных минералов содержит микроклин и кварц.

Проведенные исследования сырьевых материалов позволяют сделать следующие заключения: по огнеупорности исследуемые глины и сланцы относятся к группе легкоплавких; по содержанию оксида алюминия глина гончарная относится к группе кислых, а остальные – к группе полукислых; – по содержанию красящих оксидов владимировский каолин относится к материалам с низким их содержанием, а остальные – с высоким содержанием; – по содержанию тонкодисперсных фракций все глинистые материалы относятся к низкодисперсным; – по количеству и размеру крупнозернистых включений все глинистые материалы относятся к сырью с высоким содержа-

нием средних включений; – по пластичности владимировский каолин и глина гончарная относятся к малопластичным; сланцы №№ 2 и 3 – к среднепластичным, а все остальные – к умереннопластичным; – по температуре спекания все материалы относятся к сырью среднетемпературного спекания (1100 – 1300 °С), водопоглощение черепка без признаков пережога от 2 до 5 %.

Далее из пластичных масс опытных глинистых материалов формовали образцы – кубики, которые после сушки обжигали в электрической печи в интервале 920–1040⁰С, оценивали внешний вид, а также изменение таких свойств как прочность на сжатие, усадка и водопоглощение. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2.

Обожженные образцы из глин №№ 1а, 5, 4 и из сланцев №№2, 3 имели равномерную окраску кирпично–красного цвета, правильную геометрическую форму с ровными гранями. Образцы же на основе изгари и черного сланца отличались по цветовой гамме, имели желтый цвет, а при температуре выше 1025⁰С начинали вспучиваться и растрескиваться, что обусловлено наличием в их составе повышенного содержания органических соединений.

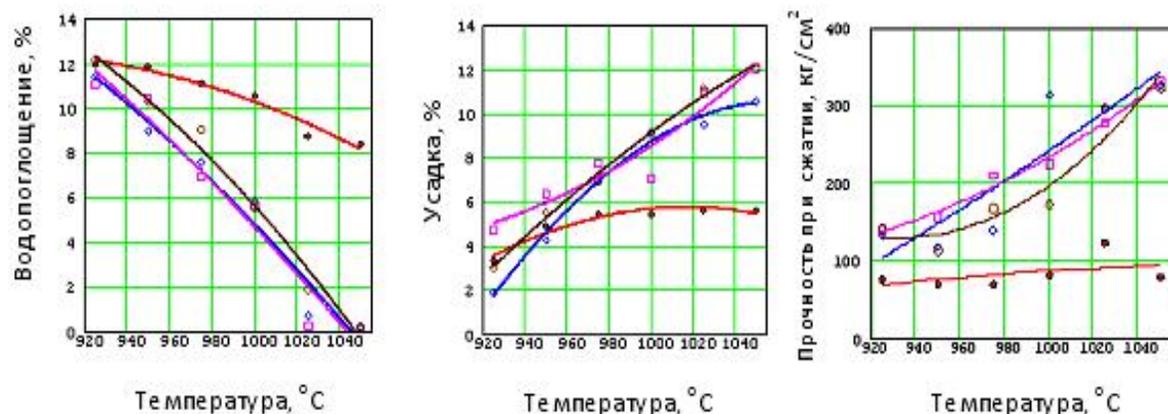


Рис. 1. Изменение свойств керамических образцов, изготовленных из опытных глинистых материалов, в зависимости от температуры
(• – № 7–; à – № 1а; 0 –желтая; □ – № 4; o – № 5 по табл. 1)

Из приведенных рисунков видно, что свойства образцов из опытных глин равномерно изменяются с ростом температуры по зависимостям, близким к линейным, причем глины №№ 1а, 4, составляют единную группу, показатели в которой отличаются не больше, чем на 10 %. Водопоглощение в этой группе при обжиге от 920 до 1040 °С равномерно снижается от 12 до 0 %, а огневая усадка растет с 2 – 5 до 10 – 12 %.

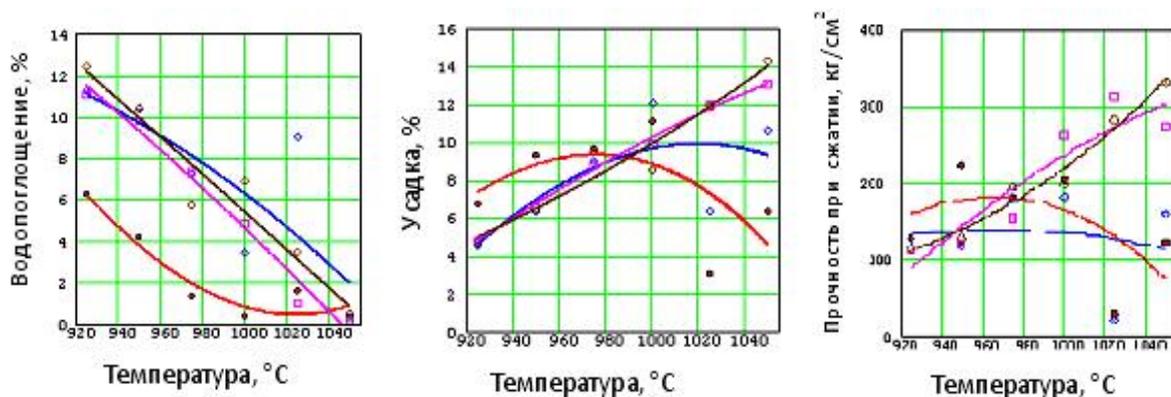


Рис. 2. Изменение свойств керамических образцов, изготовленных из опытных глинистых материалов, в зависимости от температуры
 (• – № 1; ã – № 6; □ – № 2; ○ – № 3 по табл. 1)

Прочность при сжатии соответственно растет от 100 до 300 кг/см².

Влияние температуры обжига на гончарную глину значительно меньше, что можно объяснить большим содержанием в ней кварцевого песка, который является весьма огнеупорным компонентом. Это также приводит к увеличению водопоглощения образцов, которое колеблется в пределах 8 – 12 %, уменьшению огневой усадки (3 – 6 %) и прочности (80 – 100 кг/см²).

С учетом полученных результатов для исследования были приготовлены отдельные смеси: из глин № 1а, 4, 5 в соотношении 1 : 1 : 1 и сланцев № 2, 3 в соотношении 1 : 1, а также смеси из всех глинистых материалов, составы и свойства керамических образцов из которых приведены в табл. 3.

Комплексные исследования показали, что недостатком этих смесей является узкий интервал спекания, при котором свойства опытной керамики соответствуют требованиям предъявляемым к лицевому керамическому кирпичу. Для уменьшения влияния температуры обжига на свойства керамического камня было принято решение о добавке в опытные массы до 15 масс. % гончарной глины, которая имела самый широкий интервал спекания в изучаемом ряду материалов.

У образцов на основе полученных скорректированных смесей чувствительность к сушке и пластичность уменьшились (табл. 3), интервал спекания увеличился (рис. 3).

Однако если по водопоглощению (менее 6 %) полученных образцов испытанные смеси и подходят для изготовления клинкерного кирпича, то по механической прочности они не удовлетворяют требованиям (должно быть более 350 кг/см²).

Свойства смесей глинистых материалов

Номер смеси	Глина			Сланец		Гончарная глина № 7	Число пластичности	Коэффициент чувствительности к сушке
	№ 1а	№ 4	№ 5	№ 2	№ 3			
11	33,33	33,33	33,34	–	–	–	13,50	0,60
12	–	–	–	50,00	50,00	–	14,30	0,70
13	16,66	16,67	16,67	25,00	25,00	–	11,30	1,10
14	16,66	16,67	16,67	–	50,00	–	14,10	1,50
15	–	–	–	35,00	50,00	15,00	15,40	2,10
16	8,33	8,33	8,33	10,00	50,00	15,00	14,60	2,00

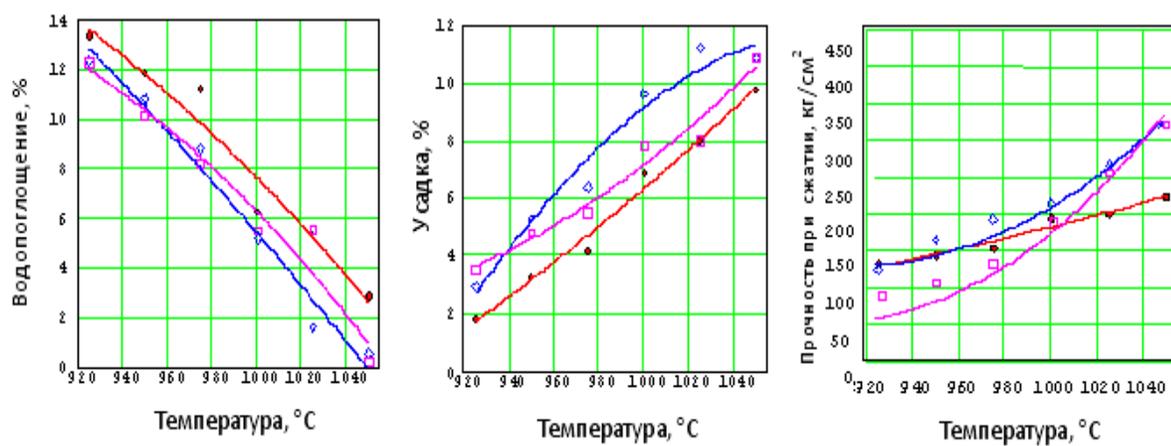


Рис. 3. Изменение свойств керамических образцов, изготовленных из смесей материалов, в зависимости от температуры (● – смесь № 11; ◊ – смесь № 16; □ о – смесь № 13) по табл. 3.

Прочность керамических образцов, зависит от количества жидкой фазы образующейся в процессе обжига.

Ее увеличение достигается введением флюсующих компонентов таких как полевошпатовые или пегматитовые материалы, силикат-глыба, стеклобой, золы-уноса и прочее [5, 6].

В данном случае был выбран гранитный отсев местного месторождения, его положительные качества обусловлены тем, что выделение жидкой фазы начинается уже при температурах выше 1100 °С, а до этого он выступает в качестве отошителя, который удерживает каркас изделия и не позволяет ему деформироваться в процессе начальных стадий термообработки.

В свою очередь доступность и низкая стоимость данного материала делает его одним из самых перспективных в данном случае.

Однако результаты предыдущих исследований показали, что образцы обожженные при температуре выше 1100 °С имели довольно низкое водопоглощение, поэтому чрезмерное увеличение жидкой фазы может привести к деформации изделий. Для устранения данного недостатка необходимо вводить структурирующие добавки, которые бы в процессе термообработки обеспечивали стабильность геометрических показателей и при этом не препятствовали активному спеканию массы. Самым эффективным в данном случае является введение каолинов [5, 6]. Нами был выбран некондиционный каолин Владимировского месторождения, как самый ближайший и доступный.

В связи с этим, на следующем этапе исследований при разработке составов клинкерных масс в смесь № 16 вводили спекающую добавку – гранитный отсев в количестве до 30 масс. % и структурирующую – каолин некондиционный Владимировского месторождения в количестве до 30 масс. %.

Оптимальное соотношение компонентов определяли с использованием симплекс–решетчатого плана эксперимента 3-го порядка (рис. 4).

Из полученных смесей изготавливали аналогичные предыдущим образцы с последующими сушкой и обжигом при температуре 1140 °С. Результаты измерения физико-керамических свойств полученных образцов представлены на рис. 4. Из которого видно, что лучшими свойствами обладают образцы № 24 и 25. Образцы на основе составов № 18 и 19 сильно остеклованы и имеют узкий интервал спекания, а образцы состав № 16, 22, 23 обладает высоким водопоглощением.

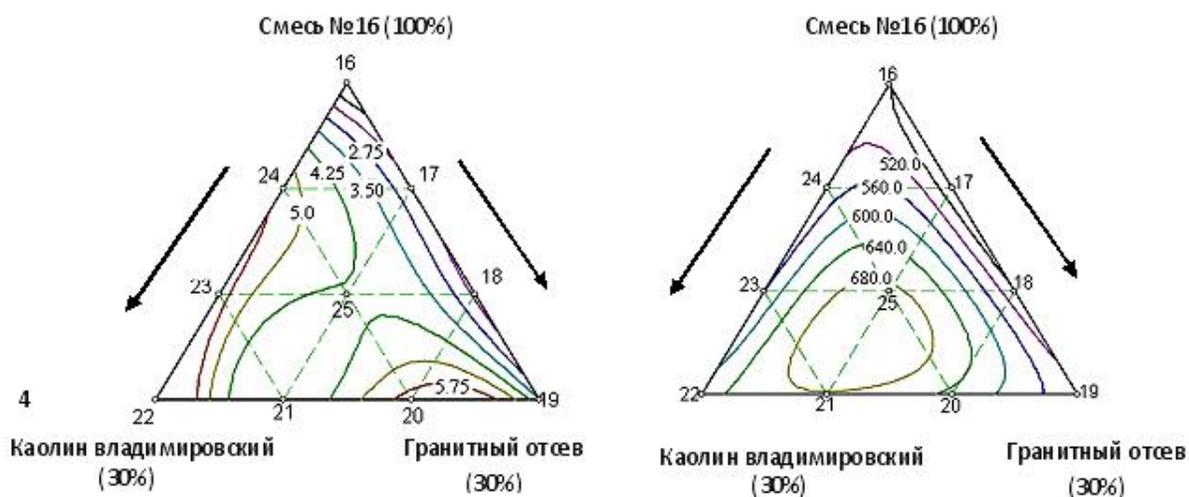


Рис. 4. Влияние состава опытных образцов (обожженных при 1140 °С) на водопоглощение а (%) и прочность при сжатии б (кг/см²)

В результате проведенных лабораторных исследований легкоплавких глин Зимогорьевского месторождения, а также других компонентов донецкого бассейна установлено, что они являются пригодными в качестве основного сырья для получения клинкерного кирпича, кроме проб № 1, 6. Однако для получения керамических материалов с высокими физико-керамическими характеристиками, требуется их усреднение в пределах каждой группы и более глубокая механическая переработка полученных смесей.

Определены составы и режимы термообработки опытных масс, которые после обжига при 1140 °С позволяют получать изделия имеющие водопоглощение 2,2 – 5,0 %, а прочность при сжатии 520 – 680 кг/см². При этом установлено оптимальное содержание добавок для клинкерных изделий: владимировского некондиционного каолина до 20 масс. % и гранитного отсева до 12 масс. %.

Список литературы: 1. *Августиник А.И.* Керамика / *А.И. Августиник.* – Л.: Стройиздат, 1975. – С. 223 – 227. 2. *Шелковникова Т.И.* Керамический клинкер – долговечный материал для покрытий различного назначения / *Т.И. Шелковникова, Т.В. Мордовцева, С.Л. Лунин* // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI в. – 2007. – № 7. – С. 34 – 35. 3. *Кройчук Л.А.* Новый европейский стандарт на клинкерный дорожный кирпич / *Л.А. Кройчук* // Строительные материалы. – 2003. – № 9. – С. 42 – 43. 4. *Павлов В.Ф.* Фазовые превращения, происходящие при обжиге глин различного минералогического состава и их роль в образовании керамического материала / *В.Ф. Павлов* // Труды НИИ стройкерамика. – 1971. – Вып. 34. – С. 88 – 100. 5. *Езерский В.А.* Каолинитовые глины – эффективная добавка в технологии лицевого керамического кирпича / *В.А. Езерский, Д.В. Кролевецкий* // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI в. – 2007. – № 12. – С. 24 – 26. 6. *Рыщенко М.И.* Возможность получения керамзита с использованием кварц-полевошпатового сырья Украины / *М.И. Рыщенко, Л.П. Шукина, Е.Ю. Федоренко, К.И. Фирсов* // Стекло и керамика. – 2008. – № 1. – С. 24 – 27.

Поступила в редколлегию 27.05.09

В.Ю. ШУТОВ, НГУ, г. Днепропетровск

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕПАРАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ

Запропоновано методику вибору параметрів конструкції пристроїв мокрої магнітної сепарації відповідно до реальних технологічних процесів.

The method of choice of parameters of construction of devices of wet magnetic separation is offered in accordance with the real technological processes.

В каждом сепарационном аппарате можно выделить участок конструкции, где собственно и происходит разделительный процесс и где возможно выделение элементарных разделительных операций. Например, в желобе разделительной зоной является вся его длина; в винтовом сепараторе это будет также вся его длина, но закрученная по определенному радиусу; в магнитном барабанном сепараторе прямоточного типа – это концентричная зона между дном ванны и поверхностью барабана; полупротивоточного типа – это зона поворота потока пульпы в зону удаления обедненного продукта; во флотационной машине – это камера; и т.д. В этой зоне разделение происходит на два продукта и поэтому в ней все частицы участвуют в двух движениях. Так и будем их называть:

- первое движение в сторону действия разделяющей силы;
- второе движение в сторону движения носителя частиц, подлежащих разделению.

Первое движение начинается с момента приложения разделяющей силы F_M , которая определяется силовой характеристикой поля : обычно это напряженность поля H и градиент этой напряженности $gradH$; которая носит название пондеромоторной силы; а также значением разделительного признака частицы – k . Обычно с удалением X по нормали от поверхности извлечения, генерирующей это поле, значения характеристик поля убывают:

$$F_M = K_1 k H gradH \exp(-k_0 X).$$

Противодействуют силе извлечения физические характеристики носителя частиц, которые совместно с иными характеристиками частиц – d , δ

(крупностью и плотностью); образуют силу противодействия - F_μ перемещению частицы со скоростью U :

$$F_m = K_2 \frac{U}{d}.$$

Условие движения частицы в сторону извлекающей силы имеет вид

$$F_M > F_\mu,$$

Из которого определяют скорость перемещения частицы в сторону извлекающей силы:

$$U_1 = \frac{K_1}{K_2} dkHgradH \exp(-kX).$$

Второе движение обычно осуществляется со скоростью носителя $U_2 = U_{п.}$

Уравнение траектории частицы определяется на основании условия, что пройдя некоторый путь ΔS_2 второго движения за время t , за это же время частица пройдет путь ΔS_1 в первом движении, т.е.

$$\frac{\Delta S_1}{U_1} = \frac{\Delta S_2}{U_2} \quad (1)$$

Результирующие расстояния в обоих направлениях S_2 и S_1 ограничены конструкцией устройства соотношением скоростей U_2 и U_1 частицы. Если частица

- раньше пройдет расстояние S_1 и тогда будет извлечена разделяющей силой v , например, обедненный продукт;
- или раньше пройдет расстояние S_2 и тогда будет унесена из зоны разделения носителем частиц в обогащенный продукт.

Таким образом, решением уравнения (1) следует брать вид:

$$\Delta S_1 = S_2 \frac{U_1}{U_2} \quad (2)$$

Это будет основным уравнением (математической моделью), определяющим закономерности разделения в зоне сепарации.

Далее приступают к определению условий извлечения каждой узкой фракции частиц. Это осуществляется по методике, которая изложена ниже.

1. Зону сепарации в направлении 1 разбивают на дискретные, равномерные промежутки ΔS_{1j} , количество которых N.

2. Весь диапазон изменения разделительного признака разбивают на узкие фракции Δk_i , количество которых M.

3. Задают минимальное расстояние ΔS_{11} и проверяют условия извлечения в ней частиц различного разделительного признака начиная с минимального Δk_{11} .

4. В зависимости от выполнения условий извлечения, в соответствии с функцией распределения частиц по разделительному признаку $\Delta F(k_j)$ производится распределение фракций по продуктам разделения.

Если частицы j-ой фракции не извлекаются из i-го слоя, то количество частиц, перешедших в обедненный продукт, j-ой фракции составит

$$\Delta p_{Hj} = \frac{\Delta S_1}{S_1} \sum_{j=i}^M \Delta F(k_{ij}), \quad (3)$$

а перешедших в обогащенный продукт:

$$\Delta p_{\dot{E}j} = \frac{\Delta S_1}{S_1} \sum_{j=1}^i \Delta F(k_{ij}). \quad (4)$$

На основании этих выражений оценивают сепарационную характеристику:

$$P(a_j) = \frac{\Delta p_{\dot{E}j}}{\Delta F(k_j)}. \quad (5)$$

Общее количество извлекаемого материала (выход продукта) составит

$$P_{\dot{E}} = \sum_{i=1}^K \Delta p_{\dot{E}j}. \quad (6)$$

Рассмотрим применение данной методики на примере разработки устройства очистки смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ).

Зона разделения такого устройства принципиально показана на рис. 1.

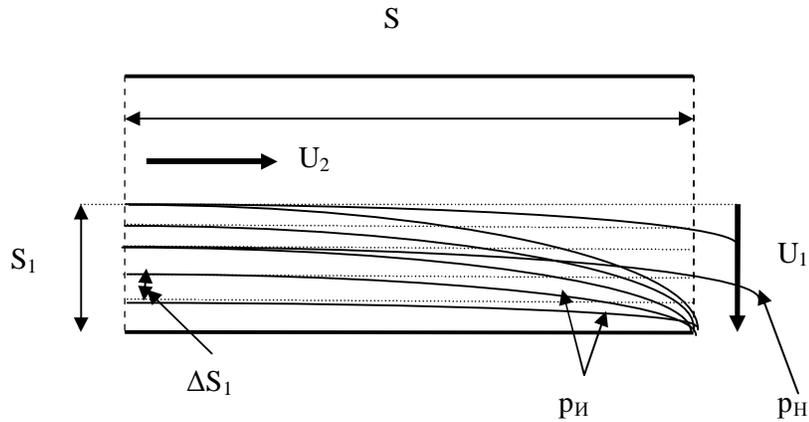


Рис. 1. Схема зоны разделения устройства очистки СОЖ от механических примесей

Расчеты проводились при таких исходных данных.

Функция распределения масляных агрегатов по магнитной восприимчивости задана таблицей.

Таблица

Функция распределения масляных агрегатов по магнитной восприимчивости

κ	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$F(\kappa)$	0,17	0,17	0,16	0,16	0,17	0,17

Параметры зоны сепарации: $S_1 = 4$ см, $S_2 = 45$ см, $U_2 = 6$ см/с.

Параметры магнитного поля и агрегатов:

$H_0 = 60$ кА/м, $\text{grad}H = 1,5 \times 10^6$ А/м², $\kappa = 0,6$ ед СИ, $\delta = 2700$ кг/м³.

Коэффициент динамической вязкости СОЖ $\mu = 0,001$ Нс/м².

Расчеты показали, что наилучшие условия извлечения агрегатов находятся в середине зоны сепарации и сепарационная характеристика поэтому имеет вид, показанный графиком на рис. 2.

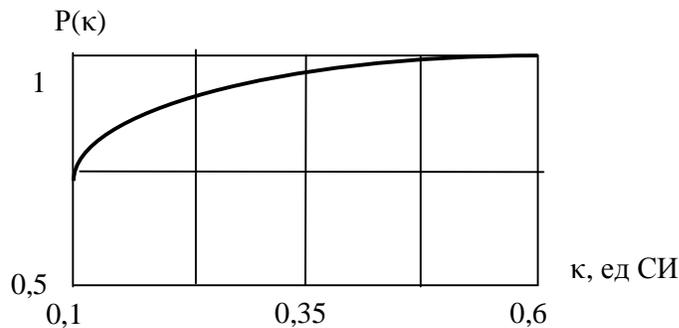


Рис. 2. Расчетная сепарационная характеристика устройства очистки смазочно-охлаждающей жидкости.

Следующим этапом конструирования сепараторов является придание сепарационной характеристике требуемого вида. И, в первую очередь, точку перегиба α_{Π} сместить в требуемое положение, которое задается средним значением содержания ценного минерала $\alpha_{и}$ в питающем продукте: $\alpha_{\Pi} = \alpha_{и}$.

Для выбора разделительного аппарата исходной информацией являются:

- требуемая производительность по полезному ископаемому;
- параметры подготовки полезного ископаемого (сырья);
- сформулированы требования к показателям продуктов разделения.

Требования к показателям продуктов разделения формулируются в виде заданных значений интегральных показателей:

- выхода обогащенного продукта – γ_3 ;
- содержания ценного минерала в обогащенном продукте – $\beta_{кз}$;
- допустимых потерь ценного минерала в обедненном продукте – $\nu_{доп}$.

Параметры подготовки сырья удобно формулировать в виде функции распределения частиц ценного и неценного компонентов – $F(\alpha)$.

Как известно, для осуществления выбора параметров выбирается критерий.

Одно из главных свойств критерия – достаточно высокая чувствительность, особенно в области оптимального значения.

Обычно, признаком достижения оптимального решения является изменение знака производной целевой функции.

И если чувствительность критерия достаточно высокая, то погрешность решения будет приемлемой.

Для этой цели может быть принят определенный вид сепарационной характеристики. В соответствии с такой характеристикой процесс разделения идет так, как требуется.

Таким образом, принимаем в качестве критерия поиска оптимальной конструкции сепаратора функцию, которая зависит от сепарационных характеристик сепаратора: требуемого вида $P_{\text{ТР}}$ и некоторого текущего вида $P_{\text{ТЕК}}$.

Для этого подбирают форму кривой $P(\alpha)$, например вручную, на основании собственного профессионализма, достигают заданных показателей разделения и в результате определяют требуемый вид сепарационной характеристики $P_{\text{ТР}}(\alpha)$.

Критерий формируют следующим образом.

Допустим, что требуемый вид сепарационной характеристики имеет вид, показанный на рис. 1, кривая $P_{\text{ТР}}$.

Осуществив выбор конструктивных параметров сепаратора, по математической модели сепарационного процесса производят расчет сепарационной характеристики.

Допустим это кривая $P_{ТЕК1}$ на рис. 3.

По оси абсцисс отложено содержание ценного минерала, максимальное значение которого единичное. Оценкой достижения совершенства сепарационного процесса может служить площадь $S_{ОСТ}$, заключенная между кривыми $P_{ТР}$ и $P_{ТЕК}$. Когда эта площадь равна нулю, то процесс разделения осуществляется оптимально.

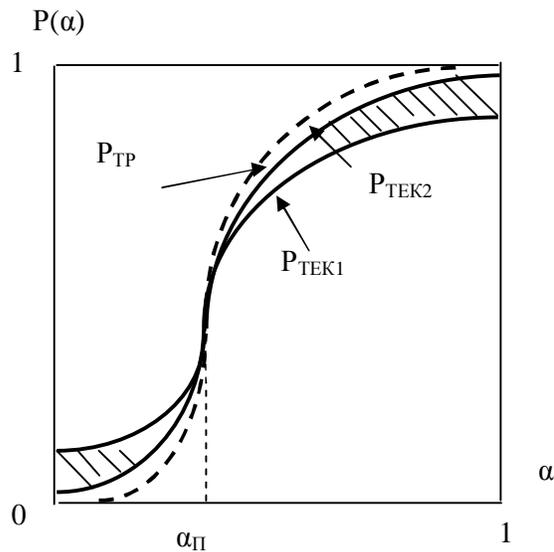


Рис. 3. Схема определения критерия совершенства технологической операции

Обычно принято, что максимальное и, как правило, единичное значение критерия соответствует наилучшему набору параметров, поэтому технологическим критерием выбора совершенной конструкции сепаратора служит выражение:

$$K_{COB} = 1 - S_{OCT} = 1 - \left(\int_0^{a_{П}} P_{ТЕК1}(a) da - \int_0^{a_{П}} P_{ТР}(a) da + \int_{a_{П}}^1 P_{ТР}(a) da - \int_{a_{П}}^1 P_{ТЕК1}(a) da \right) > 0.$$

Если же сепарационная характеристика примет вид $P_{ТЕК2}$, то критерий будет иметь вид:

$$\hat{E}_{\tilde{M}\tilde{A}} = 1 - S_{\tilde{I}\tilde{O}\tilde{O}} = 1 - \left(\int_0^{a_I} D_{\tilde{O}\tilde{A}\tilde{E}2}(a) da - \int_0^{a_I} D_{\tilde{O}\tilde{B}}(a) da + \int_{a_I}^1 D_{\tilde{O}\tilde{B}}(a) da - \int_{a_I}^1 D_{\tilde{O}\tilde{A}\tilde{E}2}(a) da \right) < 0.$$

Так как критерий изменяет знак, то требуемый вид сепарационной характеристики является оптимальным.

Таким образом, дальнейший выбор конструкции сепаратора заключается в том, что изменяют параметры зоны разделения и определяют сепарационную характеристику. Изменение параметров ведут в том направлении, которое уменьшает значение технологического критерия.

Конструктивные параметры имеют определенные ограничения, превышение которых приводит к неработоспособности конструкции. Поэтому в процессе поиска можно исчерпать все возможности изменения параметров и не получить требуемого вида сепарационной характеристики. В этом случае следует принять конструкцию сепаратора, который имеет наиболее близкую к требуемой характеристике сепарационную характеристику и приступить к формированию сепарационной характеристики с помощью технологии соединения сепараторов.

Существует два способа создания гибких сепарационных характеристик соединения сепараторов с жесткими сепарационными характеристиками.

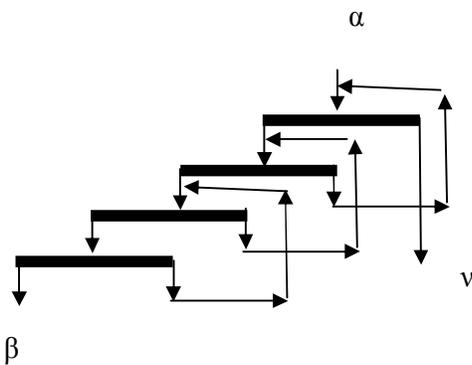


Рис. 4. Схема технологии разделения с рециклами

Первый способ заключается в создании каскада технологических рециклов (рис. 4).

Второй способ без рециклов. Он проще реализуется, но требует большого количества сепараторов. Это технология с перечистками всех продуктов сепарации (рис. 5). Схема получается несимметричной, что соответствует смещению сепарационной характеристики. На рис. 5 смещение производится в сторону увеличения

качества концентрата. Если несимметрия направлена вправо, то это соответствует снижению потерь ценного минерала в хвостах.

Обе схемы существенно смещают сепарационную характеристику сепаратора в зависимости от того, какой продукт подвергается перечистке. Прин-

ципы получения сепарационных характеристик соединений изложены в работах [2, 3]

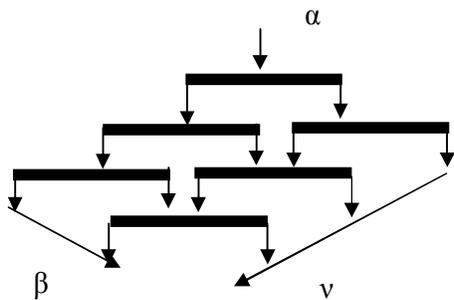


Рис. 5. Схема технологии разделения с перечистными операциями

Такой выбор предполагает определенные действия, которые сформулированы нами в такой последовательности на примере создания устройства магнитной очистки смазочно-охлаждающих жидкостей (УОСОЖ) от механических примесей.

1. Идентификация функции распределения фракций магнитной восприимчивости масляных флоккул, которые формируются в потоке СОЖ.

2. Формулировка требований к показателям качества СОЖ.

3. Подбор подходящей сепарационной характеристики (СХ) разделительного устройства в соответствии с требованиями согласования параметров сырья и аппарата.

4. В соответствии с подходящей СХ осуществляется подбор параметров разделительного аппарата и режимных параметров его работы.

5. Если подобрать параметры не удастся, тогда принимается такая СХ, которая наиболее близка к требуемой. Далее принимаются параметры разделительного аппарата, соответствующие такой характеристике и приступают к поиску СХ технологии соединения таких аппаратов с целью получения заданных показателей разделения.

6. Если и в этом случае не удастся добиться требуемых показателей разделения, то принимается стадийное разделение в технологических блоках с выделением трех продуктов: обогащенного, обедненного и промежуточного.

В этом случае, обычно, технологический результат получается успешным.

В соответствии с разработанной методикой было изготовлено устройство очистки смазочно-охлаждающих жидкостей для цеха холодной прокатки листового железа в цехе № 1 ОАО «Запорожсталь» на стане 1680 в 1999г. Результаты эксплуатации устройства показали его надежность, а показатели очистки были близки к расчетным. Таким образом, по нашему мнению, методика выбора параметров конструкции устройств мокрой магнитной сепарации дает расчетные параметры адекватные реальному технологическому процессу.

Список литературы: 1. Тихонов О.Н. Введение в динамику массопереноса процессов обогащательной технологии / О.Н. Тихонов. – Л.: Недра, 1980. 2. Пилов П.И. Научные основы сепарации и водопотребления при обогащении руд : дис. ... докт. техн. наук / П.И. Пилов. – Днепропетровск, 1993. 3. Младецький І.К., Пілов П.І. Технологічні розрахунки показників збагачення корисних копалин: навч. посібник / І.К. Младецький, П.І. Пілов. – Дніпропетровськ: НГУ, 2005 – 156 с.

Поступила в редколлегию 13.06.09

УДК 622.7

А.Ю. КРИВЕНКО, аспирант, КТУ, г. Кривой Рог

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНОЙ ПУЛЬПЫ ПРИ НАПРАВЛЕННОМ ДВИЖЕНИИ В ДЕШЛАМАТОРЕ

У статті дані результати математичного моделювання для прогнозування переміщення дрібнодисперсних часток під дією сил гравітації в гідравлічних апаратах, що класифікують. Визначено основні розрахункові залежності для отримання якісних і кількісних показників збагачувального процесу при поділі залізорудної пульпи, тверда фаза якої представлена частками з різною щільністю у вузькому діапазоні параметрів гранулометричного складу.

In article results of mathematical modelling for moving forecasting small disperse particles under the influence of forces of gravitation in hydraulic classifying devices are yielded. The basic settlement dependences for reception qualitative and quantity indicators of concentrating process are defined at division of iron ore pulp which firm phase is presented by particles with different density in a narrow range of parameters granul structure.

Постановка проблемы в общем виде. В технологическом цикле получения концентрата из железорудного сырья важное место занимает процесс разделения измельченной руды на пустую породу и железосодержащую массу. Этот процесс реализуется с помощью различных конструкций аппаратов действие которых основано на разделении компонентов пульпы за счет придания частицам центробежного ускорения или за счет перемещения их по вертикальной составляющей под воздействием сил гравитации. Применение седиментационных аппаратов – дешламаторов, по сравнению с центробежными – гидроциклонами, позволяет обеспечить более тонкое разделение продукта на составляющие компоненты при минимальном объеме энергоза-

трат на реализацию процесса.

Процесс разделения исходного продукта в дешламаторе протекает за короткий период времени. Это предопределяет необходимость формирования исходного потока пульпы, который обеспечивал бы быстрое разделение продукта с момента его отделения от выходного устья питающего устройства до момента осаждения высокоплотных частиц и уноса в слив низкоплотных.

Анализ последних исследований и публикаций. Питающие устройства дешламаторов представляют собой вертикально ориентированные патрубки, вектор движения которых направлен вниз. Расстояние от устья питающего патрубка до верхней границы зоны осаждения составляет 1,5 – 2,0 м. Поток, исходящий из питающего устройства, имеет скорость, которая формируется из двух составляющих: силы гравитации и скорости потока пульпы, которая формируется в зависимости от высоты столба пульпы, определяемого расстоянием между поверхностью пульпы в накопительной емкости питающего устройства и ее поверхностью в емкости дешламатора [1].

Как указывалось выше, короткий период протекания процесса разделения исходного продукта предопределяет необходимость решения научной задачи повышения эффективности разделения обогащения железосодержащего продукта. Выполненные исследования показали, что повышение разделяющей способности питающего устройства в дешламаторе может быть достигнуто за счет изменения пространственной ориентации потока и придание ему горизонтально ориентированного вектора направления движения.

Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы. Исходя из указанных предпосылок, необходима разработка математической модели, которая должна позволить прогнозировать процесс перемещения частиц в зависимости от их плотности и гранулометрического состава в зону осаждения в пески дешламации для последующего обогащения.

Постановка задания. Заданием выполняемых исследований является представление адекватной математической модели, которая отражает с высокой вероятностью процесс массопереноса частиц твердой фазы в ванне дешламатора при гравитационном обогащении железорудного сырья.

Изложение основного материала исследований. Анализ физического процесса, имеющей место при осаждении твердых частиц, показывает, что на скорость частицы, содержащейся в пульпе при выходе из питающего устройства, накладываются скорости перемещения пульпы в ванне дешламатора. Горизонтально ориентированный поток пульпы, выходя из питающего уст-

ройства, разделяется на две части. Одна часть потока направляется вверх, к сливу дешламатора, а другая - вниз, к выходу загущенного продукта.

Частицы твердой фазы пульпы, попадая в общий поток выше питающего устройства, вначале поднимаются вверх, так как их скорость меньше скорости потока пульпы [2]. Очевидно, движение вверх будет продолжаться до тех пор, пока будет иметь место неравенство, в котором левая часть приведенного неравенства представляет собой расчетное значение вертикальной проекции скорости твердой частицы в ванне дешламатора, а левая часть неравенства – скорость движения осветленного потока жидкости через поперечное сечение ванны дешламатора.

$$\frac{m}{k} \left(1 - \frac{\Delta}{d}\right) g \left(1 - e^{-\frac{k}{m}t}\right) < \frac{2Rd}{R_0^2 - r_0^2} \sqrt{\frac{2gh}{1+x}} \cdot \frac{c_2 - c_0}{c_2 - c_1} \quad (1)$$

где : m – масса частицы, кг; k – коэффициент пропорциональности, кг/с; Δ – плотность жидкости, в которую погружена частица, кг/м³; δ – наименьшая плотность зерна в ванне дешламатора, кг/м³; g – ускорение свободного падения, м/с²; h – высота столба пульпы, м; ζ – коэффициент потерь, отнесенный к скоростному напору на выходе из питающего устройства; c_0, c_1, c_2 – содержание твердого продукта во входной пульпе, на сливе дешламатора и в выходном продукте, соответственно, доли ед.; R_0 – радиус ванны дешламатора, м ; r_0 – радиус трубы, по которой подается пульпа в ванну дешламатора, м; R – радиус диска питающего устройства; d – расстояние между дисками питающего устройства.

Решая относительно времени полученное неравенство, находим момент времени, после наступления которого частица будет осаждаться

$$t_0 = -\frac{m}{k} \ln \left(1 - \frac{2Rd}{R_0^2 - r_0^2} \sqrt{\frac{2gh}{1+x}} \frac{c_2 - c_0}{c_2 - c_1} \frac{k}{mg \left(1 - \frac{\Delta}{d}\right)} \right) \quad (2)$$

Время подъема частицы ограничено глубиной погружения h_0 в ванну дешламатора питающего устройства.

Для нахождения времени подъема частицы, находящейся выше питаю-

шего устройства, необходимо рассмотреть задачу Коши [3, 4]

$$\frac{dy}{dt} = -v_1 + \frac{m}{k} \left(1 - \frac{\Delta}{d}\right) g \left(1 - e^{-\frac{k}{m}t}\right) \quad (3)$$

$$y(t=0) = 0 \quad (4)$$

где v_1 – скорость осветленного продукта, проходящего через поперечное сечение ванны дешламатора, м/сек.

Дифференциальное уравнение (3) описывает изменение ординаты во времени, а равенство (4) указывает, что в начальный момент времени, то есть при выходе частицы из питающего устройства, ее ордината равнялась нулю. Решение задачи Коши (3), (4) имеет вид

$$y = \left(-v_1 + \frac{m}{k} \left(1 - \frac{\Delta}{d}\right) g\right)t + \left(\frac{m}{k}\right)^2 g \left(1 - \frac{\Delta}{d}\right) \left(1 - e^{-\frac{k}{m}t}\right) \quad (5)$$

Решение уравнения

$$-h_0 = \left(\frac{m}{k} \left(1 - \frac{\Delta}{d}\right) g - v_1\right)t + \left(\frac{m}{k}\right)^2 g \left(1 - \frac{\Delta}{d}\right) \left(1 - e^{-\frac{k}{m}t}\right) \quad (6)$$

позволяет найти время подъема частицы до слива дешламатора. Вместе с тем, уравнение (6) является нелинейным и допускает только численное решение. Однако, если время подъема достаточно велико, то уравнение упрощается и принимает вид

$$-h_0 = \left(-v_1 + \frac{m}{k} \left(1 - \frac{\Delta}{d}\right) g\right)t + \left(\frac{m}{k}\right)^2 g \left(1 - \frac{\Delta}{d}\right) \quad (7)$$

где h_0 – высота столба пульпы, м,

Решая (7) относительно времени, находим время подъема частицы до слива дешламатора

$$t_1 = \frac{h_0 + \left(\frac{m}{k}\right)^2 g \left(1 - \frac{\Delta}{d}\right)}{v_1 - \frac{m}{k} g \left(1 - \frac{\Delta}{d}\right)}. \quad (8)$$

При условии, что если будет иметь место неравенство

$$t_0 \leq t_1, \quad (9)$$

где t_0 – время опускания частицы на дно дешламатора, с

то частица не достигнет слива дешламатора и начнет осаждаться. Таким образом, условие (9) позволяет выделить частицы, которые будут осаждаться в ванне дешламатора, если они находятся выше питающего устройства.

Вместе с тем частицы, которые попадают в поток пульпы ниже питающего устройства, увлекаются этим потоком вниз. Скорость осаждения таких частиц определяется как сумма скоростей о которых говорилось выше.

$$v = \frac{2Rd}{R_0^2} \sqrt{\frac{2gh}{1+x}} \cdot \frac{c_0 - c_1}{c_2 - c_1} + \frac{m}{k} \left(1 - \frac{\Delta}{d}\right) g \left(1 - e^{-\frac{k}{m}t}\right). \quad (10)$$

Время осаждения частицы, попадающей в поток пульпы ниже питающего устройства, находится путем решения задачи Коши

$$\frac{dy}{dt} = v_2 + \frac{m}{k} \left(1 - \frac{\Delta}{d}\right) g \left(1 - e^{-\frac{k}{m}t}\right), \quad (11)$$

$$y(t=0) = 0. \quad (12)$$

Решение задачи Коши (11), (12) имеет вид

$$y = \left(v_2 + \frac{m}{k} \left(1 - \frac{\Delta}{d}\right) g\right)t + \left(\frac{m}{k}\right)^2 g \left(1 - \frac{\Delta}{d}\right) \left(1 - e^{-\frac{k}{m}t}\right). \quad (13)$$

Решение уравнения

$$h_1 = (v_2 + \frac{m}{k}(1 - \frac{\Delta}{d})g)t + (\frac{m}{k})^2 g(1 - \frac{\Delta}{d})(1 - e^{-\frac{k}{m}t}) \quad (14)$$

где v_2 – скорость загущенного продукта, выходящего из дешламатора, м/сек.

Приведенное уравнение позволяет найти время осаждения частицы. Вместе с тем, уравнение (14) является нелинейным и допускает только численное решение. Однако, если время осаждения достаточно велико, то уравнение упрощается и принимает вид

$$h_1 = (v_2 + \frac{m}{k}(1 - \frac{\Delta}{d})g)t + (\frac{m}{k})^2 g(1 - \frac{\Delta}{d}) \quad (15)$$

где h_1 высота зоны осаждения пульпы, м

Решая уравнение (15) относительно времени, находим время осаждения частицы на дно ванны дешламатора

$$t_2 = \frac{h_1 - (\frac{m}{k})^2 g(1 - \frac{\Delta}{d})}{v_2 + \frac{m}{k} g(1 - \frac{\Delta}{d})} \quad (16)$$

Отрицательным моментом является то, частицы, которые попадают в поток пульпы ниже питающего устройства, все осаждаются на дно ванны дешламатора.

Анализ функционирования дешламатора показывает, что поток пульпы, выходя из питающего устройства, движется в горизонтальном направлении. При этом происходит торможение этого потока пульпой, находящейся в ванне дешламатора, то есть имеет место, так называемая, затопленная струя [5]. Согласно теории формирования затопленных струй, изменение скорости струи является линейной функцией расстояния от полюса струи, образованного пересечением продолжением границ струи. Если воспользоваться уравнением неразрывности для несжимаемой жидкости, то величина скорости на расстоянии x от выхода из питающего устройства будет представлена формулой

$$v_x = v_0 \frac{Rd}{(R + x)(2xtg(a/2) + d)}, \quad (17)$$

где v_0 – скорость выхода пульпы на выходе из питающего устройства, м/с; R – радиус диска питающего устройства, м; d – расстояние между дисками питающего устройства, м; α – угол, образуемый границами струи при выходе из полюса, рад; x – расстояние от границы выхода струи из питающего устройства до сечения расчета скорости струи, м.

Уменьшение скорости потока пульпы происходит до тех пор, пока она не сравняется с величинами скоростей v_1 и v_2 , определяемых выше. Это позволяет определить расстояние от границы выхода струи из питающего устройства до точки затухания струи.

$$x_i = \frac{1}{4\operatorname{tg}(\alpha/2)} \left(\sqrt{(d - 2R\operatorname{tg}(\alpha/2))^2 + 8Rd\operatorname{tg}(\alpha/2)v_0/v_i} - d - 2R\operatorname{tg}(\alpha/2) \right), \quad (i = 1, 2) \quad (18)$$

Выводы.

Разработанная математическая модель гравитационного обогащения железорудного сырья позволяет прогнозировать вектор направления движения частиц твердой фазы при сгущении железосодержащего продукта и удалении пустых пород в качестве хвостов обогащения в зависимости от пространственной ориентации питающего патрубка.

Установлено, что помимо физико-механических свойств обогащаемого сырья, гранулометрического состава частиц твердой фазы пульпы, эффективность обогащения определяется направлением разгрузки исходного питающего потока и глубиной положения его выходного устья.

Список литературы: 1. Шохин В.Н. Гравитационные методы обогащения / В.Н. Шохин, А.Г. Лопатин. – М.: Недра, 1980. – 400 с. 2. Кривенко А.Ю. Обоснование формирования исходящего потока формируемого аппаратом исходного питания седиментационного классификатора / А.Ю. Кривенко // Вісник Криворізького технічного університету. – 2009. – Вып. 23. – С. 239 – 242. 3. Савельев И.В. Курс общей физики / И.В. Савельев. – М.: Наука, 1987. – 432 с. 4. Бронштейн И.Н. Справочник по математике / И.Н. Бронштейн, К.А. Семендяев. – М.: Наука, 1981. – 718 с. 5. Повх И.Л. Техническая гидромеханика / И.Л. Повх. – Л.: Машиностроение, 1969. – 524 с.

Поступила в редколлегию 25.05.09

УДК 666.3.022.2

Н.И. СОКУР, докт. техн. наук, **И.Н. СОКУР**, аспирант,
Л.М. СОКУР, аспирант, Кременчугский государственный
политехнический университет имени Михаила Остроградского

ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ДРОБИЛКЕ

Приведені результати досліджень подрібнення різних будівельних матеріалів в відцентрованих дробарках. Показано, що в дробарках ЦД-10 можна ефективно подрібнювати кварцити, вапняки, клінкер і отримувати подрібнений матеріал різної крупності в залежності від частоти обертів робочого органу дробарки.

The results of researches of grinding down of different build materials are resulted in crushers. It is re-timed that crushers of CD-10 it is possible effectively to grind down quartzite's, limestone's, clinker and get the ground up material of different size, depending on frequency of turns of working organ of crusher.

Практически все используемое в строительной индустрии минеральное сырье подвергается процессам дробления и измельчения. При этом к строительным материалам типа щебня предъявляется ряд специфических требований – определенная крепость, кубическая форма кусков, минимальное количество переизмельченных частиц.

Этим требованием наиболее отвечает строительный материал (щебень), подготовленный в центробежной дробилке.

Авторами проведены исследования процессов дробления различных строительных материалов в центробежной дробилке ПД-10 с гидравлической подвеской рабочего органа – разгонного ротора. Конструкция дробилки разработана в институте Механобрчермет под руководством автора, защищена рядом авторских свидетельств и патентов и не имеет аналогов в Украине и за рубежом.

Техническая характеристика центробежной дробилки ПД-10:
производительность, т/ч 1... 10,
крупность питания, мм до 100,

крупность дробленого материала, мм	5 – 10,
частота вращения ротора, мин ⁻¹	1000, 1250, 1500,
тип разгонных ребер	прямые хордовые,
расчетная скорость удара, м/с	до 135,
мощность привода, кВт	50.

Схема центробежной дробилки ЦД-10 приведена на рис. 1.

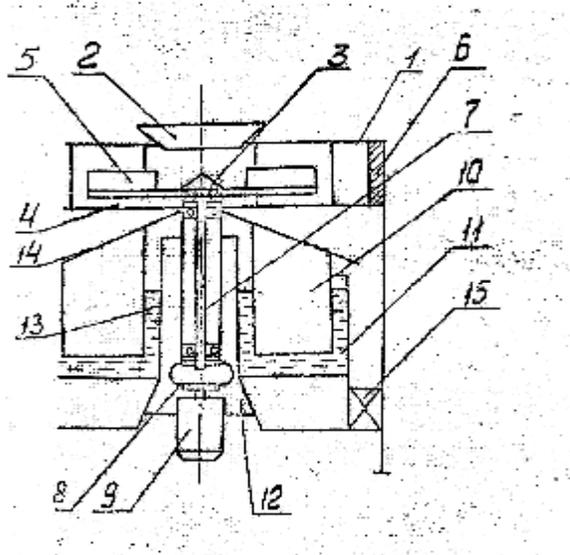


Рис. 1. Схема центробежной дробилки ЦД-10 с гидравлической подвеской ротора:

- 1 – цилиндрический корпус; 2 – крышка с приемной воронкой;
- 3 – ротор; 4 – разгонный диск; 5 – ребро; 6 – отражательные плиты;
- 7 – вертикальный вал; 8 – муфта; 9 – электродвигатель; 10 – поплавок;
- 11 – подвеска ротора; 12 – внутренний борт ванны; 13 – наружный борт ванны;
- 14 – коническая крышка; 15 – разгрузочный бункер.

Экспериментальный образец центробежной дробилки содержит цилиндрический корпус 1, закрытый сверху крышкой с приемной воронкой 2 и снабженный в нижней части разгрузочными бункерами 15. По периферии крышки корпуса 1 расположены отражательные плиты 6, установленные под углом к радиусу 4 ограничивающие объем камеры дробления. В центре камеры дробления расположен ротор 3 с разгонным диском 4 и ребрами 5, установленный на вертикальном валу 7. Вал приводится во вращение от электродвигателя 9 через лепестковую муфту 8.

Особенностью данной конструкции является гидростатический узел подвески ротора, выполненный в виде кольцевой ванны 11, заполняемой водой, установленной в нижней части корпуса и расположенного в ней кольцевого поплавка 10, установленного на валу 7 посредством подшипников.

С целью предотвращения утечек жидкости из ванны в процессе работы, внутренний борт 12 ванны 11 выполнен более высоким, чем наружный борт 13. Поплавок 10 снабжен конической крышкой 14.

При работе дробилки ротор 3 приводится во вращение от электродвигателя 9 посредством муфты 8 и вала 7. Материал поступает через приемную воронку 2 на разгонный диск 4 и ребра 5, ускоряется и с высокой скоростью выбрасывается на отражательные плиты 6, где дробится, падает на коническую крышку 14 и выгружается из дробилки через разгрузочные бункера 15.

Возникающие при работе осевые и радиальные силы от неравномерной загрузки ротора уравниваются моментом устойчивости поплавка и процессионным моментом ротора.

В приводе дробилки применен асинхронный двигатель с короткозамкнутым ротором. Регулирование частоты вращения производится посредством тиристорного преобразователя частоты.

На опытной фабрике института Механобрчермет проведены испытания дробилки ЦД-10 в различных режимах дробления кварцитов крупностью 100 – 0,50 – 0 (мм) (таблица).

Таблица

Результаты испытаний центробежной дробилки с ротором полузакрытого типа при дроблении кварцитов крупностью минус 100,0 мм

№ опыта	Производительность, т/ч	Частота вращения ротора, об/мин	Потребляемая мощность, кВт	Массовая доля классов, %							Средневзвешенная крупность проц. дробл. исх/др	Степень дробления
				-100 +50	-10 +25	-20 +16	-10 +5	-5 +3	Σ- 50	Σ- 100		
1	8,4	1560	52,6	34,0	24,5 1,1	5,0 1,3	6,6 17,5	4,6 32,0	17,8 93,4	25,4 97,1	<u>39,9</u> 4,3	9,3
2	6,0	1500	41,8	24,3	34,3	5,1 3,0	4,0 5,9	2,0 25,0	9,4 86,4	19,2 92,3	<u>37,6</u> 3,6	10,4
3	4,9	1500	36,4	35,1	30,8 1,1	6,9 0,7	1,8 16,5	0,3 35,7	0,4 74,0	2,2 90,5	<u>49,9</u> 4,9	10,2

Испытаниями по дроблению кварцитов установлено, что при частоте вращения ротора 1500 мин⁻¹ и крупности исходного питания 100 – 0 мм крупность дробленого продукта составляет 91 – 97 % класса минус 10 мм и

74 – 96 класса минус 5 мм, а степень дробления составила 10. Установлена зависимость технологических показателей дробилки от скоростного режима ее работы (рис. 2).

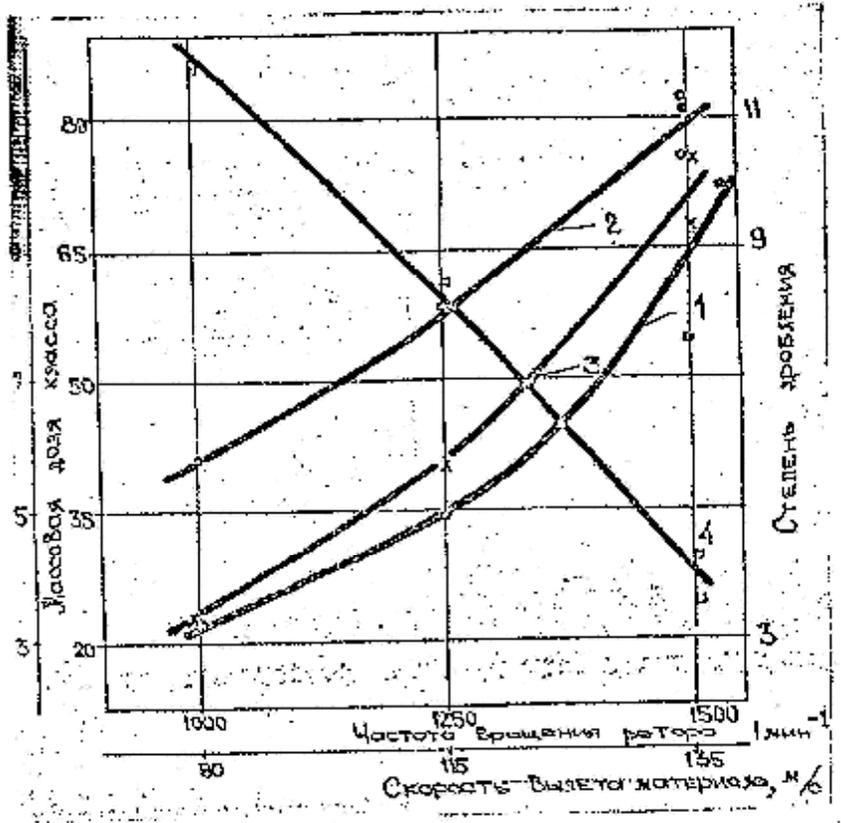


Рис. 2. Зависимость прироста массовой доли вновь образованных классов минус 5 мм (1) и минус 10 мм (2), степени дробления (3) средневзвешенной крупности продуктов дробления (4) от частоты вращения ротора и скорости вылета материала.

При крупности питания 60 – 0 мм массовая доля класса минус 10 мм в дробленом продукте составляют 90 %, класса минус 5 мм – 73 %, а степень дробления составляют 3,5 при удельном расходе электроэнергии 3,0 – 4,8 кВтч/т.

В процессе испытаний установлены зависимости потребляемой мощности от частоты вращения разгонного ротора при различных режимах работы центробежной дробилки.

Показана возможность регулирования крупности дробленого продукта изменением частотных характеристик работы дробилки (рис. 2).

Таким образом, разработанная новая конструкция центробежной дробилки может быть рекомендована к применению для мелкого дробления магнетитовых железных руд и другого минерального сырья.

Проведены всесторонние исследования по применению центробежных дезинтеграторов для дробления различных строительных материалов (песчаника, известняка, клинкера).

Испытаниями по дроблению строительных материалов в дезинтеграторе центробежного типа установлена возможность его применения в строительной отрасли.

При дроблении клинкера крупностью 100 – 0 мм крупность дробленого продукта составила 93 – 95% класса минус 5 мм и 98 – 99 % класса минус 10 мм. При удельном расходе электроэнергии 2,6 кВтч/т.

Испытаниями по дроблению песчаника установлено, что при крупности исходного питания 100 – 0 мм крупность дробленого продукта составляет 80 – 90 % класса минус 5 мм и 91 – 97 % класса минус 10 мм.

При дроблении известняка такой же крупности готовый продукт составил 100 % класса минус 5 мм.

Дробление смеси известняка и песчаника позволяют получать равномерную смесь этих материалов крупностью 98 % класса минус 5 мм и 99 % класса минус 10 мм.

Дезинтеграторы центробежного типа рекомендуются к применению в строительной индустрии как высокоэффективные аппараты для дробления строительных материалов до крупности 5 – 10 мм, а при специальном исполнении и до более мелкой крупности (по требованию заказчика).

Исходя из достаточной работоспособности и надежности созданной в институте конструкции центробежной дробилки с гидростатической подвеской разгонного ротора, а также учитывая ее высокую технологическую эффективность при дроблении руд, отходов, строительных материалов и другого минерального сырья, она внедрена на опытном производстве института и установлена в технологической цепочке дробильного отделения опытной обогатительной фабрики. Дробилка используется при дроблении руд и строительных материалов, а также при испытании на дробимость различного минерального сырья.

Поступила в редколлегию 15.06.09

УДК 546.185:542.91.732

Н.М. АНТРАПЦЕВА, докт. хим. наук,

Н.В. ТКАЧЕВА, Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, г. Киев

ОБ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА КОБАЛЬТ (II) ДИФОСФАТА ГЕКСАГИДРАТА

Визначено умови одержання та взаємодією у системі $\text{CoSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ синтезовано аморфний $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і кристалічний $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кобальт(II) дифосфати. Кристалізується $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в моноклінній сингонії з параметрами елементарної комірки, нм: $a = 0.7202$, $b = 1.8348$, $c = 0.7677$, $\beta = 92.29$, $V = 1.0137 \text{ нм}^3$. Одержано його ІЧ спектроскопічні та рентгенографічні характеристики.

Amorphous $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and crystal $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cobalt(II) diphosphates are synthesized by interaction in the system $\text{CoSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$. Conditions of their reception are determined. $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in monoclinic system with parameters of unit cell, nm: $a = 0.7202$, $b = 1.8348$, $c = 0.7677$, $\beta = 92.29$, $V = 1.0137 \text{ нм}^3$. Its IR spectroscopic and X-ray characteristics are received.

Введение. Фосфаты двухвалентных металлов с различным строением аниона (моно-, поли-, цикло-) широко используют в качестве основы вяжущих, керамических и строительных материалов [1, 2]. Области их применения непрерывно расширяются поскольку, варьируя условия синтеза возможно целенаправленно изменять не только строение аниона, но и их дисперсное состояние. Последнее свойство особенно важно, так как процессы измельчения целевого продукта зачастую значительно усложняют их технологию.

Относительно кристаллогидратов кобальт(II) дифосфата известно, что кристаллический $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ получен авторами [3,4] взаимодействием водных растворов кобальт(II) нитрата и калий дифосфата при изучении условий синтеза двойных солей – дифосфатов щелочных и поливалентных металлов. О синтезе $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеются данные препаративного характера, где отмечается, что при взаимодействии растворов CoCl_2 и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ он осаждается в виде аморфной фазы. Для получения кристаллического дифосфата необходима длительная перекристаллизация (8 – 18 часов) при повышенных температурах [5]. Однако, учитывая склонность полимерных фосфатных

анионов к гидролитической деструкции, описанные условия получения $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ требуют уточнения, поскольку анионный состав в работе [5] не приводится. Целенаправленные исследования условий синтеза аморфного и кристаллического $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в научно-технической литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – установить условия синтеза аморфного и кристаллического кобальт (II) дифосфатов.

Экспериментальная часть. В качестве исходных реагентов использовали $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ марки "ч.д.а.". В отдельных сериях опытов устанавливали, аналогично [6], зависимость состава твердой фазы в системе $\text{CoSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ от основных параметров процесса. Для этого соотношения в исходных растворах $n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{Co}^{2+}$ изменяли в интервале 0.10 – 0.60, их концентрацию – 0.05 – 0.50 моль/л. Продолжительность контакта твердой фазы с маточным раствором устанавливали по достижению равновесия; температурный режим взаимодействия – 293–298 К. При выборе условий перекристаллизации контролировали анионный состав.

Содержание фосфора в дифосфате определяли гравиметрическим хинолин-молибдатным методом [6], Co^{2+} – с помощью спектрофотометра СФ-46 по методике [7], содержание воды – по потере массы при нагревании до 1073 К. Для идентификации твердой фазы использовали рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-4-М, Fe K_α , внутренний стандарт NaCl), инфракрасную спектроскопию (спектрометр Nexus-470, диапазон частот 400 – 4000 cm^{-1} , прессование фиксированной навески (0.05%) в матрицу KBr).

Результаты и их обсуждение. Анализ хода кривых изменения рН маточных растворов при разных значениях n (изомолярная серия 0,1 моль/л), свидетельствует о том, что взаимодействия в интервале $0.10 \leq n \leq 0.30$ имеют много общего (рис. 1). Начальные и конечные значения рН близки и составляют 5.28 – 5.49 и 4.90 – 5.18, соответственно; продолжительность стабилизации значений рН – 7 суток. Характер кривых, конкретные значения рН и продолжительность его стабилизации в случае взаимодействия растворов при $n = 0.4$ и, особенно, 0.5 и 0.6 значительно отличаются (рис. 1). Принципиально отличный характер имеют и изменения рН на протяжении контакта твердой фазы с маточным раствором: рН растворов при $n = 0.4$ возрастает до 6.63 и стабилизируется лишь на 20 сутки. Для растворов, полученных при $n = 0.5$

и 0.6, значение рН сначала возрастает на 3 суток контакта (до 8.47 и 8.94, соответственно) потом постепенно уменьшается и на 23 сутки составляет 7.24 при $n = 0.5$ и 8.60 при $n = 0.6$ (рис. 1).

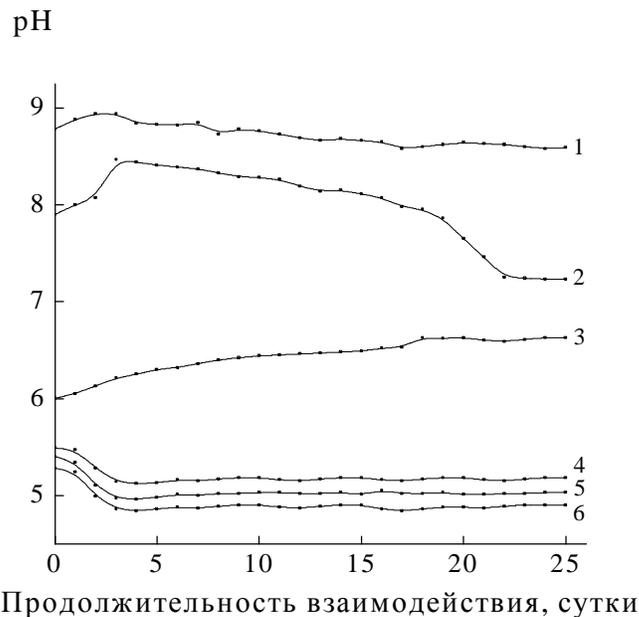


Рис. 1. Изменения рН маточных растворов в системе $\text{CoSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ при n ($n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{Co}^{2+}$) 0.6 (1), 0.5 (2), 0.4 (3), 0.3 (4), 0.2 (5), 0.1 (6)

Химический анализ твердой фазы (табл. 1) коррелирует с результатами потенциометрического исследования маточных растворов. Содержание кобальта и фосфора в образцах, полученных при $0.10 \leq n \leq 0.30$, близко к расчетным значениям для дифосфата состава $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Завышенное содержание воды характеризует образование аморфных солей. Данный вывод подтверждают и результаты рентгенофазового анализа.

ИК спектроскопические исследования, выполненные с целью идентификации аморфных дифосфатов (рис. 1), показали, что общая спектральная картина, набор полос поглощения и значение волновых чисел их максимумов аналогичны приведенным для $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в [3,4]. Полученный аморфный дифосфат не кристаллизуется даже на протяжении 80 суток контакта с маточным раствором.

Для установления условий кристаллизации аморфного кобальт(II) дифосфата его перекристаллизовывали из слабокислых растворов, полученных пропусканием SO_2 через суспензию аморфного дифосфата в дистиллированной воде. Согласно результатам химического анализа в составе полученного кристаллического дифосфата (табл. 2) определено, % мас.: Co – 29.51,

P – 15.27, H₂O – 7.41. Для Co₂P₂O₇·6H₂O рассчитано, % мас.: Co – 29.47, P – 15.49, H₂O – 27.03.

По результатам количественной бумажной хроматографии его анионный состав на 98.3 % отн. представлен дифосфатным анионом.

Таблица 1

Зависимость состава твердой фазы от соотношения $n = P_2O_7^{4-}/Co^{2+}$
(система CoSO₄ – K₄P₂O₇ – H₂O, изомолярная серия 0.1 моль/л)

Соотношение $n = P_2O_7^{4-}/Co^{2+}$	Состав твердой фазы, масс. %				Химический состав	Фазовый состав
	Co	P	H ₂ O	K		
0.10	31.07	15.58	24.66	-	Co ₂ P ₂ O ₇ ·5.44 H ₂ O	Дифосфат Co ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O
0.20	31.22	15.57	24.53	-	Co ₂ P ₂ O ₇ ·5.42 H ₂ O	
0.30	31.50	15.41	24.20	-	Co ₂ P ₂ O ₇ ·5.37 H ₂ O	
0.40	31.84	15.38	23.89	0.23	Co ₂ P ₂ O ₇ ·5.37 H ₂ O + двойная соль – калий-кобальт дифосфат	Смесь Co ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O и калий-кобальт дифосфата
0.50	31.11	15.92	23.48	0.35		
0.60	30.91	15.85	23.35	0.60		

*Расчетные значения для Co₂P₂O₇·5H₂O, % мас.: Co – 30.86, P – 16.22, H₂O – 23.59.

Таблица 2

Рентгенометрические характеристики Co₂P₂O₇·6H₂O

<i>d</i> , нм	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> , нм	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> , нм	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>
0.923	10	020	0.354	35	022	0.2575	16	202
0.707	15	011	0.349	8	$\bar{1}41$	0.2510	5	250
0.670	18	110	0.335	25	220	0.2363	5	$\bar{1}13$
0.565	53	120	0.322	20	150	0.2318	25	320
0.514	100	101	0.313	19	$\bar{1}22$	0.2267	13	260
0.494	50	111	0.304	8	122	0.2140	6	133
0.462	68	130	0.2970	10	060	0.2119	10	$\bar{2}52$
0.449	45	121	0.2945	98	042	0.2030	15	$\bar{2}23$
0.384	6	140	0.2832	8	240	0.1967	26	190
0.360	7	200	0.2753	5	$\bar{1}42$			

Синтезированный Co₂P₂O₇·6H₂O осаждается в виде поликристаллов розово-малинового цвета. Кристаллизуется Co₂P₂O₇·6H₂O в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки, нм: a = 0.7202; b = 1.8348; c = 0.7677; V = 1.0137 нм³.

В его ИК спектре (рис. 2) регистрируются полосы поглощения, аналогичные известным для Co₂P₂O₇·6H₂O [8].

Выводы.

Установлено, что аморфный дифосфат состава $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ осаждается взаимодействием в системе $\text{CoSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ при соотношении исход-

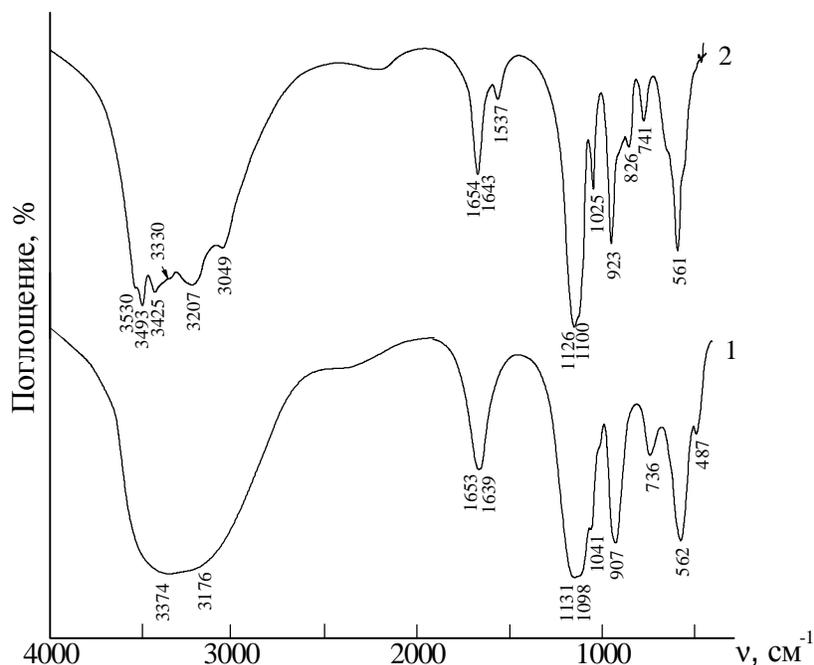


Рис. 2. ИК спектры поглощения аморфного $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1) и кристаллического $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2)

ных реагентов $0.1 \leq n = (\text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{Co}^{2+}) \leq 0.30$; концентрации растворов – 0.1 моль/л; продолжительности контакта твердой фазы с маточным раствором – 7 суток; температурный режим – 293 – 298 К.

Кристаллизуется он из слабокислых растворов в виде $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Список литературы: 1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: пер. с англ. – К.: Наук. думка, 1998. – 297 с. 2. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов / Л.Н. Щегров. – К.: Наук. думка. – 1987. – 216 с. 3. Кохановский В.В. Малорастворимые соединения в системе $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (изомольярный разрез 1.5 моль/л) / В.В. Кохановский // Весці АН БССР. Серія хім. навук. – 1990. – № 5. – С. 3 – 8. 4. Кохановский В.В. Исследование взаимодействия дифосфата калия с азотнокислым кобальтом в водном растворе / В.В. Кохановский, Е.А. Продан // Журн. неорг. химии. – 1988. – Т. 33, № 3. – С. 761 – 765. 5. Bassett H. Studies of phosphates: Part IV. Pyrophosphates of some bivalent metals and their double salts, and solid solutions with sodium pyrophosphate / H. Bassett, W.L. Bedwe, J.V. Hutchinson // Journal of Chem. Soc. – 1936. – P. 1412 – 1428. 6. Антратцева Н.М. Визначення оптимальних умов одержання дифосфату цинку пентагідрату / Н.М. Антратцева, А.А. Ключвант // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 6 – С. 92 – 95. 7. Антратцева Н.М. Определение марганца, кобальта, цинка в двойных фосфатах / Н.М. Антратцева, Л.Н. Дегтяренко, Н.В. Рябцева // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 1992. – Т. 35,

УДК 621762.22+621.926.55

Н.Д. ОРЛОВА, канд. техн. наук,
Одесская национальная морская академия, Украина

РАСЧЕТ ЗОН ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ВИБРАЦИИ ПРИ ТОНКОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ

У статті викладені результати теоретичних і практичних досліджень з проблем тонкого вібраційного подрібнення матеріалів.

Results of theoretical and practical investigation on fine grinding problems were presented. These problems were concerned with basic trends of investigation–materials grinding kinetics.

В настоящей работе теоретически решается задача выбора параметров изменения частот и амплитуд вибрационной машины при тонком измельчении металлических порошков.

В [1, 4] экспериментально установлена зависимость зон изменения параметров вибрации от физико-механических характеристик измельчаемого материала.

Выбор зон изменения частоты колебаний рабочего органа вибрационной машины.

Допустим, что измельчение осуществляется за счет потерянной при ударе кинетической энергии:

$$\dot{O} = qv^2(1 - z^2),$$

где q – функция от массы соударяющихся частиц; v – их относительная скорость; z – коэффициент восстановления.

В простейшем случае:

$$q = \Delta m_1 \cdot \Delta m_2 / (\Delta m_1 + \Delta m_2),$$

где $\Delta m_1 \cdot \Delta m_2$ – массы частиц.

С уменьшением размера частиц $q \rightarrow 0$, коэффициент z возрастает, однако, это не компенсирует убыль кинетической энергии T за счет уменьшения q .

Для поддержания процесса измельчения (уменьшения радиуса частиц) необходимо увеличивать скорость v , которая зависит от частоты удара w_1 , и размаха R т.е. $v = f(w_1, R)$.

Если наибольшему размеру разрушаемых частиц поставим в соответствие v_{\min} , а наименьшему v_{\max} , то относительная скорость должна изменяться в пределах: $v_{\min} \leq v \leq v_{\max}$.

Если изменение размера частиц связано не только с ударным, но и с истирающим действием рабочих органов, то для относительной скорости можно записать более общую формулу:

$$v = f(F_0, w),$$

где F_0 – максимальное значение возмущающей силы; w – ее частота.

Из дифференциальных уравнений вибрационной машины [1] с переменными параметрами вибрации следует:

$$F_0 = g^{-1} \sqrt{(Mw^2 - Me)^2 + (Me + 2wMn)^2}$$

где M – момент на валу вибровозбудителя; g – ускорение свободного падения.

В этом случае амплитуду A колебаний центра масс всей загрузки можно считать [1, 2] равной:

$$A = \frac{M\omega^2}{Q\sqrt{(\kappa^2 - \omega^2)^2 + 4n^2\omega^2}}$$

где κ – собственная частота; n – коэффициент сопротивления; Q – вес загрузки.

Если мощность вибрационной машины ограничена ($Mw = b, b = const$), то:

$$F_0 = \frac{b}{g w^2} \sqrt{(w^4 - 2e^2 + \frac{cg}{Q})^2 + e^2 w^4}$$

$$A = \frac{b}{Q g w^3} \sqrt{\frac{(w^4 - 2e^2 + \frac{cg}{Q})^2 + e^2 w^4}{(k^2 - w^2)^2 + 4n^2 w^2}} \quad (1)$$

При вибрационной обработке относительную скорость можно принять равной $v = Aw$ и тогда формула для определения v примет вид:

$$v = \frac{b}{Q g w^2} \sqrt{\frac{(w^4 - 2e^2 + \frac{cg}{Q})^2 + e^2 w^4}{(k^2 - w^2)^2 + 4n^2 w^2}}$$

Наибольшее значение v можно получить за счет специального выбора w, e , а также за счет уменьшения знаменателя, что соответствует резонансному режиму $k = w$. Следовательно,

$$k = \sqrt{cg/Q}$$

где C – жесткость загрузки, (мельющих тел, измельчаемого материала и воздуха, находящегося в загрузке).

Если для вычисления C можно использовать известную формулу [2],

$$C = \frac{(P_0 + gh)S}{P_0 h \check{I}^3}$$

где P_0, h, S, g, \check{I} – соответственно, атмосферное давление; высота загрузки; площадь соприкосновения вибробарабана с загрузкой; удельный вес загрузки; пористость.

Тогда жесткость C будет изменяться в зависимости от значений \check{I}, h . Начальная пористость \check{I}_∞ измельчаемого материала будет больше конечной \check{I}_0 , следовательно, и частота колебаний вибробарабана будет переменной, и

определяется по формуле $k_0 \leq w \leq k_\infty, \frac{k_0}{k_\infty} = \sqrt{\frac{\check{I}_\infty}{\check{I}_0}}$.

Изменение момента на валу вибровозбудителя в этом случае определится выражением:

$$b/k_{\infty} \leq M \leq b/k_0 \quad (2)$$

При вычислении жесткости по приближенной формуле [1, 2, 3]:

$$C = \frac{100 \cdot S}{h_{\max} \sum_{i=1}^n d_i / E_i}.$$

где h_{\max}, d_i, E_i – соответственно, наибольшая высота загрузки; относительные объемы составляющих загрузки в %; их модули упругости (в этом случае предполагается, что жесткость изменяется за счет изменения объема воздуха, который находится в порах загрузки, а для воздуха модуль упругости $E_0 = P_0 + gh$), частоту колебаний вибрационной машины можно найти следующим образом.

Пусть на измельчаемую частицу [3] действует циклическое напряжение σ значение, которого заключено между пределом упругости и пределом прочности $s_y \leq \sigma \leq s_T$.

После каждого цикла в теле будет оставаться определенное количество энергии, активное лишь в течение периода существования деформаций.

Для накопления этих деформаций период циклов должен быть меньше времени затухания деформаций, которое можно принять равным периоду упругого последействия $t = x/E$.

Частоту удара мелющих тел примем равной $n \geq E/x$ частоту колебаний вибробарабана $w = n/N, w \geq \frac{E}{xN}$, где E, x, N – модуль упругости; коэффициент вязкости измельчаемого материала; количество мелющих тел, контактирующих в данный момент с измельчаемой частицей.

Известно, что время удара [1, 4] (t) и количество мелющих тел, контактирующих в данный момент с измельчаемой частицей, связано соотношением $N = Et/x$.

Поскольку размер частиц убывает, для сохранения числа контактов, размер мелющих тел должен убывать.

Число контактирующих с данной частицей мелющих тел зависит от их размера и способа укладки и находится в пределах 1 ... 6.

Тогда выбор частоты осуществляется по формуле:

$$w \geq \frac{E}{xN}, N = 1, \dots, 6,$$

Наконец, рассмотрим еще один способ выбора частоты колебаний вибрационной машины.

Возмущающая сила F , действующая на измельчаемую частицу, находящуюся на расстоянии R от вибровозбудителя:

$$F = \frac{Mw^2}{g} \exp(-cR), c = const,$$

а с другой стороны, она равна предельному циклическому напряжению (выносливому, упругому, пластическому, прочности), умноженному на площадь поверхности частицы S .

Выражение для вибрационной напряженности, уходящей на разрушение, может быть записано в виде:

$$s_b = \frac{Mw^2}{gS} \exp(-cR) \quad (3)$$

Если для измельчаемого материала построить кривую течения с напряжениями и вязкостями s_{br}, h_r (начальными) и s_{bm}, h_m (конечными), то

$$\frac{(Mw^2)_r}{(Mw^2)_m} = \frac{s_{br}}{s_m}$$

Согласно [1, 2], под влиянием вибрационной напряженности в частице возникнут деформации, скорости которых и, примем равными максимальной частоте колебаний вибробарабана

$$w \leq \frac{s_{bm}}{h_m},$$

Выбор амплитуды колебаний рабочего органа вибрационной мельницы. Амплитуду можно определить пределам изменения частоты и момента, задаваемых формулами (1), (2), (3). Кроме того амплитуду можно найти, используя теорию ударного импульса [3].

В простейшем случае:

$$A \geq \frac{2m_3 v_{\zeta \dot{a}} b}{m_4 w} \sqrt[6]{\left(\frac{S}{E}\right)^5}$$

где m_3 – масса мелющего тела; m_4 – массы соударяющихся с относительной скоростью – v частиц; – $v_{\zeta \dot{a}}$ скорость звука.

Приведенные выше формулы для расчета пределов изменения частоты и амплитуды не связаны с конкретным видом вибрационной машины.

При условии максимальной загрузки конструкции можно найти зависимость пределов изменения частоты с конструктивными параметрами конкретной вибрационной машины.

В частности, для ВМН – 20 – $180 \leq w \leq 3000 \text{ \dot{a} / \dot{\text{e}}\text{e}}$.

Таким образом, используя для расчетов предложенные формулы, следует всегда проверять их соответствие осуществления данного частотно–амплитудного режима конкретной вибрационной машине.

При использовании приведенных выше формул иногда получаются пределы изменения, которые невозможно осуществить в данной машине.

В этом случае процесс измельчения обеспечивается выбором набора мелющих тел.

С целью проверки полученных соотношений для расчета пределов изменения частот и амплитуд были проведены многочисленные опыты по измельчению металлических порошков

Приведем данные по измельчению нержавеющей стали типа X18H15 и дисульфида молибдена (M_0S_2).

Пределы изменения частот для обоих материалов, рассчитанные по формуле (2) $300 \leq w \leq 2000 \text{ \dot{a} / \dot{\text{e}}\text{e}}$. Уточненные данные с учетом свойств измельчаемого материала рассчитаны по формуле (3) M_0S_2 $1400 \leq w \leq 1600 \text{ \dot{a} / \dot{\text{e}}\text{e}}$; X18H15 $1500 \leq w \leq 2000 \text{ \dot{a} / \dot{\text{e}}\text{e}}$.

Результаты измельчения в функции от времени на различных частотах (сплошная линия соответствует частоте $w = 2000 \text{ } \dot{a} / \dot{e}i$, дискретная $w = 1500 \text{ } \dot{a} / \dot{e}i$) сравнивали по удельной поверхности (рис. 1).

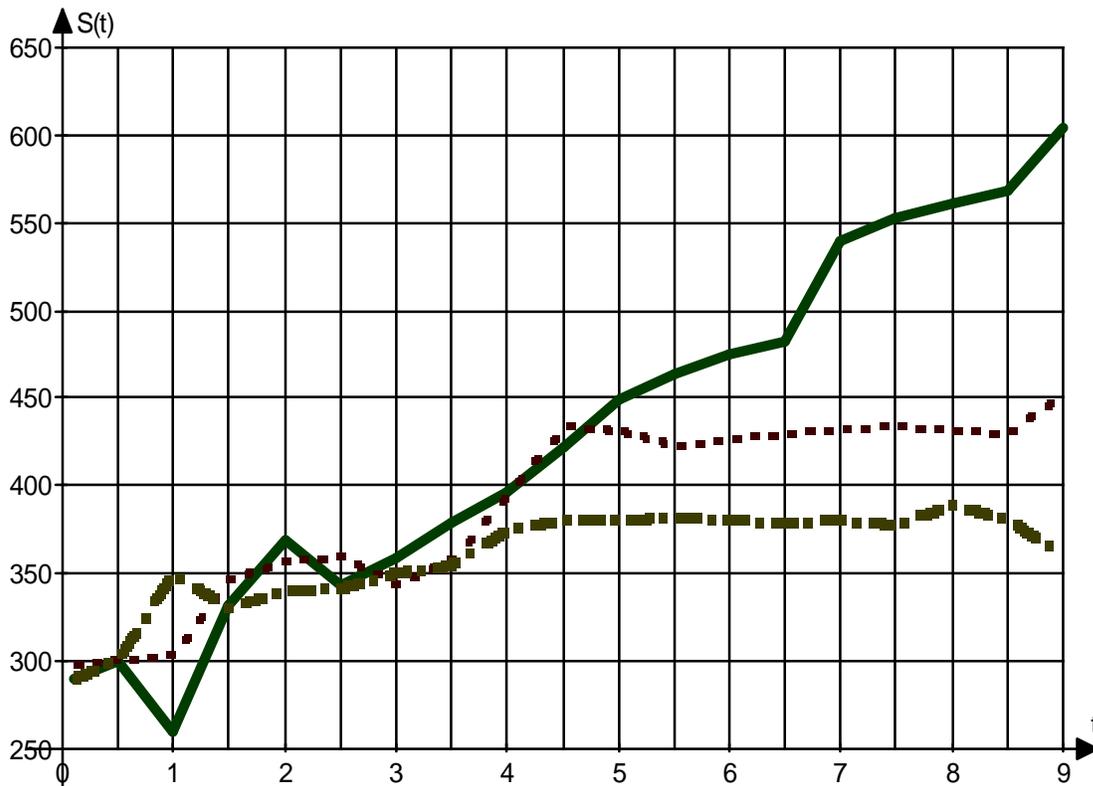


Рисунок – Помол X18H115, частота 1500 – 2000 – 3000 об/мин, амплитуда 1.5 мм.

Список литературы: 1. Овчинников П.Ф. Виброреология / П.Ф. Овчинников. – К.: Наук. думка, 1983. – С. 270. 2. Овчинников П.Ф. Уплотнение строительных смесей на переменных во времени параметрах вибрации и удара / П.Ф. Овчинников. – Кишинев: Штиинца. 1976. – С. 132. 3. Гольдсмит В. Удар / В. Гольдсмит. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1965. – С. 448. 4. Орлова Н.Д. Расчет зон изменения параметров вибрации для измельчения сплава кремния – алюминий – лантан в различных средах: отчет о НИР «Разработка технологии виброизмельчения металлических порошков для коррозионно-стойких и антифрикционных покрытий» / Одесская национальная морская академия; № ГР 01860062335. – Одесса: 1988. – С. 18 – 20.

Поступила в редколлегию 15.06.09

УДК 62.001.66

И.А. ИВАХНЕНКО, канд. техн. наук, Одесский национальный политехнический университет,

Т.Н. ИВАХНЕНКО, Одесская национальная морская академия

К ВОПРОСУ О НАКОПЛЕНИИ ГЛАГОЛЬНЫХ КОНКРЕТИЗАЦИЙ ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

У роботі розглядаються питання, що визначають можливість нагромадження дієслівних конкретизацій і використання їх для проектування технічних пристроїв. Робота є продовженням раніше опублікованої авторами роботи [1].

In job the questions are considered which define an opportunity of a heap of verbal concrete definitions and uses them for designing technical devices. The job is by continuation before the job, published by the authors.

Данная работа является продолжением ранее опубликованной работы [1], направленной на разработку правил записи, накопления и использования для проектирования технических устройств (ТУ) глагольных конкретизаций (ГК).

Переменные в составе словесного описания одного и того же понятия, действия или признака (ПДП) могут быть обусловленными, т. е., могут быть ограничены какими-нибудь условиями.

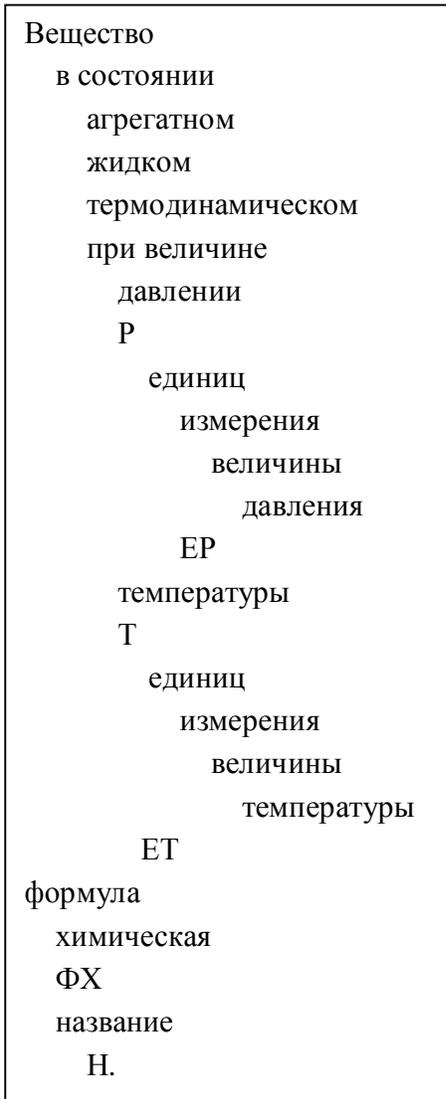
Например, переменные полного словесного описания в общем виде, заимствованного в [1]: Р, Т, ЕР, ЕТ, ФХ, и Н, (обозначения численных значений давления и температуры, единиц измерения давления и температуры, химической формулы и названия вещества, соответственно) ограничиваются следующими известными условиями (рис. 1).

Название (Н) и химическая формула (ФХ) одного и того же вещества – понятия зависимые. Эту зависимость можно изобразить выражением:

$$H = H(\Phi X);$$

т.е., H является функцией ΦX .

Далее, как известно, численные значения величин и единицы их измерения также понятия взаимозависимые.



Эту зависимость изобразим, аналогичным предыдущему:

$$P = P(EP);$$

$$T = T(ET).$$

Далее, температура (T) и давление (P) конкретного вещества в жидком состоянии взаимозависимы.

Эту зависимость можно представить следующим образом:

$$T \in (T_1; T_2);$$

где,

$$T_1 = T_1(P);$$

$$T_2 = T_2(P).$$

Т.е., к условиям, ограничивающим значения переменных описания ПДП относятся все известные условия для данного ПДП, определяющие допустимые значения переменных и (или) их соотношение.

Рис. 1. Переменные полного словесного описания в общем виде

Когда мы говорим о внутреннем согласовании переменных, мы понимаем выполнение всех известных условий – соответствующих данному описанию. Кроме указанного, внутреннее согласование включает выполнение понятного условия – условия внутренней однозначности: одни и те же обозначения переменных могут заменяться одинаковыми, в пределах данного описания, значениями.

Ниже рассмотрим вопрос о согласовании значений переменных описаний конкретизирующих действий, если последних – 2 или более.

Такое согласование будем называть горизонтальным согласованием (по способу приведения описаний действий в ГК). Оно осуществляется:

1) внутренним согласованием значений переменных в составе описаний действий;

2) единством:

а) терминологии в описаниях конкретизирующих действий, т. е., одни и те же ПДП должны одинаково обозначаться (описываться), как в составе КГК, так и в составе полной ГК;

б) значений одноименных переменных;

в) одноименных графических моделей ПДП;

д) одноименных обозначений в составе математических моделей ПДП.

Отметим, что одноименность ПДП, в общем случае, определяется не одним словом (обозначением), а соответствующей конкретизацией зависимыми словами [1] (КЗС). Например, в краткой ГК (КГК) (рис. 2), заимствованной в [1], горизонтальное согласование обеспечивается следующим образом.

Передавать теплоту с интенсивностью И от жидкости жидкости обечайкой цилиндрической		
Передавать теплоту от жидкости поверхности внутренней обечайки с интенсивностью И	Передавать теплоту жидкости от поверхности наружной обечайки с интенсивностью И	Передавать теплоту стенкой обечайки от поверхности внутренней поверхности наружной теплопроводностью с интенсивностью И

Рис. 2. Горизонтальное согласование заимствований

Единством значений одноименных переменных.

Последнее обеспечивается одинаковостью численных значений и единиц измерения обозначения переменной «И» в описаниях всех конкретизирующих действий.

Их одноименность обеспечивается одинаковостью главных слов «с интенсивностью» в контексте

передавать теплоту с интенсивностью И
--

Единством одноименных графических моделей.

Одноименность графических моделей обеспечивается одинаковостью, с учетом равнозначных сокращений, их обозначения (наименования): «обечайка цилиндрическая» в контексте:

передавать теплоту обечайкой цилиндрической
--

Единство графических моделей обеспечивается их графической равнозначностью, в том числе, одинаковостью переменных – как их обозначений, так и значений.

Вертикальное согласование переменных (согласование переменных в составе описаний верхней и нижней строчек таблицы ГК) осуществляется выбором такого варианта ГК, что результатом непрерывного выполнения конкретизирующих действий является непрерывное выполнение конкретизируемого действия при условии согласования переменных аналогично, описанному выше, их горизонтальному согласованию. Например, в КГК (рис. 2) указанное отношение действий, как известно, в первом приближении (в предположении, что теплота передается только в радиальном направлении) выполняется. Ниже рассмотрим вопрос о возможном варианте компактной записи известного множества словесных описаний ПДП. Здесь имеются в виду словесные описания в общем виде. Пусть задано словесное описание ПДП, которое можно представить в виде:



где А – главное слово, относительно слова Б (оно же – первое главное слово данного описания); Б – зависимое слово, относительно А, но главное, относительно В; В – зависимое слово, относительно Б, но главное, относительно Г; Г – зависимое слово, относительно слова В.

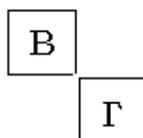
Допустим, для каждого слова в составе последнего множества СС (МСС), мы записали множество всех, используемых в технической науке, вариантов описаний ПДП, где оно является их главным словом.

Допустим, в составе вариантов есть следующие.

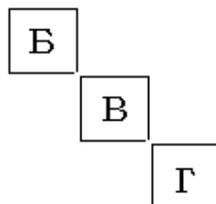
Для слова Г нет описаний. Например, его значением является единица измерения мощности, Вт. Для Г нет зависимых слов, иначе говоря, оно не может быть главным в каком-либо СС. Запишем его так, как оно обозначено:

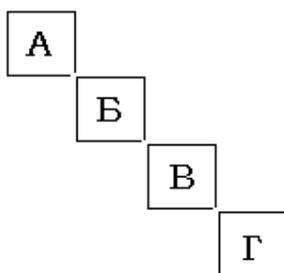


Для слова В в числе множества известных есть вариант описания::



Аналогично, для слов Б и А:





Допустим, что приведенные варианты описаний в их сборниках описаний обозначаются:

№п.п.	Обозначение вариантов описания ПДП с различными первыми главными словами.	
	Способ 1	Способ 2
	В	
m	В.m .	В Г .
	Б	
l	Б.l .	Б В.m .
	А	
k	А.k .	А Б.l .

(2)

где А, Б, В и Г – слова; k, l, m – порядковые №№ вариантов описаний в виде МСС с А, Б, В в качестве первых главных слов.

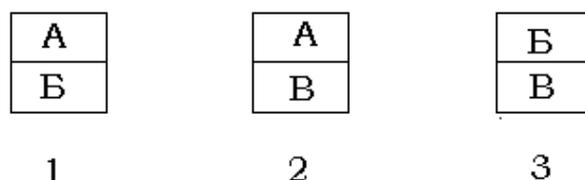
Отличие обозначений вариантов описаний первым и вторым способом состоит в следующем. В первом случае, записывается первое главное слово варианта описания и его № п.п. в сборнике вариантов описаний ПДП с данным главным словом. Во втором случае, в принятой форме записи СС, записывается данное слово в качестве первого главного, а на месте зависимого слова записывается обозначение первым способом соответствующего варианта описания с одноименным главным словом. Словесное описание (1) может быть восстановлено последовательной подстановкой обозначений:

$$\begin{array}{rcc}
 \text{А.k} \rightarrow \text{А} & \text{А} & \text{А} \\
 \text{Б.l} \rightarrow & \text{Б} & \text{Б}
 \end{array}$$

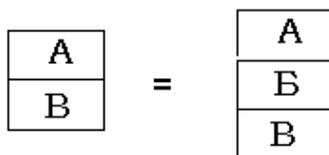
$$B.m \rightarrow \begin{matrix} B \\ \Gamma. \end{matrix}$$

Отметим, что описанию любого известного в природе ПДП может быть поставлено в соответствие его такое обозначение, которое позволяет восстанавливать его полный текст. В [2] указывается, что для проектирования обсуждаемым способом требуется использовать библиотеку конкретизаций.

В [1] мы пришли к тому, что такой библиотекой может быть множество известных полных комплектов КГК. Ясно, что собирать их нужно с помощью литературных данных. Здесь остановимся на одной особенности такого сбора. Допустим, мы собрали множество подмножеств полных комплектов КГК таких, что обозначения конкретизируемых действий в подмножествах совпадают друг с другом с точностью до постоянных частей полных описаний ДУ с обозначением значений переменных и равнозначных сокращений. Из их числа удаляются некоторые по следующему признаку. Если имеется три КГК вида:



тогда полный комплект с КГК вида 2 удаляется из подмножества, так как КГК в его составе не является последовательной. В ней пропущен шаг конкретизации:



Удалением комплекта мы сохраняем возможность последовательного проектирования, в том числе возможность использовать в проекте все известные технические решения (конкретизации).

К результатам данной работы относится следующее:

1) способ согласования переменных в составе полного комплекта ГК (внутреннего, горизонтального и вертикального);

2) способ компактной записи множества известных словесных описаний ПДП;

3) правило сокращения одноименных полных комплектов ГК при сборе их полного множества.

Список литературы: 1. *Ивахненко И.А.* О накоплении глагольных конкретизаций для проектирования технических устройств / *И.А. Ивахненко, Т.Н. Ивахненко* // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2008. – № 39. – С. 22 – 28. 2. *Ивахненко И.А.* Об алгоритме проектирования технических устройств / *И.А. Ивахненко, Т.Н. Ивахненко* // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2006. – № 30. – С. 33 – 42.

Поступила в редколлегию 26.05.09

УДК 621.762

О.А. КОРНИЕНКО, ИПМ НАНУ им. И.Н. Францевича, г. Киев

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ CeO_2 – Gd_2O_3 ПРИ 1500 °С

Впервые изучены фазовые равновесия в системе CeO_2 - Gd_2O_3 при температуре 1500 °С во всем интервале концентраций. Новых фаз в системе обнаружено не было. В системе существуют области твердых растворов на основе моноклинной (В), кубических (С и F) модификаций оксидов редкоземельных элементов.

First there have been studied phase equilibria in the system CeO_2 - Gd_2O_3 at 1500 °С in the full range of concentrations. No new phases were found. The fields of solid solutions based on monoclinic (В), cubic (С and F) modifications of rare-earth oxides were revealed in the system.

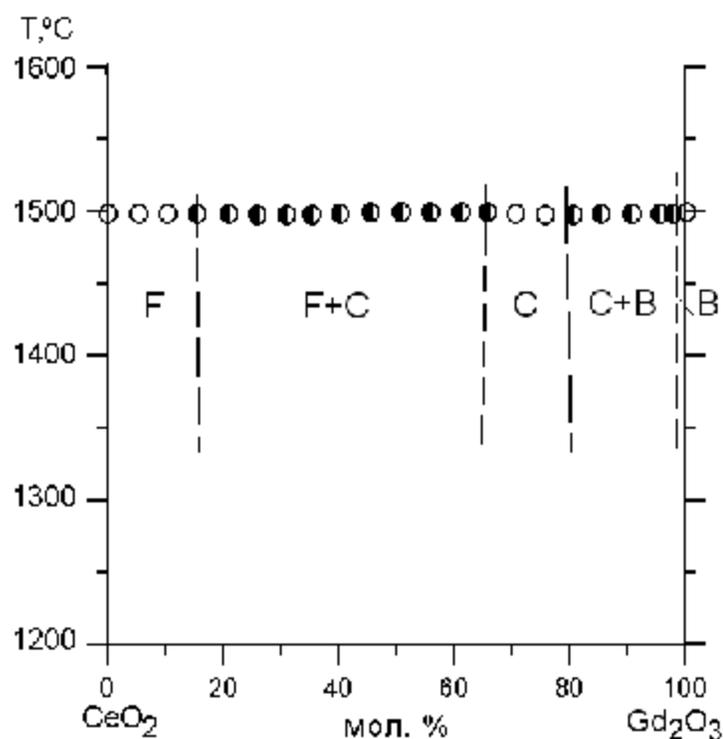
Системы с оксидами церия и лантаноидов являются перспективными в качестве альтернативных материалов для создания теплозащитных покрытий и топливных ячеек, работающих при умеренных температурах (600 – 800 °С), что дает возможность увеличить срок службы изделий и тем самым снизить расход дорогостоящего материала для их изготовления [1 – 15].

Некоторые оксиды редкоземельных элементов образуют широкие области твердых растворов с оксидом церия. Известны работы о фазовых взаимодействиях CeO_2 с оксидами РЗЭ в условиях продолжительных отжигов и в результате закалки. Однако сообщений о фазовых равновесиях в системах с оксидом церия при медленном охлаждении недостаточно. Установлено, что оксиды легких РЗЭ образуют с CeO_2 твердые растворы кубической симметрии, тогда как оксиды тяжелых РЗЭ полностью нерастворимы в решетке CeO_2 даже в случае близких значений их

ионных радиусов с ионным радиусом Ce^{4+} . Алевалентное замещение ионов церия на трехвалентный ион РЗЭ ведет к возникновению кислородных вакансий и к увеличению ионной проводимости [16 – 19].

Цель настоящей работы изучение взаимодействия и физико-химических свойств, образующихся фаз в двойной системе $\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ при температуре 1500 °С. В качестве исходных веществ использовали азотнокислую соль церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки Ч, азотную кислоту марки ЧДА и Gd_2O_3 с содержанием основного компонента не менее 99,99 %. Образцы готовили с концентрационным шагом 1 – 5 мол. % из растворов нитратов выпариванием с последующим разложением нитратов на оксиды путем прокаливании при 1200 °С в течение 2 ч. Порошки прессовали в таблетки диаметром 5 и высотой 4 мм под давлением 10 МПа. Образцы подвергали двухступенчатой термообработке: в печи с нагревателями Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С (836 ч) и в печи с нагревателями из дисилицида молибдена (MoSi_2) при 1500 °С (150 ч) на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 3,5 град/мин. Фазовый состав образцов исследовали методами рентгеновского и микроструктурного анализов.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли методом порошка на установке ДРОН-1,5 при комнатной температуре ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Скорость сканирования составляла 1 – 4 град/мин в диапазоне углов $2\theta = 15 - 80^\circ$. Периоды кристаллических решеток рассчитывали методом наименьших квадратов, используя программу LATTEC, с погрешностью не ниже 0,0004 нм для кубической фазы. Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализов выборочно.



Изучение твердофазного взаимодействия CeO_2 (тип флюорита, обозначен как F) и Gd_2O_3 (моноклинная модификация оксидов редкоземельных элементов, B) при температуре

Рисунок – Фазовые равновесия системе $\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ при 1500 °С

1500 °С показало, что в системе $\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ образуются три типа твердых растворов: кубической структуры на основе флю-орита F- CeO_2 и C- Gd_2O_3 , а также моноклинной модификации B- Gd_2O_3 , которые разделены двухфазными полями (F + C) и (C + B) (рисунок).

Границы областей го-могенности твердых растворов на основе F- CeO_2 , C- Gd_2O_3 и B- Gd_2O_3 определяются составами, которые содержат 0 – 15, 65 – 85 и 98 – 100 мол. % Gd_2O_3 при 1500 °С (таблица).

Таблица

Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз после обжига образцов системы $\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ при 1500 °С 150 ч (по данным РФА)

Химический состав, мол. %		Фазовый состав	Параметры элементарных ячеек фаз, нм ($a \pm 0,0002$)					
CeO ₂	Gd ₂ O ₃		<F>	<C>				
					<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
1	2	3	4	5	6	7		
0	100		-	-	1.4061	0.3566	0.8760	100.1
1	99	осн.	-	-	1.6026	0.3568	0.8825	96.0
2	98	осн. + <C>сл.	-	-	1.4380	0.3572	0.8783	86.9
3	97	 + <C>сл.↑	-	1.0807	1.4276	0.3472	1.0628	87.7
4	96	 + <C>↑	-	1.0804	1.4211	0.3472	1.0755	91.3
5	95	↓ + <C>↑	-	-	1.4212	0.3466	1.0742	87.2.
10	90	↓ + <C>↑	-	1.0804	1.3905	0.3392	0.9566	83.8
15	85	↓ + <C>осн.	-	1.0783	-	-	-	-
20	80	<C>осн.	-	1.0813	-	-	-	-
25	75	<C>	-	1.0785	-	-	-	-
30	70	<C>	-	1.0805	-	-	-	-
35	65	<C> + <F>	0.5403	1.0804	-	-	-	-
40	60	<C> + <F>	0.5402	1.0804	-	-	-	-
45	55	<C> + <F>	0.5406	1.0811	-	-	-	-
50	50	<C> + <F>	0.5403	1.0805	-	-	-	-
55	45	<C> + <F>	0.5409	1.0812	-	-	-	-
60	40	<C>↓ + <F>	0.5420	1.0831	-	-	-	-
65	35	<C>↓ + <F>осн.	0.5416	-	-	-	-	-
70	30	<C>сл.↓ + <F>осн.	0.5420	-	-	-	-	-
75	25	<F>осн. + <C>сл.↓↓	0.5414	-	-	-	-	-
80	20	<F>осн. + <C>сл.↓↓	0.5420	-	-	-	-	-
85	15	<F> + <C>сл. незн.	0.5420	-	-	-	-	-
90	10	<F>	0.5423	-	-	-	-	-
95	5	<F>	0.5410	-	-	-	-	-

100	0	<F>	0.5409	-	-	-	-	-
-----	---	-----	--------	---	---	---	---	---

Из выше указанных данных вытекает, что растворимость Gd_2O_3 в F-модификации CeO_2 составляет 15 мол. % при 1500 °С.

Параметр элементарной ячейки увеличивается от $a = 0.5409$ нм для чистого CeO_2 до $a = 0.5420$ нм для образца, который содержит 15 мол. % Gd_2O_3 .

Растворимость CeO_2 в моноклинной В-модификации оксида гадолиния составляет 2 мол. % CeO_2 (1500 °С).

Параметры элементарной ячейки В-фазы меняются от $a = 1.4061$, $b = 0.3566$, $c = 0.8760$ нм, $\gamma = 100.1$ для чистого Gd_2O_3 до $a = 1.4380$, $b = 0.3572$, $c = 0.8783$ нм, $\gamma = 86.9$ для граничного состава твердого раствора.

С увеличением содержания оксида церия на дифрактограммах наблюдалось наличие пиков характерных для С-модификации Gd_2O_3 .

Параметры элементарной ячейки С-фазы уменьшаются от $a = 1.0783$ нм для образца состава 15 мол. % CeO_2 – 85 мол. % Gd_2O_3 до $a = 1.0804$ нм для твердого раствора, содержащего 35 мол. % CeO_2 - 65 мол. % Gd_2O_3 .

Обозначения фаз: <В> – твердые растворы на основе моноклинной модификации Gd_2O_3 ; <С> – твердые растворы на основе кубической модификации оксидов редкоземельных элементов Gd_2O_3 ; <F> – твердые растворы на основе кубической модификации со структурой типа флюорита CeO_2 .

Другие условные обозначения: осн. – фаза, которая составляет основу, сл. – следы фазы, \uparrow – количество фазы увеличивается, \downarrow – количество фазы уменьшается.

Выводы:

Изучены фазовые равновесия в системе $CeO_2 - Gd_2O_3$ во всем концентрационном интервале при 1500 °С.

Для исследованной системы характерно образование ограниченных твердых растворов на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов.

Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных составов и разработки твердого электролита в кислородных газовых датчиках и топливных ячейках, функционирующих при умеренных температурах.

Список литературы: 1. Hiroshi YAMAMURA. Crystal Phase and Electrical Conductivity in the Pyrochlore-Type Composition Systems, $Ln_2Ce_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y$ and Yb) / [Hiroshi YAMAMURA, Hanako NISHINO, Katsuyoshi KAKINUMA, Katsuhiko NOMURA] // Journal of the Ce-

ramic Society of Japan. – 2003. – № 111 [12]. – P. 902 – 906. **2.** *Hiroshi YAMAMURA*. Ac Conductivity for $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ with Pyrochlore-Type Composition / [*Hiroshi YAMAMURA, Hanako NISHINO, Katsuyoshi KAKINUMA, Katsuhiko NOMURA*] // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2003. – № 111 [12]. – P. 902 – 906. **3.** *Soichiro Sameshima*. Thermal Expansion of Rare-Earth-Doped Ceria Ceramics / *Soichiro Sameshima, Manabu Kawaminami, Yoshihiro Hirata* // Journal of the Ceramic Society of Japan – 2002. – 110 [7]. – P. 597 – 600. **4.** *Francisco Wendell Bezerra Lopes*. Determination of $\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ pyrochlore phases from monazite-allanite ores / [*Francisco Wendell Bezerra Lopes, Carlson Pereira de Souza, Antonio Marcilio Viera de Moraes and oth.*] // Hydrometallurgy. – 2009. – № 97. – P. 167 – 172. **5.** *Riess I.* Characterization of solid oxide fuel cells based on solid electrolytes or mixed ionic electronic conductors / *I. Riess, M. Gödickemeier, L. J. Gauckler* // Solid State Ionics. – September 1996. – V. 90, Iss. 1 – 4. – P. 91 – 10. **6.** *Mogens Mogensen*. *Tompsett* Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria / *Mogens Mogensen, Nigel M. Sammes, A. Geoff* // Solid State Ionics. – April 2000. – V. 129, Iss. 1 – 4. – P. 63 – 94. **7.** *Ranløv J.* Comment on “The characterization of doped CeO_2 electrodes in solid oxide fuel cells” by B.G. Pound / *J. Ranløv, F.W. Poulsen, M. Mogensen* // Solid State Ionics. – June 1993. – V. 61, Iss. 4. – P. 277 – 279. **8.** *Van herle J.* Low temperature fabrication of (Y, Gd, Sm)-doped ceria electrolyte / [*J. Van herle, T. Horita, T. Kawada and oth.*] // Solid State Ionics. – July 1996. – V. 86 – 88, Part 2. – P. 1255 – 1258. **9.** *Yashiro K.* Mass transport properties of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ at the surface and in the bulk / [*K. Yashiro, S. Onuma, A. Kaimai and oth.*] // Solid State Ionics. – December 2002. – V. 152 – 153. – P. 469 – 47. **10.** *Xinge Zhang, Mark Robertson, Cyrille Decès-Petit*. Solid oxide fuel cells with bi-layered electrolyte structure / [*Xinge Zhang, Mark Robertson, Cyrille Decès-Petit and oth.*] // Journal of Power Sources. – 2008. – № 175. – P. 800 – 805. **11.** *Dudek Magdalena*. Ceramic oxide electrolytes based on CeO_2 -Preparation, properties and possibility of application to electrochemical devices / *Magdalena Dudek* // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – № 28. P. 965 – 970. **12.** *Steele B.C.H.* Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C / *B.C.H. Steele* // Solid State Ionics. – 1992. – № 52. – P. 173 – 182. **13.** *Godikemeiker M.* Electrochemical characteristics of cathodes in solid oxide fuel cells based on ceria electrolytes / *M. Godikemeiker, K. Sasaki, L.J. Gauckler* // Journal Electrochem. Soc. – 1997. № 144. P. 1635 – 1646. **14.** *Jadhav L.D.* Synthesis of nanocrystalline Gd doped ceria by combustion technique / [*L.D. Jadhav, M.G. Chourashiya, R.M. Subhedra and oth.*] // Journal of Alloy and Compounds. – 2009. – № 490. – P. 3893 – 386. **15.** *Yi Liu* Dielectric and electrical properties of gadolinia doped ceria / *Yi Liu* // Journal of Alloy and Compounds. – 2008. – № 479. – P. 769 – 771. **16.** *Stelzer N.* Phase Diagram of Nonstoichiometric 10 mol. % Gd_2O_3 -Doped Cerium Oxide Determined from Specific Heat Measurements / *N. Stelzer, J. Nölting, I. Riess* // Journal of Solid State Chemistry. – July 1995. – V. 117, Iss. 2. – P. 392 – 397. **17.** *Grover V.* Phase relations, lattice thermal expansion in CeO_2 – Gd_2O_3 system, and stabilization of cubic gadolinia / *V. Grover, A.K. Tyagi* // Materials Research Bulletin. – 2004. – Vol. 39. – P. 859 – 866. **18.** *Mandal Balaji P.* Phase relations, lattice thermal expansion in $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ and $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ systems and stabilization of cubic RE_2O_3 (RE: Eu, Sm) / *Balaji P. Mandal, V. Grover, A.K. Tyagi* // Materials Science and Engineering. – 2006. – A 430. – P. 120 – 124. **19.** *Tianshu Zhang*. Ionic conductivity in the CeO_2 – Gd_2O_3 system ($0.05 \leq \text{Gd/Ce} \leq 0.4$) prepared by oxalate coprecipitation / [*Zhang Tianshu, Peter Hing, Haitao Huang, J. Kilner*] // Solid State Ionics. – 2002. – Vol. 148. – P. 567 – 573.

Поступила в редколлегию 27.05.09.

УДК 621.926

А.В. АНЦИФЕРОВ, канд. техн. наук, **И.В. КОМАРОВА**,
Национальный горный университет, г. Днепропетровск

НЕУПРУГОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ВИБРОУДАРНОЙ СИСТЕМЫ

Досліджується динамічна модель вертикального вібраційного млина як одномасна несиметрична віброударна система камера - маса. Удар маси з дном абсолютно непружний, удар об кришку пружний. З урахуванням прийнятих допущень складені рівняння руху й побудовані траєкторії руху елементів системи. Визначено області припустимих значень параметрів системи. Побудовано криві швидкостей ударної взаємодії й визначені їхні максимальні значення.

The dynamic model of vertical vibration mill is probed as onemass asymmetrical vibroimpact system chamber – mass. Blow about a bottom absolutely not resilient, a blow at a lid is resilient. Taking into account the accepted assumptions even of motion is made and the trajectories of motion of elements of the system are built. The area of acceptability parameters of the system are certain. The curves of speeds of shock co-operation are built and their maximal values are certain.

В различных областях производства, использующих тонкоизмельченные порошки, нашли широкое применение вибрационные мельницы. В зависимости от конструктивного расположения цилиндрической помольной камеры они подразделяются на горизонтальные и вертикальные. Особенностью вертикальных вибрационных мельниц является возможность реализации в них виброударного режима работы [1]. Показано, что благодаря такому виду нагружения эти мельницы обладают большими потенциальными возможностями для использования их в качестве механохимических реакторов [2, 3]. Динамический расчет вертикальных вибрационных мельниц рассматривается в работе [4]. Мелющие тела заполняют помольную камеру до определенного уровня и их рассматривают как единичную массу с кусочно-линейными упругими и диссипативными связями. Но возможен и другой подход с позиций теории виброударных систем [5].

Целью данной работы является расчет технологических параметров вертикальной вибрационной мельницы как одномассной виброударной системы с неупругим взаимодействием ее элементов.

Допущения и расчетная схема. Рассмотрим единичный период взаимодействия помольной камеры и массы как единичной массы (рис. 1). Будем далее оперировать терминами камера – масса. Внутри помольной камеры находится также измельчаемый порошок, который занимает определенный слой у ее дна. Он оказывает влияние на ударное взаимодействие массы и камеры. Поэтому считаем взаимодействие массы с дном камеры абсолютно неупругим.

Закон движения камеры задан. Взаимодействие с массой на него не влияет. Масса ударяется о дно камеры со скоростью u , приобретает ее скорость и на участке 0-1 происходит их совместное движение. В точке 1 скорость массы v_1 становится больше скорости камеры, происходит ее отрыв и далее раздельное движение элементов системы – участок 1-2. Удар о крышку считаем упругим с коэффициентом восстановления R . Временем удара пренебрегаем. Скорость удара массы о крышку камеры – u_2 , скорость отскока – v_2 . После этого масса движется к дну камеры – участок 2-3.

Движение массы вне контакта с камерой происходит в поле силы тяжести. Сила трения отсутствует.

В статическом положении зазор между массой и крышкой камеры $2S$. Колебания камеры происходят с амплитудой a и частотой ω .

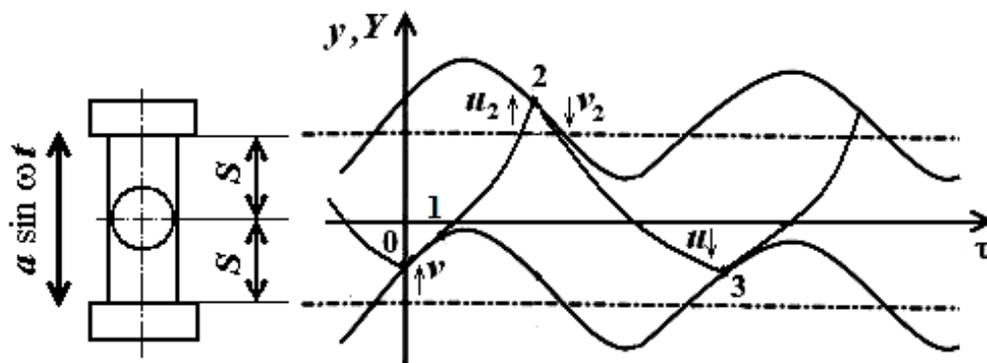


Рис. 1. Расчетная схема

Математическая модель. При составлении уравнений движения массы и камеры их координаты соответственно Y и y отсчитываем от среднего по-

ложения камеры. Время отсчитываем от момента соударения массы с днищем. Уравнения движения записываем в безразмерном виде, для чего приняты следующие обозначения:

$$y = \frac{w^2}{g} y^*, Y = \frac{w^2}{g} Y^*, \Gamma = \frac{aw^2}{g} y^*, t = wt, S = \frac{w^2}{g} S.$$

Звездочки при некоторых величинах показывают то, что они размерные. Γ называется безразмерной интенсивностью возбуждения.

В безразмерной форме закон движения камеры имеет вид:

$$Y = \Gamma \sin(t + j), \quad (1)$$

где φ – фазовый угол соударения массы с днищем камеры.

Закон движения массы на участке свободного полета:

$$y = -\frac{1}{2} t^2 + C_{1\pm} t + C_{2\pm}. \quad (2)$$

Знаки плюс в индексах постоянных соответствуют интервалу движения массы с положительной скоростью (вверх), знаки минус – интервалу движения массы вниз.

Запишем граничные условия (координаты и скорости) для участков совместного и раздельного движений камеры и массы.

В точке соударения:

$$y = -S + \Gamma \sin j, \quad \dot{y} = \dot{y} = \Gamma \cos j \quad \text{при } \tau = 0. \quad (3)$$

Отрыв массы от камеры произойдет в точке 1 при ускорении камеры g . В безразмерном виде из (1) это условие запишется как:

$$\dot{y} = -\Gamma \sin(t_1 + j) = -1.$$

Отсюда,

$$t_1 = \arcsin \frac{1}{\Gamma} - j. \quad (4)$$

Рассмотрим интервал 1 – 2 движения массы от днища до соударения с крышкой камеры. В момент отрыва массы от камеры с учетом (1) и (4):

$$y = 1 - s, \dot{y} = \dot{y} = v = \Gamma \cos(t_1 + j) \quad \text{їдє} \quad t = t_1. \quad (5)$$

При ударе о крышку в точке 2:

$$\begin{aligned} y &= s + \Gamma \sin(t_2 + j), \\ \dot{y} &= \Gamma \cos(t_2 + j), \quad \dot{x}_+ = u_2, \quad \dot{x}_- = v_2, \quad \text{їдє} \quad t = t_2. \end{aligned} \quad (6)$$

Значения u_2 и v_2 в момент соударения с крышкой связаны со скоростью движения камеры и коэффициентом восстановления R уравнением удара:

$$v_2 - \Gamma \cos(t_2 + j) = -R [u_2 - \Gamma \cos(t_2 + j)]. \quad (7)$$

В момент соударения с днищем в точке 3:

$$y = -s + \Gamma \sin j, \quad \dot{y} = \Gamma \cos j, \quad \dot{x} = u \quad \text{їдє} \quad t = 2p. \quad (8)$$

Составим уравнения для определения координат массы и крышки камеры в момент их встречи, т. е. при $t = t_2$. Координата массы определяется из уравнения:

$$y = -\frac{1}{2} t_2^2 + C_{1\pm} t_2. \quad (9)$$

Координата камеры определяется из уравнения:

$$Y = \Gamma \sin(t_2 + j) + 2s - 1. \quad (10)$$

Приравниваем (9) и (10) получаем выражение для определения t_2 :

$$-\frac{1}{2} t_2^2 + C_{1\pm} t_2 = \Gamma \sin(t_2 + j) + 2s - 1, \quad (11)$$

где $C_{1+} = t_1 + \Gamma \cos(t_1 + j)$ – из (2) и второго условия (5);

$C_{2+} = \frac{1}{2} t_1^2 - [t_1 + \Gamma \cos(t_1 + j)] t_1 + 1 - s$ – из (2) и первого условия (5).

Скорость массы u_2 при ударе о крышку:

$$u_2 = -t_2 + C_{1+}. \quad (12)$$

Тогда из уравнения (7) скорость массы после удара:

$$v_2 = -R [u_2 - \Gamma \cos(t_2 + j)] + \Gamma \cos(t_2 + j) \quad (13)$$

Из (2) и последнего условия (6):

$$C_{1-} = t_2 + v_2. \quad (14)$$

Соответственно из (2) при $t = t_2$:

$$C_{2-} = C_{1+}t_2 + C_2 - C_{1-}t_2. \quad (15)$$

Выражение для скорости массы при ударе по днищу:

$$u = -\frac{1}{2}(2p - t_2)^2 + C_{1-}(2p - t_2) + C_{2-}. \quad (16)$$

Пример расчета. Рассмотрим один период движения камеры и массы по следующим параметрах: $\Gamma = 4$, $\sigma = 3$, $R = 0,4$. Траектории движения элементов системы, рассчитанные по полученным уравнениям, показаны на рис. 2.

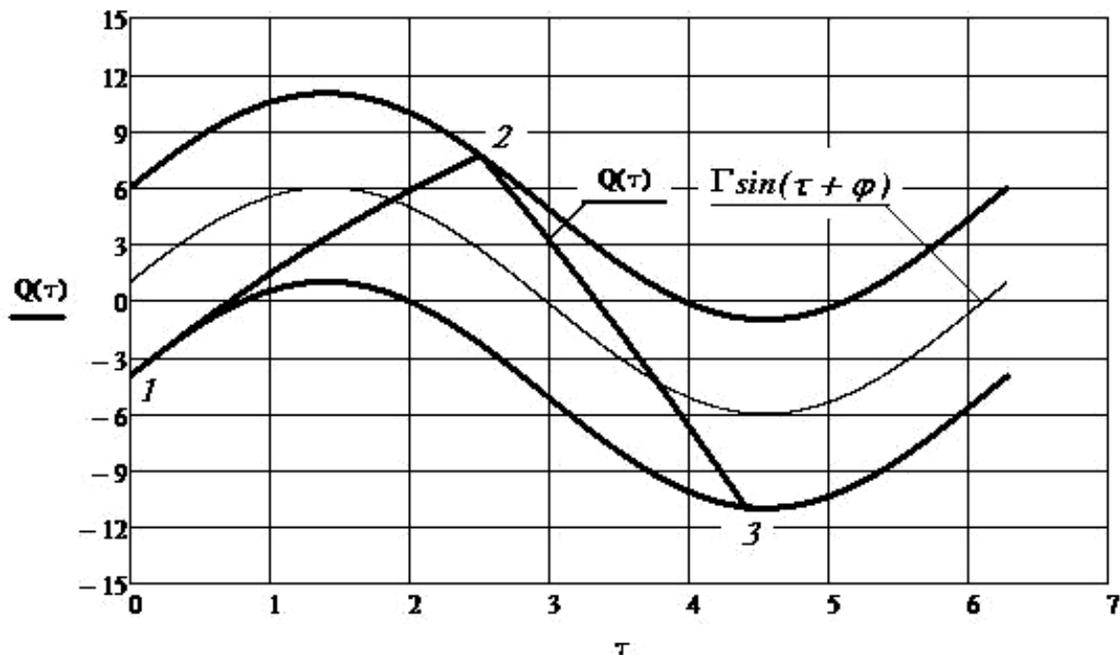


Рис. 2. Траектории движения камеры и массы – $Q(\tau)$

На рис. 3 представлена область допустимых значений σ и Γ при которых реализуется виброударный процесс взаимодействия камеры и массы.

Начальные значения σ и Γ равны 0,1 и 1,4 соответственно.

Нижние и верхние пределы допустимой области ограничены прямыми.

Рис. 3, а – значения σ и Γ используемые, в практике конструирования вертикальных вибрационных мельниц, рис. 3, б – расширенная область изменения параметров σ и Γ .

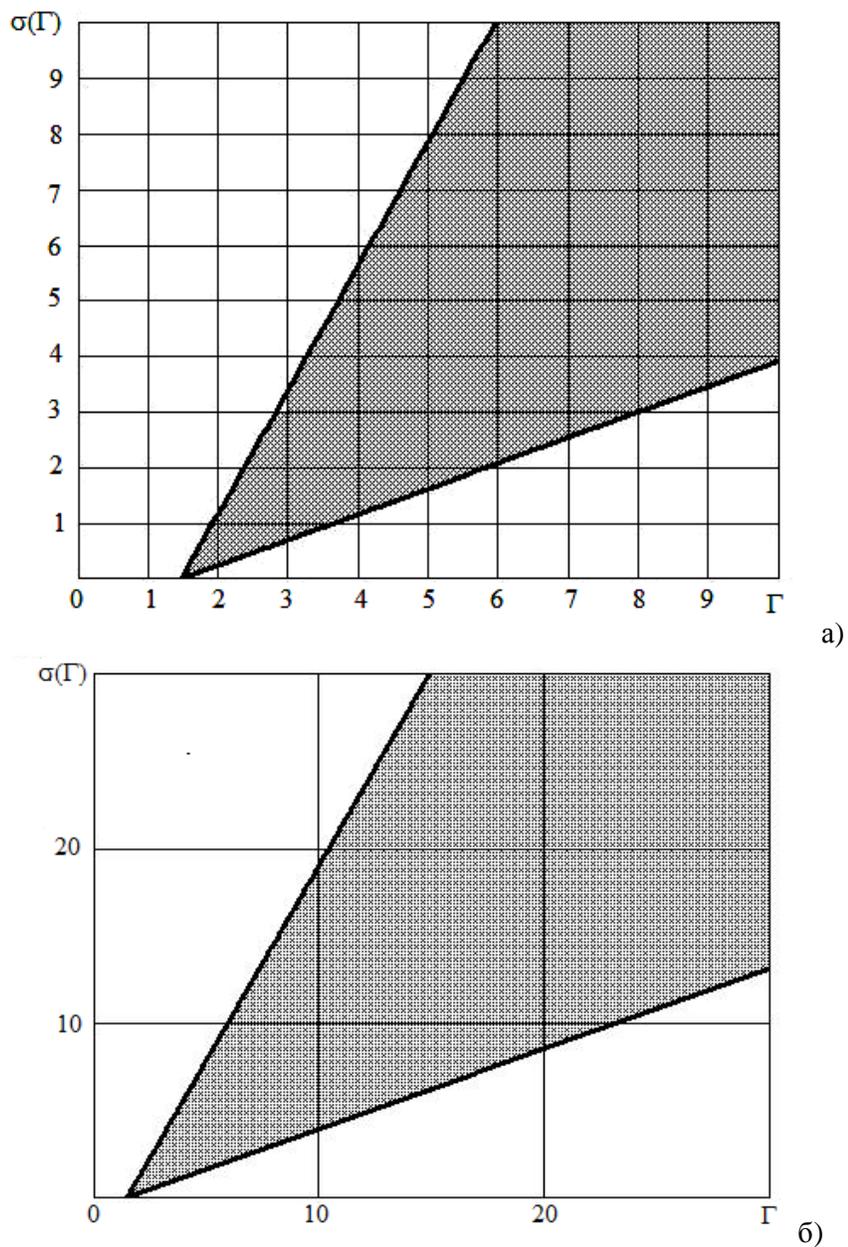


Рис. 3. Зависимость сигма и гамма

Так как слой порошка расположен у днища камеры, то в этой зоне и происходит процесс измельчения. Поэтому был произведен математический расчет скорости взаимодействия массы с дном камеры по формуле (16).

Полученные кривые скоростей приведены на рис. 4. Максимальные значения скорости удара описываются уравнением $U_{max} = 0,739G + 0,411$, которое изменяется по линейному закону.

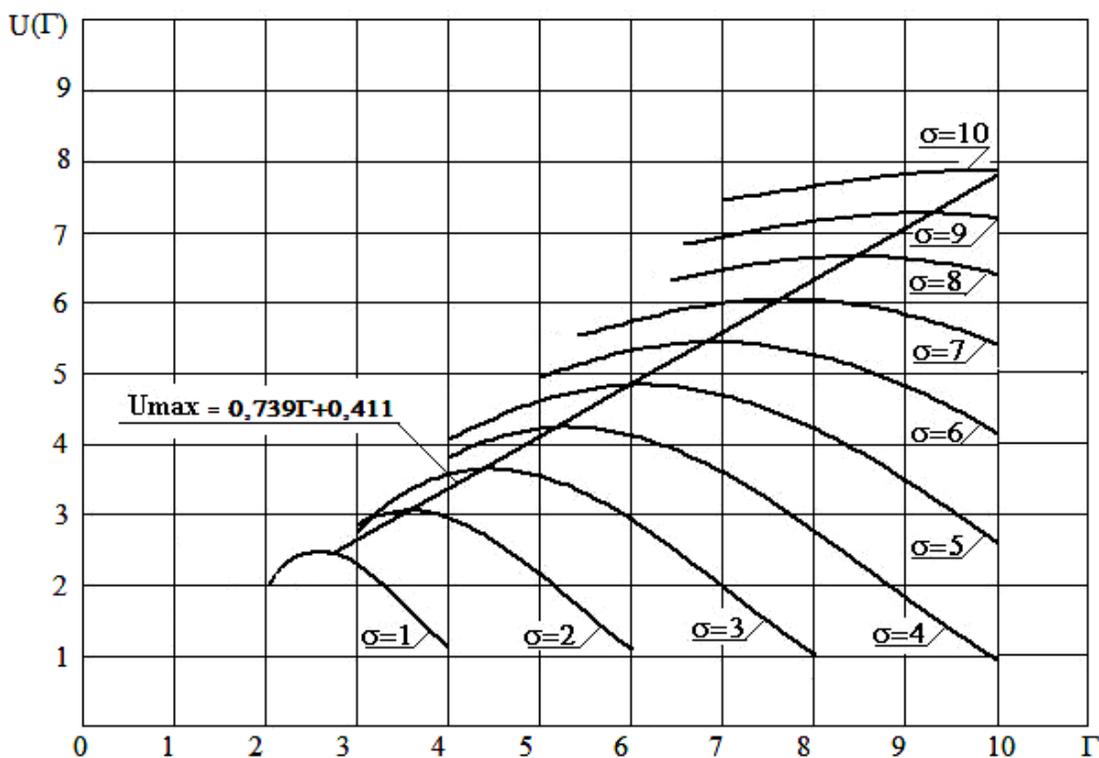


Рис. 4. Кривые скорости удара

Выводы.

Для рассматриваемой нами несимметричной одномассной виброударной системы:

область допустимых значений σ и Γ ограничена двумя прямыми с начальной точкой $\sigma = 0,1$ и $\Gamma = 1,4$.

для каждого значения σ существует кривая изменения скорости удара u , имеющая максимум.

зависимость максимальных значений скорости удара массы о днище камеры имеет линейный характер.

Предложен наиболее простой способ учета наличия порошка на дне камеры, который требует дальнейшего уточнения и развития.

Список литературы: 1. Анциферов А.В. Экспериментальное исследование поведения многомассной системы внутри камеры с вертикальным направлением вибрации / А.В. Анциферов // Вісник НТУ «ХП». – 2006. – № 30. – С. 42 – 49. 2. Анциферов А.В. Исследование возможности активации гидроокиси алюминия в вертикальной вибрационной мельнице / А.В. Анциферов, Э.Г. Илько, Е.Ю. Светкина // Материалы научной школы стран СНГ «Виброротехнология-95» по измельчению и активации. – Одесса: НПО «ВОТУМ», 1995. – Ч. I. – С. 71 – 73. 3. Анциферов А.В. Фазовые переходы в зоне нагружения при виброударных воздействиях / А.В. Анциферов, Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук // Физика и техника высокоэнергетической обработки материалов. – Днепропет-

ровск: АРТ-ПРЕСС, 2007. – С. 52 – 61. 4. Франчук В.П. Конструкция и динамический расчет вибрационных мельниц / В.П. Франчук // Техника и технология обогащения руд. – М.: Недра, 1995. – С. 143 – 160.

Поступила в редколлегию 19.05.09

УДК 666.965(063):519.2

Е.С. ШИНКЕВИЧ, докт. техн. наук, ***Е.С. ЛУЦКИН***, канд. техн. наук,
Г.Г. БОНДАРЕНКО, Ю.В. ДОЦЕНКО, ОГАСА

ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ СИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИТОВ

Традиційно термічна активація компонентів силікатобетонної суміші здійснюється в автоклавах, де в умовах підвищеної температури і тиску відбувається гідротермальний синтез гідросилікатів кальцію. На основі експериментально-теоретичних досліджень обґрунтована можливість отримання силікатних матеріалів неавтоклавного тверднення методом литт'євого формування силікатобетонних механохімічно активованих сумішей.

Traditionally thermal activation of components lime-silica mixes is carried out in autoclaves where in conditions of the raised temperature and pression there is a hydrothermal synthesis of hydrosilicates of calcium. On the basis of the opportunity of reception of silicate materials non-autoclave hardening by a method molding formations lime-silica mechano-chemistry activated mixes is experimentally-theoretical studies proved.

Введение. Многочисленные исследования последних десятилетий посвящены механическим методам ускорения химических реакций, особенно между твёрдыми неорганическими веществами, происходящими при формировании структуры и свойств строительных композитов. Явления механохимии синтезируют в себе положительные эффекты механической и химической группы технологических факторов.

Механохимическая активация является перспективным направлением для получения силикатных композитов неавтоклавного твердения [1].

Традиционно термическая активация компонентов силикатобетонной смеси осуществляется в автоклавах, где в условиях повышенной температуры и давления происходит гидротермальний синтез гидросилікатов кальція.

Специальные способы помола и обработки сырьевых компонентов для силикатных материалов автоклавного твердения: дезинтеграция, помол наполнителей, вибро- и струйный помол сопровождаются механохимической активацией и происходят за счет особых свойств вновь образовавшихся поверхностей.

Механохимические явления проявляются также при внешних воздействиях большой интенсивности на вязкотекучие дисперсные системы, содержащие в своем составе кристаллический кварц [2].

Целью настоящего исследования является использование механохимических процессов и сопровождающих их эффектов для получения силикатных строительных композитов по литьевой энергосберегающей технологии.

Внедрение литьевой технологии до последнего времени сдерживалось повышенной водопотребностью силикатобетонной смеси, особенно в случае использования в качестве компонента сырьевой смеси аморфных химически активных форм кремнезема. Такие кремнеземсодержащие горные породы (трепел, опока, диатомит) и техногенные отходы (шлаки, золы) повышают и без того высокую водопотребность смеси более, чем в 1.5 раза, что отрицательно сказывается на морозостойкости и долговечности изделий.

Эффекты, сопутствующие механохимической активации в жидкой дисперсионной среде. Механохимические процессы (ускорение химических реакций, увеличение скорости растворения, изменение структуры и физико-химических свойств веществ, понижение температуры, необходимой для реагирования и спекания и т. д.) происходят в момент механической обработки или являются её следствием.

Сопутствующим эффектом механохимической активации в жидких средах является снижение вязкости [3]. Вязкость известково-кремнеземистого вяжущего при механохимической активации может быть снижена в 10 раз – с 2000 до 200 Па·с (на вискозиметре с коаксиальными цилиндрами в диапазоне градиентов скорости деформаций $1 < \dot{\gamma} < 134 \text{ с}^{-1}$) без изменения его водопотребности (рис. 1). Введение мелкозернистого заполнителя повышает эффективную вязкость с 2000 до 6000 Па·с.

Однако, в процессе механохимической активации эффективная вязкость смеси с мелкозернистым заполнителем снижается до 1800 Па·с, т.е. снижается более чем в 3 раза и достигает вязкости необработанной суспензии вяжущего.

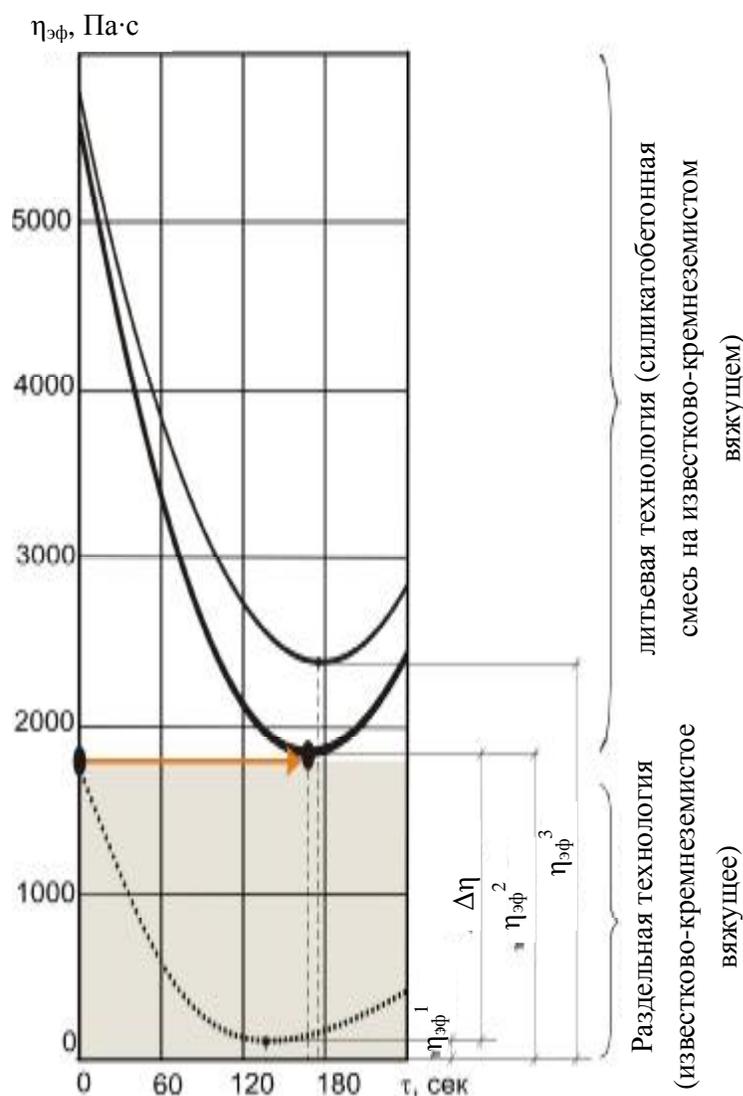


Рис. 1. Изменение эффективной вязкости при механохимической активации

Этот эффект снижения вязкости использован для проведения активации вяжущего совместно с мелкозернистым заполнителем ($\eta_{\text{эф}}^2 - \eta_{\text{эф}}^1$) и компенсации повышения вязкости смеси за счет введения минеральной добавки аморфной структуры ($\eta_{\text{эф}}^3 - \eta_{\text{эф}}^1$). Введение минеральной добавки приводит к повышению эффективной вязкости смеси не более чем на 10 % (рис. 1).

Мелкозернистый заполнитель, подвергаясь механохимической активации выступает в роли активного компонента сырьевой смеси.

Аморфизированная поверхность мелкозернистого заполнителя – это активная подложка, на которой формируются гидросиликаты. Глубина фронта реакции на поверхности активированного зерна кварца может соответствовать десяткам мономолекулярных слоев воды в отличие от идеаль-

ного кристалла кварца, глубина фронта реакции которого соответствует монослою воды. С увеличением размера зерна кварца степень аморфизации его поверхности возрастает. Повышение активности поверхности заполнителя – это один из способов, который обеспечивает повышение прочности, морозостойкости и деформативности и, как результат, долговечности бетона [1].

Оценка эффектов механохимической активации по экспериментально-статистическим моделям. Относительная оценка вклада механохимической активации в формирование структуры и свойств силикатных композитов неавтоклавного твердения проведена на модельных дисперсных системах с использованием аппарата математической теории планирования экспериментов [4]. Для количественной оценки влияния различных видов активации проведена серия натуральных экспериментов.

Проведение четырех экспериментов по одному и тому же плану, в которых варьировались одни и те же факторы на одинаковых уровнях, позволило, в результате проведенных дополнительных вычислительных экспериментов, численно оценить различные виды активации по обобщающим поля свойств показателям δA^i . Четыре натуральных эксперимента (для каждого типа дисперсных систем) проводились по одному и тому же 24-точечному плану вида "треугольники на кубе" типа MTQ [4]. В каждом плане варьируется одновременно три зависимых (смесевых) и три независимых фактора состава. В качестве трех смесевых факторов фиксировалась удельная поверхность кремнеземистого компонента на одинаковых уровнях. В качестве трех независимых факторов изменялось содержание добавок: NaOH – (0 ÷ 1) %, гипса – (0 ÷ 5) % и жидкого стекла – (0 ÷ 1) %.

В исследовании проанализировано четыре вида дисперсных систем:

– неактивированные и механоактивированные системы, в которых в качестве кремнеземистого компонента использован молотый кристаллический кварцевый песок с различной величиной удельной поверхностью;

– неактивированные и механоактивированные системы, в которых в качестве кремнеземистого компонента использован аморфный кремнезем в виде трепела. Последний размалывался до тех же значений величины удельной поверхности, что и кварцевый песок.

В результате реализации эксперимента получены четыре экспериментально-статистические модели, которые описывают влияние исследуемых факторов на активность дисперсных систем.

Химическая активность A дисперсных систем характеризовалась количеством химически связанного из раствора гидроксида кальция, мг/г: $A_{\text{тр}}^{\text{на}}$ и $A_{\text{тр}}^{\text{а}}$ – неактивированные и активированные системы (соответственно), содержащие аморфный кремнезем; $A_{\text{кв}}^{\text{на}}$ и $A_{\text{кв}}^{\text{а}}$ – неактивированные и механоактивированные системы (соответственно), содержащие кристаллический кварц.

Влияние химической активации за счет использования аморфных форм кремнезема взамен кристаллического кварца в вяжущем оценено с использованием обобщающего показателя в виде отношения $\delta A^x = A_{\text{тр}}^{\text{а}}/A_{\text{кв}}^{\text{а}}$. Активность активированных дисперсных систем за счет введения аморфного кремнезема взамен молотого кварцевого песка увеличивается в $\delta A^x = 2.13 \div 2.93$ раза (рис. 2).

Влияние механохимической активации оценено отдельно для трепела и кристаллического кварца по обобщающим показателям вида $\delta A^{\text{мх}} = A_{\text{тр}}^{\text{а}}/A_{\text{тр}}^{\text{на}}$ и $\delta A^{\text{мх}} = A_{\text{кв}}^{\text{а}}/A_{\text{кв}}^{\text{на}}$ соответственно.

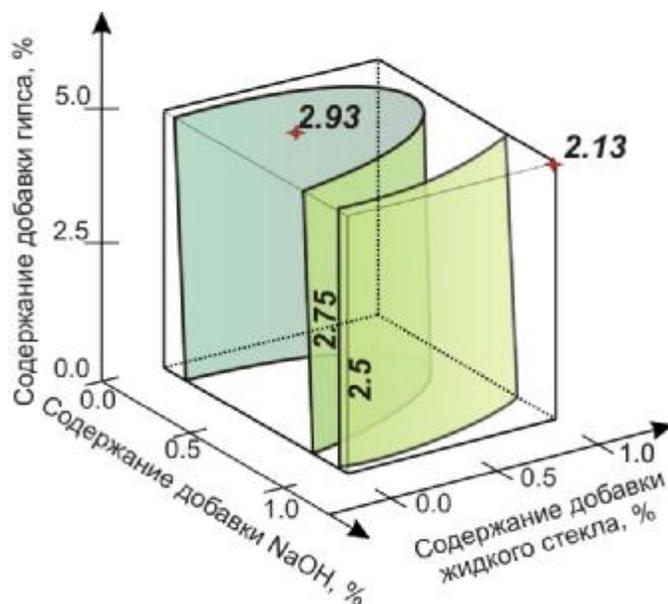


Рис. 2. Относительное повышение активности известково-кремнеземистых дисперсных систем за счет применения механохимической активации.

Активность дисперсных систем за счет активации трепела увеличивается $\delta A^{\text{мх}} = 1.18 \div 1.34$ раза (рис. 3), за счет активации кристаллического кварца – $\delta A^{\text{мх}} = 1.37 \div 1.63$ раза (рис. 4).

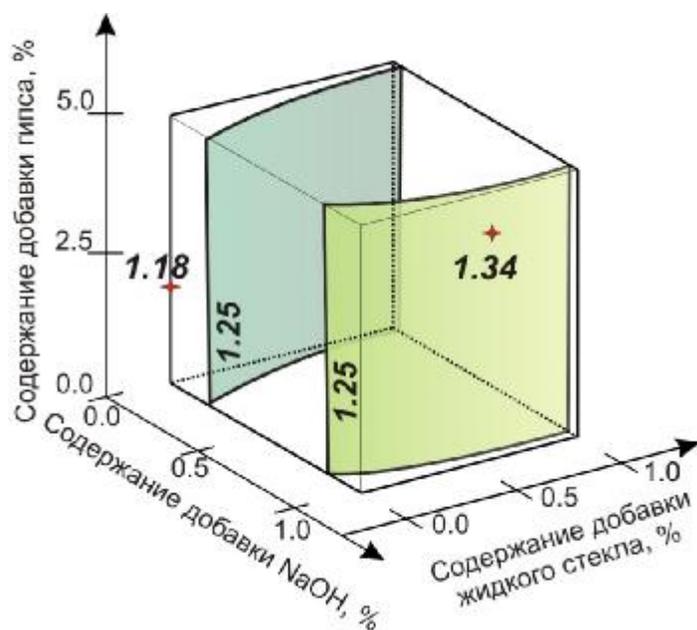


Рис. 3. Относительное повышение активности известково-кремнеземистых дисперсных систем за счет применения механохимической активации.

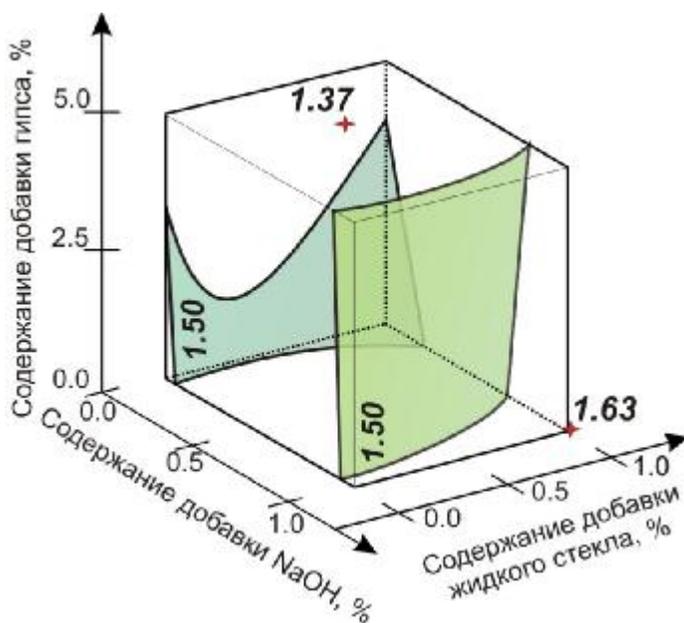


Рис. 3. Относительное повышение активности известково-кремнеземистых дисперсных систем за счет применения механохимической активации.

Заключение.

Эффект снижения вязкости вязкотекучих дисперсных систем использован для совместной механохимической активации всех компонентов силикатобетонной, включая мелкозернистый наполнитель, и производства силикат-

них матеріалів по литьовій технології. Оцінен вклад механохімічної активації в формування структури і свойств силікатних композитів неавтоклавної твердження. Отримані залежності дозволяють регулювати процеси структуроутворення і рівень свойств силікатних композитів неавтоклавної твердження.

Список літератури: **1.** Шинкевич О.С. Розвиток наукових основ отримання вапняно-кремнеземистих будівельних композитів неавтоклавної твердження: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. тех. наук: спец. 05.23.05 «Строит. матер. і изд.» / О.С. Шинкевич. – Одеса, 2008. – 32 с. **2.** Lyashenko T. Experimental-statistical Modeling the Effect of Multi-fractional Filler on Rheological Indices of Compositions : Proceedings of Fifth European Rheology Conference / [T. Lyashenko, I. Barabash, E. Shinkevich and others]. – Ljubljana, 1996. – P. 104 – 105. **3.** Шинкевич Е.С. Силікатні матеріали неавтоклавної твердження: технологія, свойства: Матеріали міжнародного конгресу Наука і інновації в будівництві SIB 2008 (Сучасні проблеми будівельного матеріалознавства і технології) / [Е.С. Шинкевич, Е.С. Луцкин, А.А. Койчев, Г.Г.Бондаренко]. – Воронеж: 2008. – Том 1, Книга 2. – С. 659 – 667. **3. 4.** Вознесенский В.А. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов / [В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П. Иванов, И.И. Николов]. – К.: Будівельник, 1989. – 240 с.

Поступила в редколлегию 25.05.09

УДК. 537. 531: 621. 539.3

А.В. БАШТА, канд. техн. наук, НУХТ, м. Київ

ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК МІЦНОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ПОВТОРНО-ЗМІННОМУ НАВАНТАЖЕННІ

У статті представлені методика і результати експериментальних досліджень структурної міцності тугоплавких матеріалів при повторно-змінному симетричному навантаженні. Зроблена спроба проаналізувати вплив різних технологічних факторів на фізико-механічні властивості матеріалів, які досліджуються

In paper are presented the methodology and results of experimental researches of the structural strength of refractory materials re-alternating symmetris loading. Was made an attempt to analyze the impact of various technological factors on the physical and mechanical properties of materials that are researched.

Постановка задачі дослідження. Поліпшення характеристик міцності шляхом напилення, обробки поверхонь елементів високотемпературними га-

зовими середовищами, просякнення їх різними речовинами, створення композитів і т.п. дає можливість суттєво модифікувати сучасні конструкційні матеріали. В той же час викликає необхідність вивчення їх фізико-механічних властивостей, оскільки такі технологічні методи призводять до утворення структурної неоднорідності матеріалу елементів конструкції.

Мета дослідження. Однією з ефективних, а відповідно і прогресивних технологій є лазерно-радіаційно-акустична обробка поверхонь матеріалу, яка змінюючи структуру приповерхневих шарів, створює, таким чином, загальну неоднорідність в поперечних перерізах зразків, що досліджувалися.

Результати роботи. Визначення характеристик міцності матеріалу зразків, які піддавалися впливу (дії) вказаних фізичних полів, проводилися на модернізованій випробувальній установці ЧКЗ-1 (рис. 1), що створена в інституті проблем міцності НАН України. Установка дає змогу проводити випробування матеріалів на втому при чистому круговому згині (рис. 2), в умовах нормальних температур.

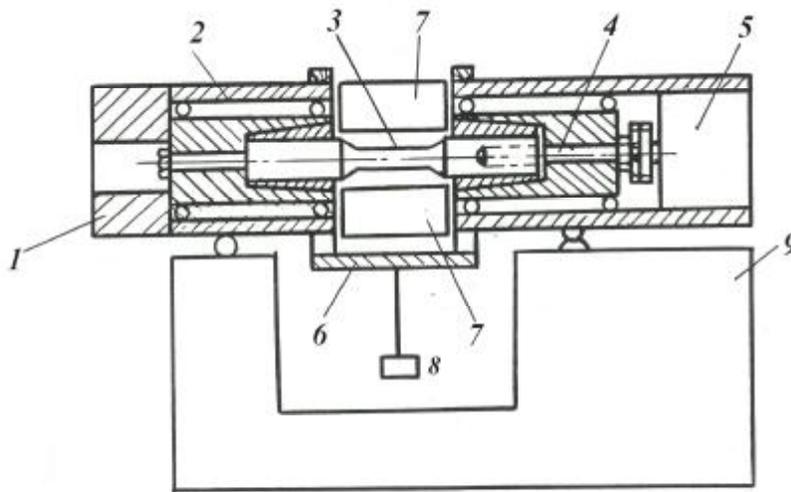


Рис. 1. Принципова блок-схема випробувальної установки ЧКЗ-1
1 – 7 вузол циклічного навантаження та система контролю, 3 – дослідний зразок,
8 – набір змінних ваг, 9 – металева станина

Особливістю вузла навантаження є не тільки широкий діапазон амплітуд повторно-змінних механічних напружень (від 100 Па до 880 Па), але й відносно висока точність установлення та підтримання діючого на зразок навантаження. Відносна похибка визначення амплітуд змінних навантажень не перевищує 1,5 % при частоті коливань від 10 до 120 гц. Для проведення досліджень було вибрано стандартний круглий зразок з концентратором коніч-

ного виду в його робочій зоні, а також круглий галтельний при довжині 140 мм (рис. 2).

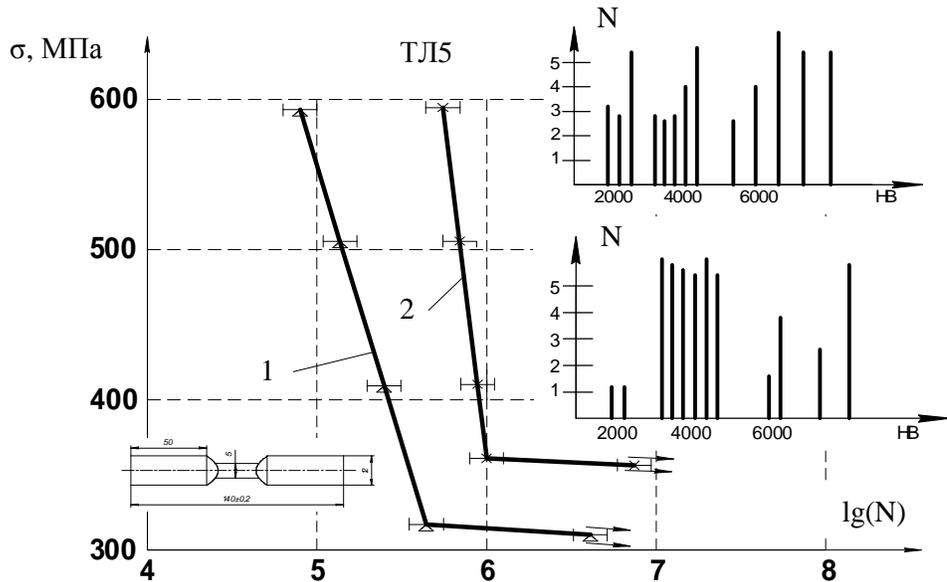


Рис. 2. Криві втоми матеріалів: 1 – до обробки; 2 – після обробки.

Установка дає змогу проводити випробування матеріалів на втому при чистому круговому згині (рис. 3), в умовах нормальних температур.

Особливістю вузла навантаження є не тільки широкий діапазон амплітуд повторно-змінних механічних напружень (від 100 Па до 880 Па), але й відносно висока точність установлення та підтримання діючого на зразок зусилля навантаження. Відносна похибка визначення амплітуд змінних навантажень не перевищує 1,5 % при частоті коливань від 10 до 120 гц.

Для проведення досліджень було вибрано круглий стандартний зразок з концентратором конічного виду в його робочій зоні, а також круглий галтельний при довжині 140 мм (рис. 2).

Тривалість і рівень впливу та його інтенсивність на кожну окрему партію зразків підбиралися дослідним шляхом.

Результати випробувань зразків попередньо підданих дії вибраного одного фактора чи їх комбінації порівнювалися й аналізувалися з даними еталонної партії. При статистичному обробленні результатів досліджень проводилися визначення основної відносної похибки і порівнювалися з нормативними значеннями.

Дослідження характеристик міцності матеріалу неоднорідної, після лазерної, радіаційної та акустичної обробки структури, проводилися на зразках, виготовлених із тугоплавких вольфрамо-титанових сплавів ТЛ5, ВТ8 і ВТ10.

Для рівномірного розподілу енергії мілісекундних імпульсів лазерного опромінення на поверхні зразка та для запобігання плавленню металу в локальних місцях нами використовувалося епоксидополімерне, з наповненням алюмінієвим порошком, покриття його робочої зони.

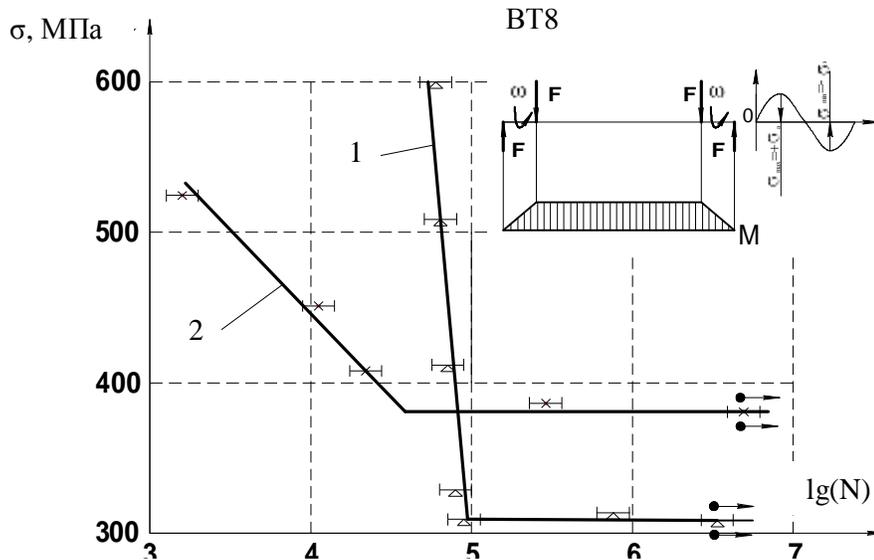


Рис. 3. Криві втоми матеріалів: 1 – до обробки; 2 – після обробки.

Схема покриття показана на рис. 4.

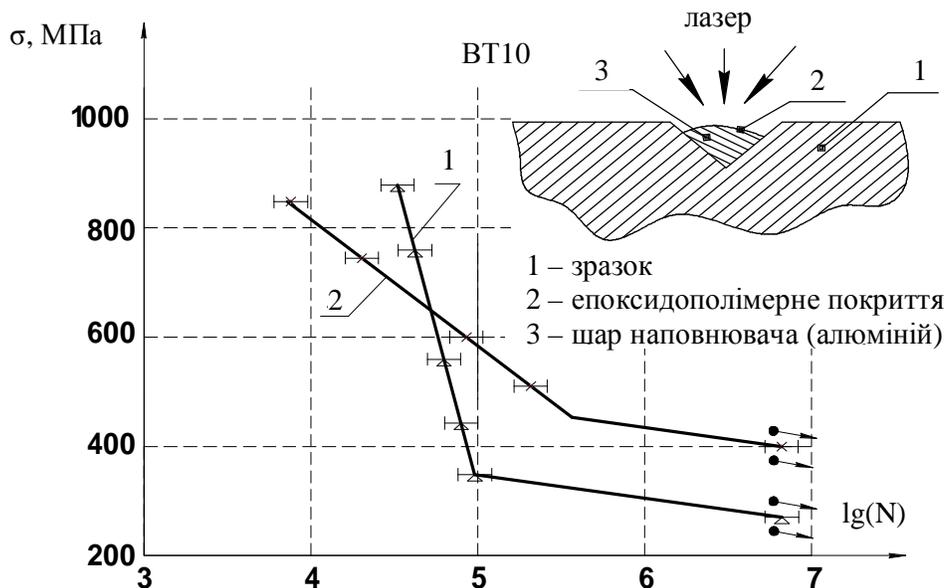


Рис. 4. Криві втоми матеріалів: 1 – до обробки; 2 – після обробки.

Аналіз експериментальних даних на втому VT8 і VT10 дозволяє стверджувати, що після лазерної обробки зразків при значних навантаженнях від-

бувається відчутне зменшення їх міцності. За допомогою термопар встановлено, що зразки після такої обробки під час випробування нагрівалися набагато інтенсивніше порівняно із необробленими.

Добре відомо, що величина температури нагрівання зразків під час циклічних навантажень залежить як від величини виникаючих напружень [1, 2], так і від швидкості руху вільних дислокацій [3]. І тому можна стверджувати, що зменшення міцності на втому, при великих значеннях діючих напружень, відбувалося через виникнення далекодіючих полів залишкових напружень у матеріалі.

Такі напруження, вважаємо, зумовлені утворенням нітридів титану в його приповерхневих шарах.

Дослідження зразків після випробувань дало можливість встановити дві характерні зони їх руйнування: в приповерхневому об'ємі вона крихка, а в основному тілі зразка – в'язка.

Відмічене незначне зниження мікротвердості поверхні зумовлено, на наш погляд, також виникненням у периферійних шарах матеріалу вказаних додаткових напружень, викликаних лазерним опромінюванням [4].

Водночас необхідно відмітити суттєве зміцнення зразків після комбінованої дії – спочатку лазерне азотування, а потім радіаційне їх опромінювання в зоні напружень близьких до границі витривалості.

Так зростання значення величини границі витривалості становило майже 18 % (рис. 3 та рис. 4).

Лазерне азотування зразків перед випробуваннями на втому проводилося в середовищі рідкого азоту.

Промінь лазера падав на поверхню зразка і, пройшовши через шар рідкого азоту, спричиняв вибухове його випаровування з утворенням в приповерхневих шарах матеріалу нітридів титану.

Тривалість лазерного імпульсу становила 50 н.с., довжина хвилі та щільність потужності випромінювання складали відповідно $l = 1,6$ см і $P = 2 \cdot 10^9$ Вт/см².

При такому методі обробки мікротвердість досліджуваних матеріалів в приповерхневих шарах зросла на 35 – 38 %.

Наступне радіаційне опромінювання дало змогу суттєво змінювати структуру сплаву і впливати на поля виникаючих залишкових напружень шляхом подрібнення нітридних зерен, усереднюючи і навіть знижуючи при цьому величини цих напружень.

Отже, лазерно-радіаційна обробка поверхні зразка дає можливість, з одного боку, поліпшити його зносостійкість, а з другого – знижуючи витривалість при високих значеннях напружень, помітно зменшити вплив залишкових напружень при величинах, близьких до границі витривалості і тим самим помітно збільшити її величину.

Таким чином, є підстави стверджувати, що комбінована лазерно-радіаційна обробка елементів конструкцій із вольфрамтитанових сплавів дає можливість суттєво підвищити їх опір руйнуванню від дії різних механічних факторів.

Експериментально встановлено також, що лазерно-акустична обробка робочої зони зразків, виготовлених із матеріалу ТЛ5 дає можливість досягти відчутного збільшення витривалості практично протягом всього діапазону випробувань (рис. 3). Величина границі витривалості зросла на 12 – 15 % від її початкового значення. При цьому знову ж таки змінюється сам характер руйнування матеріалу від втоми.

Так, якщо у вихідному стані матеріал руйнувався з ознаками крихкого руйнування, то після лазерно-акустичного оброблення зразків спостерігалися вже характерні ознаки пластичного руйнування.

В епіцентрі виникнення акустичних хвиль великої амплітуди, як показали подальші дослідження, метал не вступає в реакцію з кислотою травлення шліфів, гістограми розподілу мікротвердості по поверхні зразка, що показані на рис. 3, вказують на незначне, але її збільшення. Щільність потужності лазерного випромінювання при цьому становила $P = 1 \cdot 10^9$ Вт/см².

Висновки по роботі:

1. Поверхнева лазерна обробка більшості досліджуваних матеріалів (ВТ8, ВТ10) негативно впливає на їх характеристики втомленості при значних величинах діючих навантажень.

Це зумовлено, на наш погляд, зміною структури приповерхневих шарів, досить значними полями залиш-кових напружень, а також більш інтенсивним окисленням граней мікро-тріщин, поверхонь пустот, раковин, одночасним існуванням декількох фаз металів, складним розподілом легуючих елементів, що є характерним для «складних» матеріалів.

2. Комбінована обробка поверхні зразка лазерно-радіаційним та лазерно-акустичним опромінюванням дозволяє суттєво підвищити границю витривалості досліджуваних матеріалів, їх зносостійкість і корозійну стійкість.

3. Для однорідних матеріалів (ТЛ5) об'ємне радіаційно-акустичне опромінення, за рахунок зміни структурних характеристик, дає можливість значно поліпшити їх витривалість у всьому діапазоні повторно-змінних навантажень.

Список літератури: 1. *Harog H.* Warmeercheimenges dei der Verformung von mettalen und derer. Nutzung zur Danerfestingkeitsabshatzung / *H. Harog* // Gefuge und Bruch. – 1977. – № 3. – S. 300 – 310. 2. *Матаке Т.* Усталостное тепловыделение в стали при изгибе, кручении, комбинированном напряжении / *Т. Матаке, Я. Иваси* // Косю дайгану ое рикигаку капсюсехо. – 1976. – № 45. – С. 31 – 43. 3. *Писаренко Г.С.* Протекание пластических деформаций стали 12Х18Н10Т при циклическом симметричном изгибе образцов разной длины / *Г.С. Писаренко, В.А. Леонец, М.Д. Бега* // Проб. прочности. – 1983. – № 8. – С. 20 – 23. 4. *Горик О.В.* Характеристики міцності неоднорідних, внаслідок дії фізичних полів, конструкційних матеріалів при циклічних навантаженнях / *О.В. Горик, А.В. Башта* // Всеукраїнський науково-технічний журнал «Вибрації в техніці і технологіях». Вінниця: ВДСП. – 2000. – № 1 (13). – С. 44 – 46.

Надійшла до редколегії 19.05.09

666.3: 544.022.822

Є.В. АЛЕКСЄЄВ, В.В. КОЛЄДА, канд. техн. наук,
О.С. МИХАЙЛЮТА, канд. техн. наук,
Т.О. ШЕВЧЕНКО, канд. техн. наук, **Т.Ю. ШМАТЬКО**, пошукач,
Український державний хіміко-технологічний університет,
м. Дніпропетровськ, Україна

СКЛОЗВ'ЯЗКИ, ОДЕРЖАНІ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ – ЕФЕКТИВНІ АКТИВАТОРИ СПІКАННЯ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

В роботі представлені результати досліджень, спрямованих на одержання високоактивних композицій поліоксидного складу в системі $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з використанням золь-гель методу.

Визначено раціональне співвідношення основних компонентів в розроблених ультрадисперсних порошках, введення яких наряду з традиційною склов'язкою забезпечує якісне спікання карбід-кремнієвої кераміки при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ та дозволяє отримати міцність на стискання $910 - 930\text{ кгс/см}^2$.

In paper given the research results aimed at obtaining of highly-active composites of poly-oxide composition in system $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ with usage of sole-gel method have been highlighted. The reasonable ratio of main components in developed ultradispersed powders has been determined. Their addition as well as traditional glass binder gives qualitative sintering of silicon carbide ceramics at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ and permits to reach durability strength $910 - 930\text{ kgp/cm}^2$.

Золь-гель метод одержання тонкодисперсних порошків викликає все більший інтерес, та знаходить поширення в технологіях виготовлення різних за призначенням композиційних матеріалів, стекол, та зв'язуючих для кераміки [1]. При цьому актуальними є дослідження, спрямовані на отримання склосв'язок, які б забезпечували кераміці після спікання підвищену міцність та зносостійкість.

Для одержання склосв'язок обрано систему $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, на базі якої вже були отримані стекла, що знайшли застосування в технології виготовлення виробів з карбідкремневої кераміки [2]. Але достатньо високі температури варки таких стекол ($1300 - 1450\text{ }^\circ\text{C}$) та тривалий їх помел призводять до значних енерговитрат на виробництво вказаної кераміки, що обумовлює її значну собівартість.

Незважаючи на досить широке коло досліджень, які вже проведені і зустрічаються в науково-технічній літературі [3, 4] стосовно синтезу різних ультрадисперсних композицій золь-гель методом, ще багато силікатних систем, в тому числі і вказана, залишаються недостатньо вивченими, що і явилось предметом наступних досліджень.

Вибрана натрій – кальцієво – алюмосилікатна система приведена у вигляді піраміди на рис.1 а; при цьому нижня її область була виключена за рахунок схильності стекол до вилуджування, а верхня область – внаслідок високої тугоплавкості. Перерізану піраміду розділили на три зони (рис. 1 б, в, г), в кожній з яких дослідні склади стекол були розбиті згідно з симплекс-решітчастим методом планування експерименту.

Відомо, що для одержання поліоксидної суміші необхідне змішування водних розчинів солей з золам кремневої кислоти до початку поліконденсації [5, 6], оскільки після її перетворення в гелеподібний стан рівномірне розподілення відповідних катіонів ускладнюється. Отже, на першому етапі досліджень виникла необхідність одержання гелю кремневої кислоти, як базового компоненту композиції. На основі літературних даних [3], для досягнення вказаної мети було використано етилсилікат (ЕТС-40), решту оксидів вводили за допомогою відповідних азотнокислих солей (табл. 1), вибір яких базувався на досить високих показниках їх розчинності у воді та низьких температурах розкладання. При цьому для отримання активаторів спікання наведені солі змішували з водою при кімнатній температурі до отримання насичених розчинів.

Дозовану кількість етилсилікату змішували в електричній мішалці

(800 об/хв.) з водою для перебігу процесу гідролізу, а в якості каталізатора додавали 10 %-й розчин HNO_3 в кількості 5 % від об'єму етилсилікату.

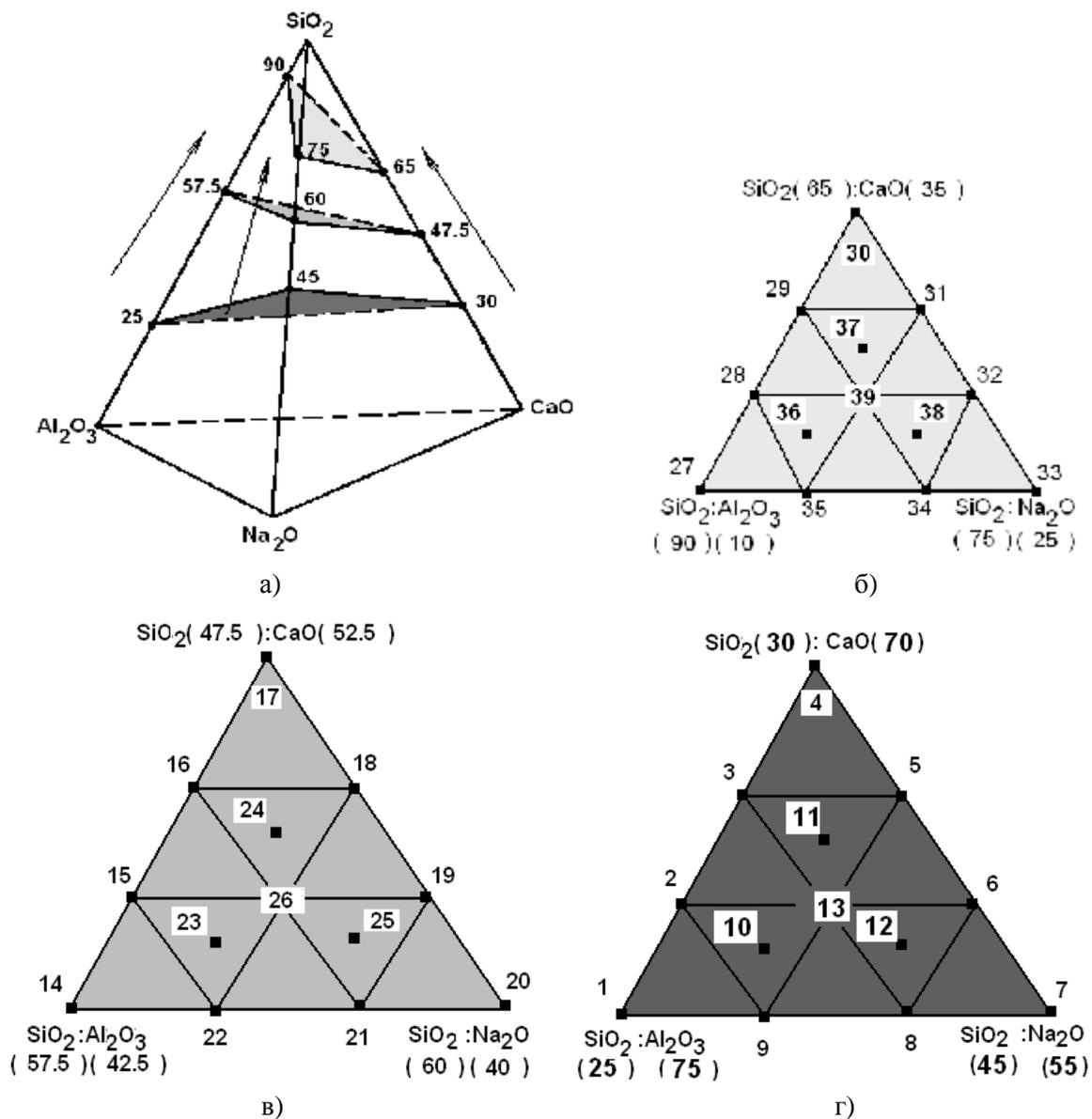


Рис. 1. Експериментальні склади склов'язок для карбідкремніевої кераміки, мас. %

Таблиця 1

Вихідні компоненти склов'язок та їх властивості

Найменування матеріалу	Температура плавлення, °С	Температура розкладання, °С	Розчинність у воді, %
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	73,5	150	70,7
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	561	561 >	55,8
NaNO_3	306,8	380	46,8
SiO_2 (ЕТС – 40)	1728	–	–

Одержана система в процесі вимішування за рахунок екзотермічної реакції нагрівалася до 50 – 55 °С, що сприяло більш активному протіканню процесу.

Потім в систему вводили насичені водні розчини солей та перемішували її до одержання однорідних золь [7].

Протягом доби останні переходили в гелі, які піддавались природному сушінню до вологості 2 – 3 %.

Далі одержані суміші підлягали термічній обробці при 600 °С з метою розкладання і вилучення оксидів азоту, в результаті якої в композиціях залишились лише чисті оксиди.

При цьому хімічним аналізом встановлено, що одержані суміші відповідають заданим хімічним складам склосв'язок, а рентгенофазовий аналіз підтвердив наявність незначної кількості окристалізованого кварцу (рис. 2), більша частина якого знаходилась в аморфному стані.

Оскільки середній розмір часток складав до 1 мкм, які знаходились в агрегованому стані, а середній розмір агрегатів складав 50 – 70 мкм (рис. 3), подалі одержані композиції додатково подрібнювали в кульовому млині.

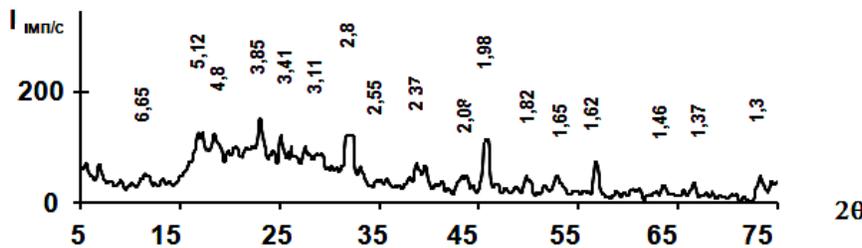


Рис. 2. Рентгенограма дослідного порошку складу № 39

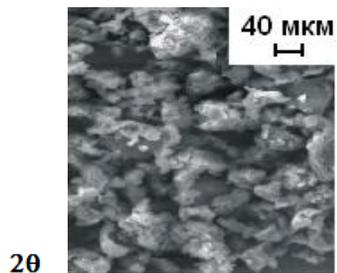


Рис. 3. Агреговані частки композиції склосв'язки

З метою визначення необхідних температур випалу карбідкремнієвої кераміки на основі склосв'язок, треба було встановити температури початку оплавлення останніх, для чого одержані порошки, засипали в корундові тиглі, нагрівали в електричній печі в інтервалі температур 800 – 1300 °С.

Через кожні 50 °С робили витримку на протязі 20 хвилин, після чого оцінювали стан оплавлення поверхні порошоків.

За температуру розм'якшення приймали ту, при якій конусоподібна поверхня засипаного в тиглі порошку осідала до появи горизонтальної площини з характерним блиском рідкої фази.

Результати досліджень приведені на рис. 4.

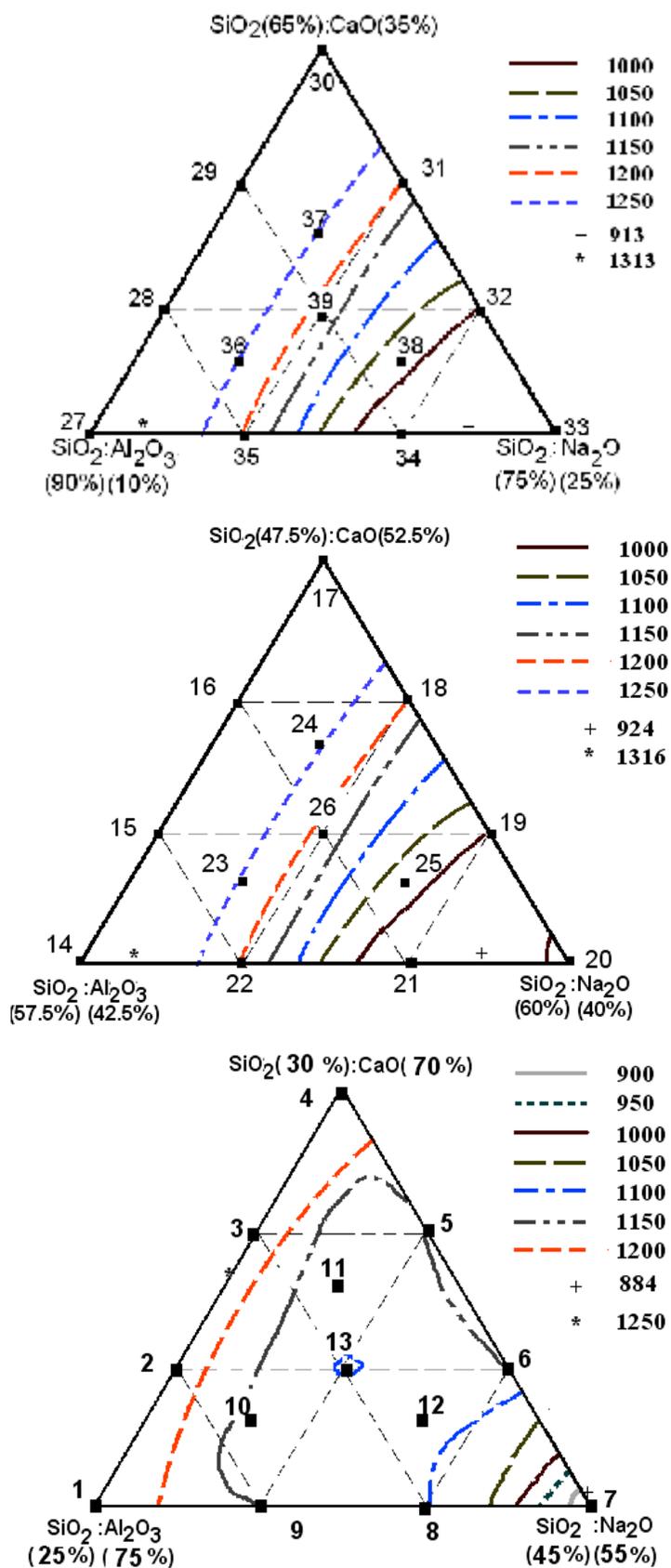


Рис. 4. Температури початку утворення склорозплаву в дослідних системах

З представлених рисунків видно, що область найбільш тугоплавких стекол з температурами розм'якшення 1200 – 1300 °С відмічена для складів з співвідношенням вихідних складових, мас. %: 25 – 30 SiO₂, 23 – 70 CaO, 25 – 75 Al₂O₃. При введенні до дослідної системи лужного оксиду (Na₂O), температура розм'якшення знижується, і для складу 45 % SiO₂ та 55 % Na₂O складає 850 °С.

Важливим фактором при використанні склозв'язок є відповідність їх температурних коефіцієнтів лінійного розширення (ТКЛР) аналогічному показнику карбідкремнієвої матриці.

Даний показник для дослідних склозв'язок розраховували на ЕОМ за формулою адитивності [8].

Розрахунки показали, що ТКЛР дослідних стекол, склади яких знаходяться у вершинах трикутників, значно відрізняються від таких для карбиду кремнію ($5,2 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$) [9]: для найбільш тугоплавких композицій, включаючи CaO, Al₂O₃ та SiO₂ значення ТКЛР не перевищують $4,5 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$, а при введенні 25 – 55 % Na₂O цей показник більше $100 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$. Оскільки для одержання кераміки з високими показниками міцності та термічної стійкості необхідна відповідність коефіцієнтів розширення їх складових, в подальшій роботі використовували стекла–композиції, ТКЛР яких знаходився в межах $4,3 – 7,0 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ (табл. 2).

Таблиця 2

Розрахункові значення ТКЛР дослідних склозв'язок (за методом адитивності)

№ складу	ТКЛР склозв'язки $\alpha \cdot 10^6, 1/^\circ\text{C}$
2	5,00
15	4,80
23	7,00
24	6,80
26	6,60
28	4,30
29	6,00
35	5,50
36	6,50

Однією з важливих технологічних властивостей при формуванні кераміки, є в'язкість склозв'язок, показники якої дозволяють визначити температури, при яких вона набуває найменших значень, що дозволяє передбачити умови активного рідкофазного спікання.

Тому також за спеціальною програмою [10] були розраховані значення в'язкості склосв'язок при температурах 1100, 1200 та 1300 °С, дані приведені на рис. 5.

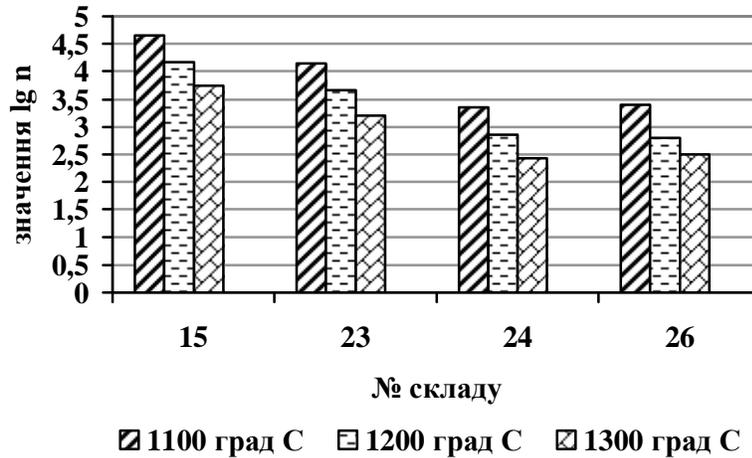


Рис. 5. Розрахункові значення в'язкості дослідних склосв'язок

При цьому не враховували склади склосв'язок, при яких теоретична в'язкість значно відрізняється від практичних значень внаслідок високої тугоплавкості систем.

З одержаних даних випливає, що найвищу в'язкість мають зв'язки, склади яких вміщують по 2 або 3 тугоплавких оксиди. Вказане при рідкофазному спіканні керамічних зразків може негативно впливати на змочувальну здатність склорозплаву до тугоплавкого наповнювача (SiC).

На наступному етапі роботи було досліджено вплив складу ультрадисперсних композицій, одержаних за золь-гель технологією, на міцність карбідкремнієвої кераміки. В якості базового був обраний склад шихти, який містив 48 % раніше розробленої традиційної склосв'язки та 52 % карбиду кремнію. Отримана на цій основі склокераміка, за проведеними раніше дослідженнями [2], мала досить високі показники зносостійкості після випалу при температурі 1250 °С. В базовому складі заміняли традиційну склосв'язку на розроблені за золь-гель методом композиції у співвідношенні 2 : 1. При цьому температури випалу варіювали з кроком в 50 °С в інтервалі від 1050 до 1300 °С. Порошки ультрадисперсних композицій змішували в сухому стані з карбідом кремнію марки F-800 та основною склосв'язкою в кульовому млині на протязі 30 хвилин. Одержану шихту з вологістю до 10 відсотків, протирали через сито для досягнення більш рівномірного розподілу води. Дослідні

зразки формували у вигляді циліндрів методом напівсухого пресування, висушували та спікали в електричній печі при температурах розм'якшення кожної з композицій.

Встановлено, що введення 5 мас. % ультрадисперсної композиції взамін 10 мас. % традиційної склосв'язки, дозволило знизити температури випалу кераміки у порівнянні з базовим складом на 40 – 50 °С. При цьому, в залежності від складу склосв'язки водопоглинання дослідних зразків змінювалось від 0,1 до 10 %, що обумовлено різним ступенем спікання матеріалів внаслідок великої різниці в'язкості рідкої фази та її здатності змочувати частки карбїду кремнію.

Останнє в значній мірі залежить від співвідношення вогнетривких оксидів кремнію, алюмінію, кальцію та флюсоуючої дії оксиду натрію, що і призводить до різної механічної міцності керамічних зразків, яка змінювалась в широких межах (табл. 3). Найбільшої міцності вдалося досягти для кераміки з використанням зв'язки № 26 при температурі випалу 1200 °С.

Таблиця 3

Температури випалу та показники міцності карбїдкремнієвих зразків

№ складу	Температура випалу кераміки, °С	Міцність на стиск, кг/см ²
15	1300	350,0
23	1250	790,0
24	1250	440,0
26	1200	900,0

На подальшому етапі роботи було розглянуто вплив кількості склосв'язки кращого складу та температури випалу на міцність дослідних зразків карбїдкремнієвої кераміки. Згідно повному факторному експерименту, було визначено комбінації обох вказаних факторів (табл. 4), при цьому вміст склосв'язки варіювали від 2 до 10 мас. % з кроком 4 мас. %, температури випалу – від 1150 до 1250 °С.

Результати експерименту представлені на рис. 5.

Аналіз результатів досліджень показав, що найбільшу міцність (930 кг/см²) мають зразки карбїдкремнієвого склокерамічного матеріалу, випалені при 1200 °С, які містять 36 мас. % основної склосв'язки та 6 мас. % ультрадисперсної композиції № 26, одержаної за золь-гель технологією.

Таким чином, введення незначної кількості активаторів спікання у вигляді ультрадисперсних порошоків, одержаних золь-гель методом, дозволяє

суттєво зменшити вміст комбінованої склосв'язки, знизити температуру випалу карбід кремнієвих виробів на 40 – 50 °С за рахунок рівномірного її розподілу і високої активності, та значно покращити її фізико-керамічні властивості.

Таблиця 4

План ПФЕ для оцінки впливу вмісту склосв'язки та температури випалу на міцність дослідних зразків

№ досліду	Температура випалу, °С	Вміст склосв'язки, мас. %
1	1150	2
2	1150	6
3	1150	10
4	1200	2
5	1200	6
6	1200	10
7	1250	2
8	1250	6
9	1250	10

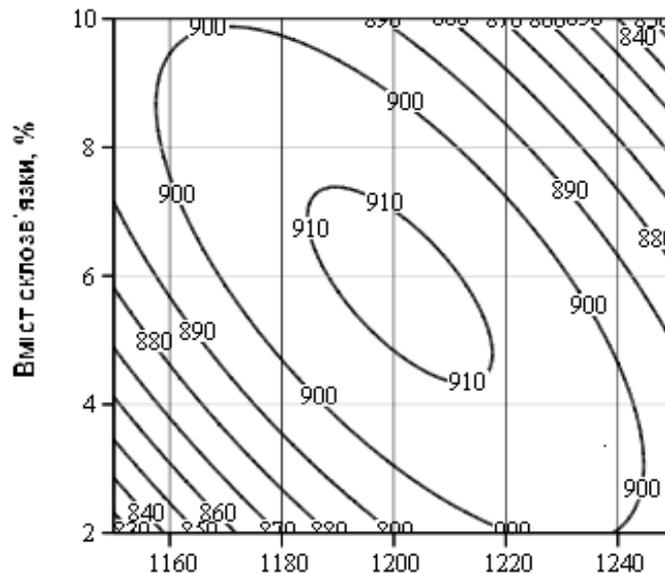


Рис. 5. Залежність механічної міцності (кг/см²) дослідних зразків від зазначених факторів

Список літератури: 1. Андрианов Н.Т. Золь-гель метод в технологии оксидных материалов / Н.Т. Андрианов // Стекло и керамика. – 2003. – №10. – С. 17 – 22. 2. Коледа В.В. Исследование стеклосвязки карбидкремниевой стеклокерамики при различных условиях термообработки / В.В. Коледа // Вестник НТУ «ХПИ». – 2008. – № 38. – С. 67 – 71. 3. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии / Г.Д. Семченко. – Харьков. – 1997. – 144 с. 4. Андрианов Н.Т. Форстеритовая керамика на основе золь-гель порошков / Н.Т. Андрианов // Стекло и керамика.

– 2004. – № 1. – С. 15 – 17. **5.** Кройт Г.Р. Наука о коллоидах / Г.Р. Кройт; [пер. с англ.]. – М.: Изд-во иностр. Лит-ры, 1955. – 538 с. **6.** Фролов Ю.Г. Получение устойчивых кремнезелей / Ю.Г. Фролов // Коллоидный журнал. – 1976. – Т. 38, № 6. – С. 1205 – 1207. **7.** Золь-гель метод получения ультрадисперсных порошков в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$: тез. докл. IV междунар. научно-практ. конф. «Развитие научных исследований». – Полтава: «ИнтерГрафіка», 2008. – Т. 7. – 120 с. **8.** Голеус В.И. Расчет термического коэффициента линейного расширения боросиликатных стекол / В.И. Голеус, И.А. Маховская // Вестник НТУ «ХПИ». – 2004. – № 32. – С. 50 – 53. **9.** Стрелов К.К. Технология огнеупоров / К.К. Стрелов. – [4-е изд.]. – М.: Металлургия, 1998. – 350 с. **10.** Голеус В.И. Расчет температурного интервала формирования стеклопокрытий в зависимости от их химического состава / В.И. Голеус, И.А. Маховская, А.В. Носенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 3. – С. 58 – 62.

Надійшла до редколегії 12.06.09

УДК 621.7.044.4: 666.924

А.І. МАРИНІН, канд. тех. наук, НУХТ, Київ

ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОГІДРАВЛІЧНОГО ЕФЕКТУ ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОЦЕСУ АКТИВАЦІЇ ВОДНО-ВАПНЯНОЇ СУСПЕНЗІЇ В БУРЯКО-ЦУКРОВОМУ ВИРОБНИЦТВІ

В статті показано застосування електрогідрравлічного ефекту для інтенсифікації процесу активації водно-вапняної суспензії що застосовується буряко-цукровому виробництві для очищення дифузійного соку. Отримані результати свідчать про перспективність цього способу як способу активації водно-вапняної суспензії за рахунок подрібнюючої дії на оброблюваний об'єкт.

The method of the electro-hydraulic effect application for the intensification of the water-lime suspension activation process. The said suspension is widely used in beet sugar production for the purification of raw sugar juice. The results obtained prove that this method has sound perspectives, since it helps increase activation of water-lime suspension due to the pounding effect on the processed object.

Минуло вже більше двох століть від моменту розроблення Т.Є. Ловіцом вапняно-вуглецевого способу очищення дифузійного соку від нецукрів, та впровадження цього способу Я.С. Єсіповим у цукрове виробництво [1]. З того часу було багато спроб замінити вапно якимось іншим реагентом: використовували крейду, молоту цеглу, кизильгур, сірчану кислоту, яєчний білок і інш., але тільки вапно виявилось найбільш універсальним і дешевим реагентом, рівноцінної заміни я на сьогодні в цукровому виробництві немає.

Недоліком типової технологічної схеми приготування водно-вапняної суспензії є те, що в ній непередбачено операції подрібнення хімічно вільного, але неактивного та зв'язаного вапна, яке є потенційно активним. Тому для підвищення утилізації потенційно активного вапна, що не встигло прореагувати з водою під час гасіння, актуальним є включення в типову технологічну схему операції, що буде сприяти підвищенню його якості за рахунок активації рекресталізованого та зв'язаного вапна.

Тепер у цукровому виробництві отримало визнання окреме направлення підвищення якості водно-вапняної суспензії – активація водно-вапняної суспензії, тобто технічний захід (або сукупність технічних заходів), які використовуються в процесі приготування водно-вапняної суспензії з метою покращення його технологічної цінності [2].

Недоліками таких способів активації є значне абразивне зношення деталей робочих органів пристроїв, складність регулювання процесу активації, та неможливість утилізувати вапно, яке знаходиться в домішках.

У зв'язку з цим та з метою економного використання вичерпних родовищ вапняку України, підвищення ступеню утилізації потенційно активного вапна, яке виводиться із домішками, підвищення ефекту очищення соків бурякоцукрового виробництва та зниження собівартості цукру науковці Національного університету харчових технологій шукають нові способи підвищення активності водно-вапняної суспензії. Так в університеті вивчили можливість використання електрогідралічного ефекту для підвищення активності водно-вапняної суспензії.

Вперше електрогідралічний ефект було запропоновано Л.А. Юткіним [3]. Пристрої, за допомогою яких реалізується електрогідралічний ефект, називають електрогідралічними установками рис. 1 [4].

Вплив електрогідралічного ефекту на зміну дисперсності водно-вапняної суспензії вивчали на електрогідралічній установці див. рис. 1.

Водно-вапняна суспензія є суспензією гідроксиду кальцію у його насиченому водному розчині. Згідно з положенням української фізико-хімічної школи академіка П. А. Ребіндера, двофазна високодисперсна система з гідрофільною твердою фазою, якою є водно-вапняна суспензія, утворює просторово-вічкову структуру, у проміжках твердої фази якої знаходиться дисперсійне середовище – вода, а у випадку водно-вапняної суспензії – насичений водний розчин гідроксиду кальцію [6]. Збільшення кількості розчиненого гідроксиду кальцію у вапняній воді після електрогідралічного оброблення во-

дно-вапняної суспензії порівняно із необробленою суспензією забезпечить підвищення концентрації катіону Ca^{2+} у вапняному молоці, що приведе до більш повного осадження кальцій-білкового та кальцій-пектинового комплексів нецукрів дифузійного соку та органічних кислот [7, 8, 9].

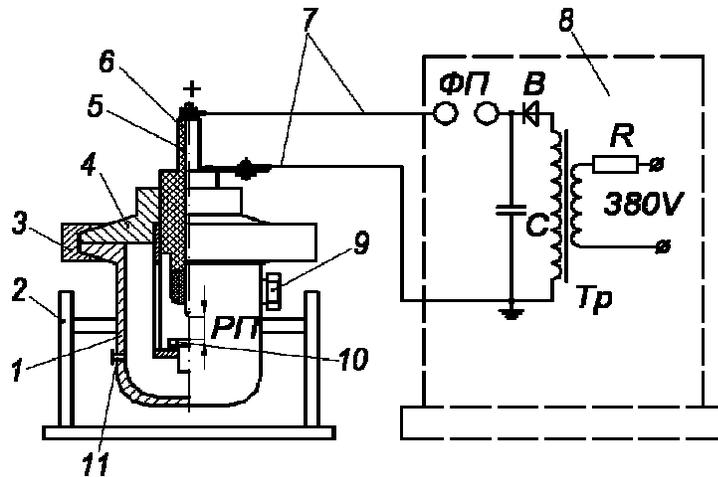


Рис. 1. Принципова електрична схема електрогідравлічної установки
 1 – електророзрядна камера; 2 – станина; 3 – хомут; 4 – кришка; 5 – ізолятор;
 6 – позитивний електрод; 7 – високовольтні кабелі; 8 – генератор імпульсних струмів;
 9, 11 – технологічні отвори; 10 – негативний електрод.
 РП – розрядний проміжок; ФП – формуючий проміжок; Тр – трансформатор;
 В – випростувач; R – зарядний опір; С – конденсатор.

Щоб переконатись, що в процесі електрогідравлічного оброблення водно-вапняної суспензії має місце підвищення дисперсності твердої фази, зразки суспензії були обстежені на дисперсність та питому поверхню твердої фази за допомогою приладу німецької фірми “Mastersizer μ ” [10].

Одержані графіки розподілу за розмірами частинок твердої фази водно-вапняної суспензії необробленої і обробленої електрогідравлічними розрядами представлені на рис. 2. Як свідчать одержані дані, в необробленій полідисперсній водно-вапняній суспензії (1) переважають частинки розміром 20 мкм., відсоток фракції цього розміру у всьому об’ємі суспензії складає 67.

Після електрогідравлічного оброблення при напрузі 30 кВ та 15-ти розрядах (2) відсоток цієї фракції збільшується до 77. А при обробленні водно-вапняної суспензії 10-ма розрядами при напрузі 45 кВ у всьому об’ємі суспензії переважають частинки розміром 14,2 мкм, складаючи вже 80 % всієї твердої фази (3). Це значно впливає на питому поверхню твердої фази, яка у необробленій водно-вапняній суспензії становила $0,311 \text{ м}^2/\text{г}$, після оброблен-

ня 15-ма розрядами при 30 кВ – $0,350 \text{ м}^2/\text{г}$, а після оброблення 10-ма розрядами при 45 кВ – $0,690 \text{ м}^2/\text{г}$, тобто збільшилась порівняно з необробленою суспензією в 2,2 рази.

Відомо, що дисперсність твердої фази в'язкопластичної рідини, якою є водно-вапняна суспензія, впливає на реологічні властивості суспензії [10]. Тому водно-вапняну суспензію до та після ЕГО аналізували на розтікання.

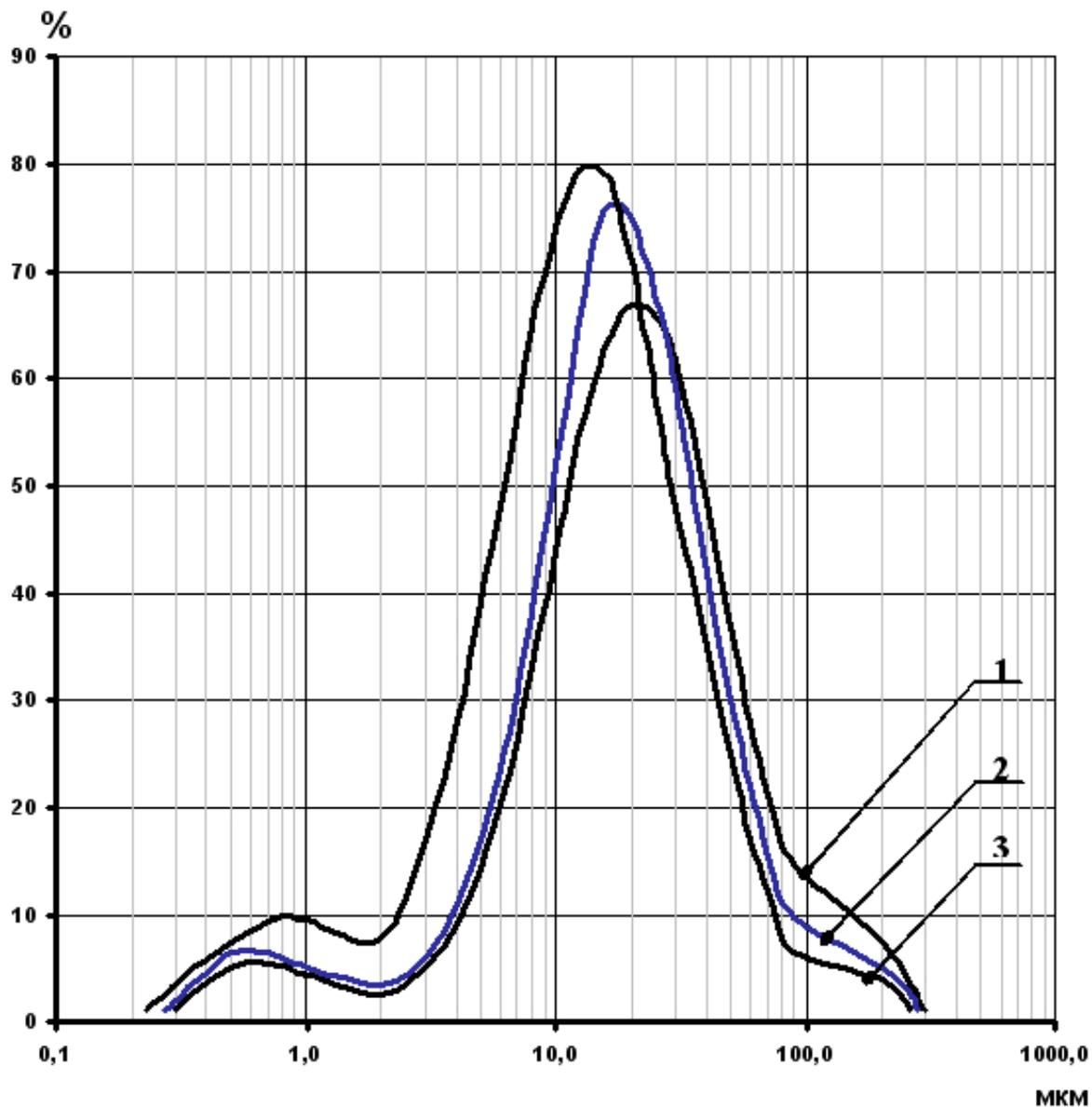


Рис. 2. Вплив напруги розряду та кількості розрядів при електрогідрравлічному обробленні на дисперсність твердої фази водно-вапняної суспензії :

1 – необроблена водно-вапняна суспензія; 2 – оброблена електрогідрравлічними розрядами при напрузі 30 кВ та кількості розрядів 15; 3 – оброблена електрогідрравлічними розрядами при напрузі 45 кВ та кількості розрядів 10.

Вимірювали розтікання водно-вапняної суспензії, яка мала густину $1,18\text{г/см}^3$, до та після оброблення її електрогідрравлічними розрядами. Отримані результати показують, що найбільше подрібнення твердої фази водно-вапняної суспензії має місце при обробленні її 10-ма розрядами при напрузі 45 кВ, суспензію обробляли електрогідрравлічними розрядами саме в такому режимі, порівнюючи її розтікання із розтіканням необробленої суспензії. Реологічні властивості водно-вапняної суспензії після ЕГО 10-ма розрядами при напрузі 45 кВ не погіршуються. Це свідчить про те, що в'язкопластичні властивості водно-вапняної суспензії, незважаючи на підвищення її дисперсності, залишаються незмінними, хоч по зовнішньому вигляду водно-вапняна суспензія після оброблення електрогідрравлічними розрядами стає більш гомогенною та повільно розшаровується.

Це дає гарантію, що після ЕГО у визначеному режимі водно-вапняна суспензія буде добре транспортуватися, відділятися від домішок та легко дозуватися у сік.

Результати досліджень свідчать про підвищення ступеню дисперсності водно-вапняної суспензії після електрогідрравлічного оброблення, а це дасть змогу отримати водно-вапняну суспензію з покращеною активністю та в подальшому активізувати процес очищення соків буряко-цукрового виробництва.

Отримані результати досліджень свідчать про перспективність застосування електрогідрравлічного оброблення в буряко-цукровому виробництві як способу активації водно-вапняної суспензії за рахунок подрібнюючої дії на оброблюваний об'єкт.

Список літератури: 1. Сапронов А.Р. Технология сахарного производства / А.Р. Сапронов. – М.: Агропромиздат, 1986. – 431с. 2. Лосева В.А. Известь: производство и применение в сахарной промышленности / В.А. Лосева. – Воронеж: Воронежская гос. технологическая академия, 2003. – 224 с. 3. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект / Л.А. Юткин. – М.: Машгиз, 1955. – 50 с. 4. Орлов И.Н. Электротехнический справочник: В 3 т. / И.Н. Орлов. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – Т. 3. – Кн. 2. – 616 с. 5. Ребиндер П. А. О термодинамически равновесных двухфазных дисперсных системах / П.А. Ребиндер // Коллоидный журнал. – 1970 – Т. 32. – 480 с. 6. Рева Л.П. Влияние ионов кальция на денатурацию белкового осадка / Л.П. Рева // Сахарная промышленность. – 1979. – № 11. – С. 20 – 22. 7. Бобровик Л.Д. Физико-химические основы очистки в сахарном производстве / Л.Д. Бобровик. – К.: Вища школа, 1994. – 251 с. 8. Даишева Н.М. Взаимодействие гидроксида кальция с сахарами диффузионного сока / Н.М. Даишева, Ю.И. Молотилин // Известия вузов. Пищевая технология. – 1990. – № 4. – С. 17 – 18. 9. Руководство по эксплуатации прибора „Mastersizer μ ”. – Mastersizer Micro: Malvern Instruments Ltd., 2000. 10. О расслаивании и некоторых других свойствах известковой суспензии : сб. трудов НИПИ силикатобетона. – Таллин, 1967. – № 1. – С. 29 – 45.

Я.А. ПОКРОЕВА, Л.Л. БРАГИНА, докт. техн. наук,
Г.К. ВОРОНОВ, канд. техн. наук, **О.В. ШАЛЫГИНА**, канд. техн. наук,
О.В. САВВОВА, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СУХИХ ГОТОВЫХ СМЕСЕЙ ТИПА "PREMIX" ДЛЯ ШЛИКЕРНОГО ЭМАЛИРОВАНИЯ

В статті розглянути особливості отримання сухих готових сумішей типу «Premix» для шликерного емалювання сталевих виробів з мало вуглецевих сталей. Досліджено вплив дефлокулюючої добавки – ксантанової камеді на технологічні та реологічні властивості шликерів, а також на якість покриття.

In article features of dry ready mixes «Premix» type reception for slip enamelling of low carbon steels are considered. Influence of deflocculant additives - xantan gum on technological and rheological properties of slips, and also on coatings quality is investigated.

Введение. В Украине многими заводами производителями стальной эмалированной продукции освоено применение сухих тонкодисперсных порошков для шликерного эмалирования, так называемых порошков Ready to use (RTU), или Premix [1].

Применение такого вида смесей позволяет исключить на предприятии помольное отделение, а также отделение для хранения шликеров и заправочных средств.

Известны два способа изготовления сухих смесей для шликерного эмалирования [2]: сухим помолом всех составляющих (фритты, глинистых компонентов, тугоплавких наполнителей, органических и неорганических стабилизаторов суспензии) либо мокрым помолом тех же компонентов с последующей сушкой полученного шликера.

Одной из областей эмалирования, где широко применяются рассматриваемые смеси, является производство электроводонагревателей (ЭВН) [3].

При традиционном мокром измельчении определяющую роль в получении шликера играет вода, которая оказывает сложное воздействие на коллоидно-химические процессы в системе дисперсная фаза – дисперсионная среда. Протекают такие процессы, как адсорбция, ионный обмен, на границе раздела фаз образуется двойной электрический слой (ДЭС), которые определяют взаимодействие жидкой и твердой фаз и обеспечивают соответствующую

шие качественные характеристики шликера. Свойства шликера определяются дефлокуляцией твердой фазы, выражающейся в том, что теряется способность образовывать сгустки слипшихся частиц или флокул, приводящая к появлению конгломератов. В этом случае частицы эмалевой фритты находятся в дефлокулированном состоянии (отделены друг от друга жидкостью), шликер приобретает устойчивость и хорошие технологические свойства [4]. После помола шликер подвергают старению в течение 24 – 48 часов, основное назначение которого состоит в стабилизации свойств шликера. При этом продолжаются процессы разрушения поверхности зерен эмали, дальнейшее коллоидное раздробление и набухание глины и бентонита, сопровождающееся адсорбцией ионов на поверхности частиц [5]. Все эти процессы, интенсивно идущие в первые дни после помола, с течением времени замедляются. В смеси «Premix» воду добавляют за 6 – 12 часов перед нанесением на изделие. В этом случае адсорбция, ионный обмен, образование ДЭС начинают происходить только после перемешивания с ней. Для ускорения приготовления шликера и улучшения его технологических свойств в смеси «Premix» добавляют добавки, способствующие дефлокуляции частиц – поверхностно-активные и высокомолекулярные вещества [2, 4].

В связи с вышеизложенным, целью данной работы явилась установка влияния дефлокулирующих добавок и способа получения шликеров из сухих смесей на реологические свойства этих шликеров и соответствующих эмалевых покрытий.

Материалы и методика эксперимента. В качестве добавки, улучшающей дефлокуляцию частиц, использовали ксантановую камедь [4]. В качестве стеклокомпонета использовали безгрунтовую химически стойкую стеклоэмаль на основе системы $R_2O - RO - Al_2O_3 - ZrO_2 - B_2O_3 - SiO_2$, где R_2O – оксиды натрия и калия, RO – оксид кальция.

Тугоплавкими наполнителями явились кварцевый песок и $ZrSiO_4$.

Как стабилизаторы суспензий были использованы Часов-ярская глина Ч-0, бентонит и аэросил, как электролит – нитрит натрия.

Состав исследуемой сухой смеси (масс. ч.): фритта – 100; песок кварцевый – 15; циркон – 5; аэросил – 5; глина Ч-0 – 6; бентонит 0,1; нитрит натрия $NaNO_2$ – 0,05; бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – 0,2; карбонат магния $MgCO_3$ – 0,1.

Смеси готовили в лабораторной шаровой мельнице сухим помолом.

Смеси считались готовыми при остатке 3 % от массы сухого порошка на сите № 015. Затем сухие смеси тщательно перемешивали с 40 масс. ч. воды

до образования однородной суспензии и выдерживали в течение 12 ч. Одновременно изучали шликер полученный традиционным способом из исходной смеси композиции указанного выше состава с добавлением воды 40 масс. ч.

Определение вязкости полученных шликеров осуществляли на ротационном вискозиметре Брукфильда по методике [8].

Для определения седиментационной устойчивости эмалевых шликеров 100 мл суспензии наливали в мерный стакан и выдерживали в течение 24 ч.

После определения высоты светлого слоя воды, полученного после выдержки, рассчитывали устойчивость шликера по формуле:

$$У = [(Н - h)/Н] \cdot 100 \%$$

где $У$ – устойчивость, %; $Н$ – общая высота шликера в сосуде, мм; h – высота светлого слоя отстоявшейся воды, мм.

Качество полученных покрытий оценивали по блеску, наличию пор, сколов, пузырей визуальным способом, кислотостойкости по ISO 2722 и прочности сцепления по ISO 2723.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Важнейшей реологической характеристикой эмалевых шликеров является вязкость. Эмалевые шликеры относятся к так называемым структурированным системам, для которых характерно наличие неньютоновской, или структурной вязкости.

Согласно Л.Д. Свирскому [6], эмалевые шликеры с удовлетворительными реологическими свойствами при нанесении на изделия сложной формы должны обладать структурной вязкостью η в пределах 0,1 – 0,2 Па·с.

При этом следует принимать во внимание критическую скорость $v_{кр}$ – предельную скорость, при которой наступает структурно-вихревое движение, а структурная вязкость достигает $\eta = 1,5$ Па·с. [6, 7].

На графиках зависимости $\eta = f(\dot{\gamma})$ это наблюдается при переходе вязкости в постоянные значения при увеличении скорости деформации (рис. 1 – 3).

Кривые вязкости всех полученных шликеров имеют аналогичный характер при высоких скоростях деформации и значительно отличаются от минимальных.

Так вязкость шликера, полученного из сухой смеси без дефлокулирующей добавки (рис. 1) имеет значительно высокие показатели $\eta = 28$ Па·с при начальных скоростях деформации и низкие значения при наступлении

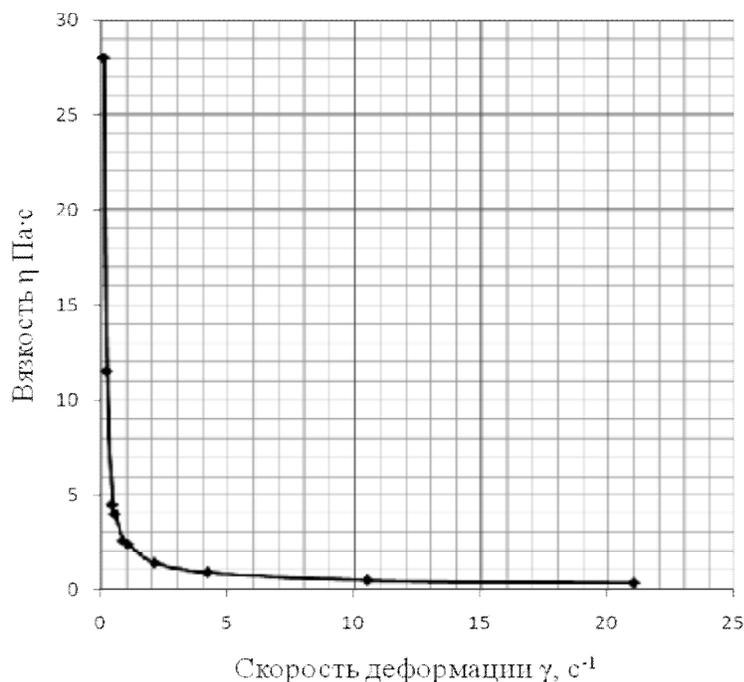


Рис. 1. Зависимость $\eta = f(\gamma)$ для шликера полученного из сухой смеси без ВМС

Но при достижении структурно-вихревого движения $\eta = 3,4 \text{ Па}\cdot\text{с}$. По всей видимости, это обусловлено окончанием процессов ионного обмена,

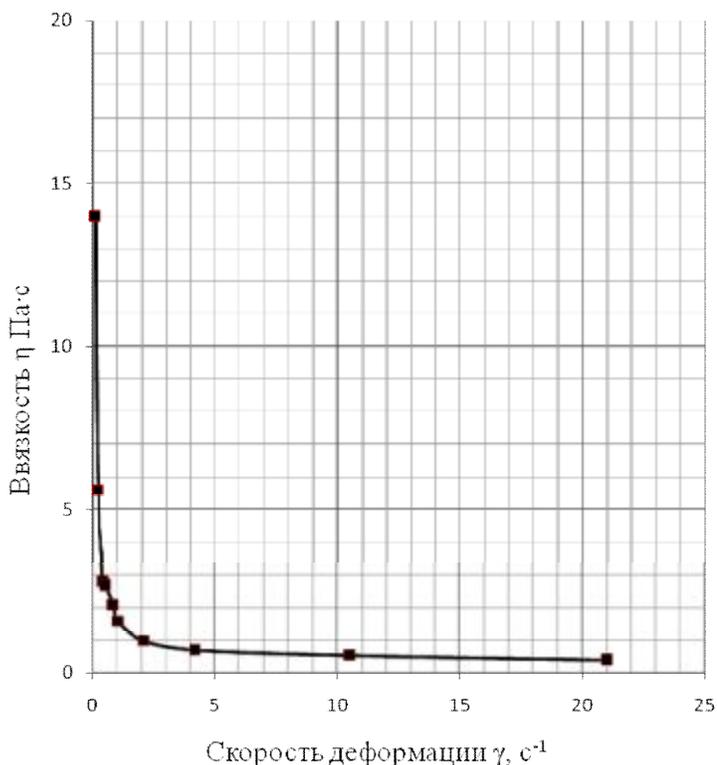


Рис. 2. Зависимость $\eta = f(\gamma)$ для шликера полученного из сухой смеси с ВМС

структурно-вихревого движения $\eta = 1,6 \text{ Па}\cdot\text{с}$, тогда как добавка ксантановой камеди значительно снижает этот показатель до $\eta = 14 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (рис. 2), а значение при структурно-вихревом движении

$\eta = 2,8 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Однако это значение практически в два раза превышает этот же показатель у шликера полученного традиционным способом – помолем с водой (рис. 3) $\eta = 6,8 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Но при достижении структурно-вихревого движения $\eta = 3,4 \text{ Па}\cdot\text{с}$. По всей видимости, это обусловлено окончанием процессов ионного обмена, адсорбции, формировании двойного электрического слоя у шликера полученного традиционным способом.

А у шликеров из сухих смесей эти процессы начинают протекать только после перемешивания с водой, тогда как у традиционных шликеров они начинаются уже при помолем.

Как видно из графиков зависимости $\eta = f(\gamma)$ при достижении структурно-вихревого движения вязкость традиционного шликера и вязкость шликера из сухой смеси с ВМС очень близки.

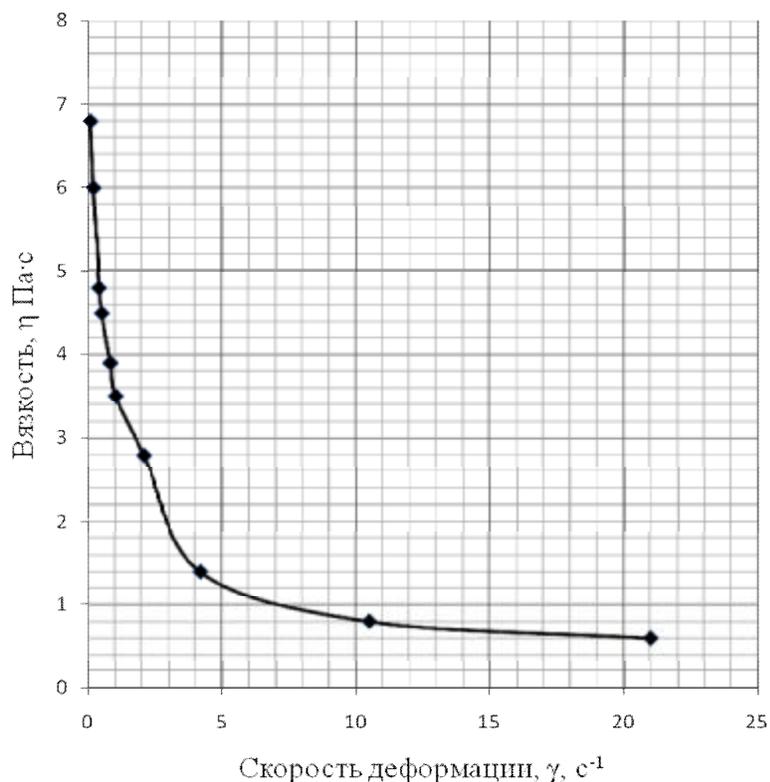


Рис. 3. Зависимость $\eta = f(\gamma)$ для шликера полученного традиционным способом

онным способом находились в этих пределах.

Полученные шликера наносили на малоуглеродистую сталь 08кп, толщиной 1,5 мм. Шликер из сухой смеси без ксантановой камеди плохо наносился и стекал, не задерживаясь на подложке – из-за низкой кроющей способности 4,2 г/дм². кроющая способность должна быть не менее 7 – 8 г/дм².

Два других шликера обладали кроющей способностью в допустимых пределах. Покрытия сушили при температуре 200 °С и обжигали при температуре 840 °С 4 мин. Покрытие из сухой смеси без дефлокулирующей добавки характеризовалось разнотолщинностью, покрытия из сухой смеси с добавкой ксантановой камеди и шликера полученного мокрым измельчением имели равномерную толщину. Все покрытия не имели видимых дефектов.

Вывод.

Полученные данные свидетельствуют о том, что шликера полученные сухим способом с дальнейшим добавлением воды не обладают необходимыми технологическими и реологическими характеристиками, т.к. в них не успевают пройти физико-химические процессы.

Именно этот показатель и характеризует удовлетворительные т.н. покровные свойства шликера на стальные изделия.

Седиментационная устойчивость шликера из сухой смеси без ВМС составила 85 % – рабочий показатель данного свойства должен находиться в пределах 96 – 98 %.

Устойчивость шликера из смеси с ВМС и шликера измельченного традици-

Поэтому для стабилизации необходимо вводить дефлокулирующие добавки.

Список литературы: 1. Брагина Л.Л. Технология эмали и защитных покрытий: [учеб. пособие] / [Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый и др.]; под ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с. 2. Pat. 7410672 B2 US, Int. Cl. B05D 3/02. Water-resistant porcelain enamel coatings and method of manufacturing same / Waters J.D., Knoeppel R.O., Pfendt G.; assignee AOS Holding Company, Wilmington DE. – № 10/190957; filed jul. 8, 2002; date of patent aug. 12, 2008. 3. Thiele H.-J. Boiler Water Heater Inside Coating with Wet Enamel / H.-J. Thiele // Proc. of 20th Intern. enamellers Congr., Istanbul. 2005. – P. 93 – 100. 4. Савин Л.С. Эмалевый шликер / [Л.С. Савин, В.М. Гладуш, Ю.Л. Савин и др.]. – М.: ВНИИЭСМ, 1992. – 19 с. 5. Эмалирование металлических изделий / под ред. В.В. Варгина. – Л.: Машиностроение, 1972. – 796 с. 6. Свирский Л.Д. Жаростойкие покрытия на основе эмалей и огнеупорных веществ: дис. ... доктора техн. наук: 05.17.11 / Лазарь Давидович Свирский. – Харьков, 1968. – 494 с. 7. Петцольд А. Эмаль / А. Петцольд: [пер. с нем.]. – М: Metallургия, 1958. – 512 с. 8. D 2196 – 99 Test method for rheological properties of Non-Newtonian materials by rotational (Brookfield) viscometer. Philadelphia: ASTM Committee D-1, 1999. – P. 214 – 217.

Поступила в редколлегию 15.05.09

УДК 666.7.02

Е.Е. СТАРОЛАТ, Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОТЛИВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛИТОЙ НИТРИДРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

В статті досліджено властивості нітридкремнієвої кераміки зі спікаючими добавками з Al_2O_3 та Y_2O_3 , отриманої литтям на етилсилікатному зв'язуючому. Вивчено вплив гідростатичної обробки нітридкремнієвої кераміки на властивості, структуру і фазовий склад отриманого матеріалу.

In article the properties of silicon nitride ceramics with sintering additives of Al_2O_3 and Y_2O_3 received by casting on ethyl silicate binding have been investigated. Influence of hydrostatic processing of silicon nitride ceramics upon properties, structure and phase composition of the received material has been studied.

Уникальное сочетание свойств Si_3N_4 и материалов на его основе определяет широкий спектр применения этой керамики в самых разнообразных об-

ластях современной техники [1–3]. Вместе с тем, особенности кристаллохимического строения Si_3N_4 затрудняют спекание нитридкремниевых материалов и получение высокоплотных изделий, что требует введения в составы добавок для улучшения спекания [4–8]. Также известно, что дополнительная гидростатическая обработка сырца (ГСО) способствует повышению плотности спеченных материалов [9].

Целью данной работы являлось исследование влияние ГСО на физико-механические свойства и структуру керамики на основе Si_3N_4 , полученной литьем на золь-гель связующих.

Образцы изготавливали из порошка Si_3N_4 , измельченного до величины преобладающего размера частиц - менее 1 мкм. В качестве комплексной спекающей добавки использовали смесь оксидов алюминия и иттрия (взятых в различных соотношениях), которую вводили в количестве 5-10 %. Отлитые в виде балочек нитридкремниевые заготовки помещали в эластичные оболочки и подвергали гидростатическому прессованию при давлениях 1,0 – 2,0 ГПа.

При применении ГСО наблюдали повышение плотности отливок, значительное снижение пористости отлитого и спеченного материала, увеличение его прочности при изгибе (рис. 1 – 3).

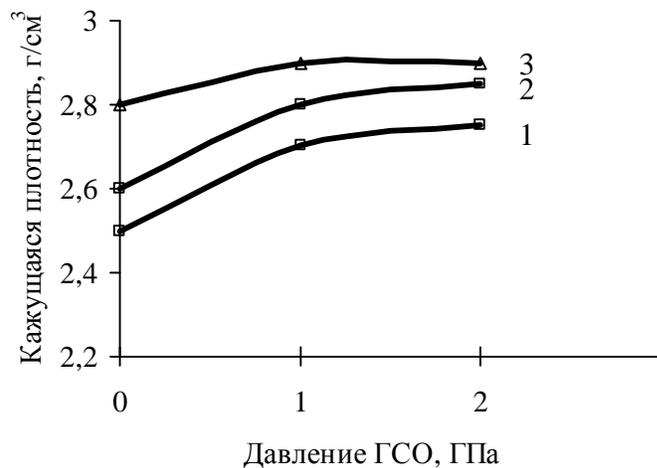


Рис. 1. Влияние количества спекающей добавки (1 – 5 %, 2 – 7 %, 3 – 10 %) на плотность нитридкремниевой керамики, подвергнутой ГСО

Воздействие ГСО эффективно уже при давлении 1 ГПа, особенно для образцов с высоким содержанием в шихте комплексной спекающей добавки. Термообработанные образцы, содержащие 10 % спекающей добавки, после ГСО при этом давлении имели нулевую пористость (рис. 2).

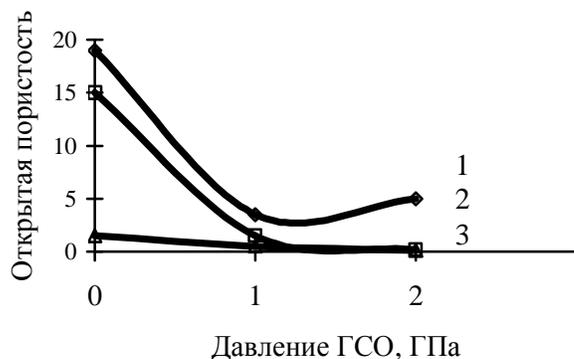


Рис. 2. Изменение пористости нитридкремниевой керамики со спекающей добавкой (1 – 5 %, 2 – 7 %, 3 – 10 %), обожженной при 1600 °С после ГСО

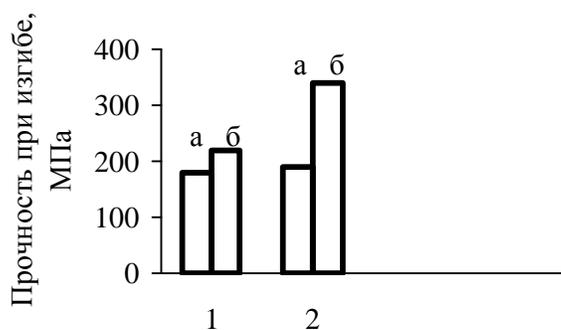


Рис. 3. Прочность нитридкремниевой керамики со спекающими добавками (1 – 7 %, 2 – 10 %) после ГСО (а – 0,6 – 2 ГПа)

Исследование свойств нитридкремниевой керамики, полученной литьем масс на самотвердеющих золь-гель связующих, показало, что особенно эффективно применение гидростатической обработки сырца при одновременном увеличении количества активизирующей спекание Si_3N_4 комплексной добавки из Al_2O_3 и Y_2O_3 . Если при введении добавки (с меньшим содержанием оксида иттрия) в количестве 5 % в обработанных давлением образцах открытая пористость составляла ~ 5 %, то уже при увеличении количества добавки до 7 % образцы имели пористость, близкую к нулю, в результате создания оптимальных условий для спекания Si_3N_4 . Такой результат для образцов, не обработанных ГСО, достигали только при увеличении количества добавки в шихте до 10 %. Прочность при изгибе последних была значительно выше после обработки сырца ГСО.

Петрографические исследования фазового состава и структуры полученной керамики показали, что в образцах, подвергнутых ГСО, повышалось

содержание Si_2ON_2 и снижалось количество $\beta\text{-SiC}$. При повышении давления ГСО уменьшалось количество пор, изменялись их размеры и форма (рис. 4). Так образцы с 5 % опекающих добавок без ГСО содержали поры округлой и неправильной формы размером 7 – 15 мкм (максимальный размер – 50 мкм), единичные поры с размером до 200 мкм.

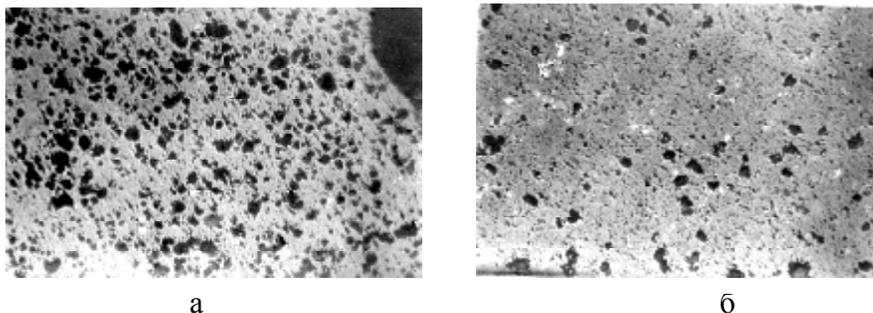


Рис. 4. Распределение пор в нитридикремниевой матрице до гидростатической обработки (а) и после ГСО при давлении 2 ГПа, $\times 240$

После ГСО при $P = 1$ ГПа образцы содержали в основном округлые поры размером 4 – 10 мкм, единичные – до 100 мкм. Присутствовали также поры с размерами, характерными для необработанных ГСО образцов, которые исчезали после ГСО при давлении 2 ГПа. Известно, что изменение формы пор в сторону их округления способствует повышению прочностных свойств, т.к. снижается количество концентраторов напряжений. При повышении давления гидростатической обработки до 2 ГПа распределение пор в матрице материала становилось более равномерным. Эти образцы также отличались несколько большей кристаллизацией оксинитрида кремния в связующей массе. Применение ГСО способствовало созданию однородной тонкозернистой структуры даже в образцах, когда таковая не устанавливалась при формовании и спекании в результате агрегации порошков или неравномерного распределения связующего. Петрографические исследования спеченных образцов после ГСО подтвердили, что с увеличением количества добавки с 5 до 7 % незначительно возрастает содержание оксинитридной и стекло- фаз в расплаве, однако, их количества достаточно для резкого снижения пористости. Кроме того, в образцах, содержащих 7 % комплексной спекающей добавки, наблюдали появление тонкокристаллической фазы, соответствующей алюмоиттриевым гранатам (ИАГ). Увеличение количества последних до 3 – 4 % при введении 10 % этого активатора спекания способствовало повышению прочности изделий. Для образцов с более высоким со-

держанием Y_2O_3 в составе комплексной активирующей спекание добавки (при сохранении неизменным общего количества добавки) закономерности изменения фазового состава спеченной керамики были аналогичными. Однако, появление ИАГ зафиксировано уже при введении 5 % комплексной добавки. Известно, что применение ГСО давлением 2 ГПа приводит к дроблению и растрескиванию частиц оксидных порошков, а также к образованию в них дислокаций повышенной плотности. Поскольку все неоднородности строения кристаллической решетки, включая поверхности частиц и дислокации, способствуют образованию и росту частиц новой фазы, это объясняет возникновение алюмоиттриевых гранатов в нитридокремниевой матрице.

В результате петрографических исследований фазового состава образцов, подвергнутых ГСО, можно сделать предположение, что в результате армирования связующей массы оксинитридного состава алюмоиттриевыми гранатами может повышаться прочность нитридокремниевой керамики при изгибе при комнатной температуре.

Таким образом установлено, что для повышения физико-механических свойств литой нитридокремниевой керамики на этилсиликатной связке целесообразно применение ГСО отливок и использование комплексной спекающей добавки при $Y_2O_3 > Al_2O_3$ в количестве от 5 до 10 %.

Список литературы: 1. Андриевский Р.А. Нитрид кремния и материалы на его основе / Р.А. Андриевский, И. И. Спивак. – М.: Металлургия, 1984. – 137 с. 2. Гнесин Г.Г. Развитие неоксидных керамических материалов на основе карбида и нитрида кремния / Г.Г. Гнесин // Порошковая металлургия. – 1995. – № 7. – С. 24 – 32. 3. Dusza J. Enhanced creep resistant silicon-nitride-based nanocomposite / [J. Dusza, J. Kovalcik, P. Hvizdos and oth.] // J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – V. 88. – № 6. – P. 1500 – 1503. 4. Гнесин Г.Г. Спекание материалов на основе SiC и Si_3N_4 / Г.Г. Гнесин // Порошковая металлургия. – 1984. – № 9. – С. 20 – 26. 5. Jiasheng Zou. Dynamic study in partial transient liquid phase bonding of Si_3N_4 / [Zou Jiasheng, Chu Yaji, Xu Zhirong, Chen Guang] // China Weld. – 2004. – 13. – № 2. – P. 101 – 105. 6. Чевыкалова Л. А. Возможность получения плотной и высокотемпературной керамики на основе Si_3N_4 с минимальным количеством активатора спекания / [Л. А. Чевыкалова, Л. А. Плясункова, И. Ю. Селина и др.] // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ): труды Международной конференции, Москва, 27 – 30 авг., – 2003. М.: Знание, 2004. – С. 558 – 563. 7. Huang Zhiyong. Спекание без приложения давления керамики из Si_3N_4 с добавкой системы $MgO - Al_2O_3 - Si_2ON_2$ в качестве флюса / [Zhiyong Huang, Xuejian Liu, Liping Huang and oth.] // Guisuan yuan xuebao. J. Chin. Ceram. Soc. – 2004. – V. 32, № 2. – С. 139 – 143. 8. Luo Xuetao. Microstructural characterization and mechanical properties of self-reinforced Si_3N_4 ceramics containing high oxynitride glass / [Xuetao Luo, Lifu Chen, Qianjun Huang, Litong Zhang] // J. Univ. Sci. and Technol. Beijing. – 2004. – V. 11. – № 4. – P. 329 – 333. 9. Волков К.В. Упрочнение материалов методами гидропрессования / [К.В. Волков, А.И. Капустин, В.З. Спусканюк, Ю.Ф. Черный]. – К.: Наукова думка, 1991. – 196 с.

УДК 666.946.3:666.9.015.7

В.В. ТАРАНЕНКОВА, канд. техн. наук, **Т.В. ШЕПЕЛЬ**, студент,
В.А. САВЧЕНКО, студент, НТУ «ХПИ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ БАРИЙСОДЕРЖАЩЕГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

У статті наведено результати досліджень фазового складу продуктів гідратації трійної сполуки $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ та барійвмісного портландцементу на її основі із залученням рентгенофазового та диференціально-термічного методів аналізу. Розраховано енергію активації процесів дегідратації гідросилікату барію $BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (II) та дисоціації гідроксиду барію.

The results of researches of phase composition of hydration products for ternary compound $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ and barium-containing portland cement on its base by using the differential thermal and x-ray diffraction methods of analysis are given. Activation energy for processes of dehydration of barium hydrosilicate $BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (II) and barium hydrate is calculated.

Обычный портландцемент не является специальным вяжущим и, как правило, используется в качестве общестроительного материала. Введение оксида бария в сырьевую смесь для получения портландцемента, по нашему мнению, может придать ему ряд ценных специальных свойств, что позволило бы значительно расширить области его использования, например, при тампонировании газовых и нефтяных скважин или возведении защитных сооружений атомной энергетики.

Главными составляющими портландцементного клинкера являются: алит – основой, которого является трехкальциевый силикат, белит – на основе дикальциевого силиката, трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит. Однако, из литературных источников известно:

1) трехкальциевый силикат в присутствии BaO разлагается с образованием твердых растворов на основе дикальциевого силиката и свободного оксида кальция [1];

2) ортосиликат кальция Ca_2SiO_4 не сосуществует с ортосиликатом бария Ba_2SiO_4 и между ними находится тройное соединение состава $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ [2 – 4], поэтому все составы барийсодержащих портландцементов необходимо проектировать с учетом этого соединения;

3) в литературе отсутствуют данные о продуктах гидратации тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$, и, как следствие, сведения о продуктах гидратации барийсодержащих цементов, полученных на его основе.

В предыдущих работах [5 – 7] нами был синтезирован и исследован монофазный цемент на основе тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$.

Физико-химические испытания показали, что образцы на основе гидратированного $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ характеризуются невысокой механической прочностью – не более 23 МПа после 28 суток твердения в нормальных условиях.

В отличие от $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ барийсодержащий портландцемент (БПЦ-1), полученный на его основе, характеризуется высокой механической прочностью и уже к 7 суткам твердения достигает прочности на сжатие 40 МПа, а к 28 суткам – 50 МПа [8].

Поскольку исследование процессов гидратации и фазового состава продуктов твердения цемента имеет важное значение для прогнозирования его физико-механических свойств, нами с привлечением современных методов физико-химического анализа были изучены продукты гидратации тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ и барийсодержащего портландцемента (БПЦ-1), основными клинкерными фазами которого являются $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ (до 85 масс. %), моноалюминат бария $BaAl_2O_4$ и четырехкальциевый алюмоферрит $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$.

Из литературы [9] известно, что процесс гидратации ортосиликата бария протекает следующим образом:

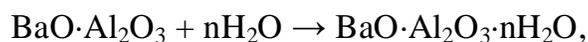


т.е. имеет место гидролиз (в отличие от гидратации силикатов кальция и стронция).

Относительно $Ba(OH)_2$ сообщается [9], что, подобно $Sr(OH)_2$, он образует несколько кристаллогидратов, а именно: $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$, $Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$ и $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, причем октогидрат $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ является наиболее устойчивой формой гидроксида бария при нормальных условиях.

Авторы [10] отмечают, что гидроксид бария легко карбонизируется углекислотой на воздухе с образованием $BaCO_3$.

В работах [9, 11] отмечается, что реакция гидратации моноалюмината бария в общем протекает по схеме:



причем вода в гидроалюминатах бария имеет цеолитный характер, так как удаляется в широком интервале температур.

На основании вышеизложенного мы предположили, что основными продуктами гидратации тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$, находящегося на конноде $Ca_2SiO_4 - Ba_2SiO_4$ (в области примыкающей к ортосиликату бария – 60 масс. % Ba_2SiO_4), будут гидросиликаты бария $BaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$ и гидроксид бария $Ba(OH)_2$.

Кроме того, исходя из фазового состава синтезированного барийсодержащего портландцемента (БПЦ-1), в продуктах гидратации последнего могут еще присутствовать гидроалюминаты бария.

Рентгенофазовый анализ гидратированных образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3М (излучение $Co K\alpha$), дифференциально-термический анализ (до 1000 °С, скорость подъема температуры 13 °С/мин) – на дериватографе Q-1500D системы F.Paulik-J.Paulik-L.Erdey.

На рентгенограмме гидратированного тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ после 28 суток твердения в нормальных условиях (рис. 1) наблюдается некоторое уменьшение дифракционных максимумов, соответствующих исходному негидратированному соединению ($d \cdot 10^{-10} = 4,103; 2,941; 2,864; 2,43; 2,344; 2,052; 1,854; 1,711; 1,668; 1,653; 1,539; 1,472; 1,433$ м), что очевидно связано с процессами гидратации, протекающими при взаимодействии $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ с водой. В результате этих процессов количество непрореагировавшего вещества уменьшается и образуются новые фазы – кристаллогидраты.

Также на рентгенограмме (рис. 1) фиксируются дифракционные максимумы, соответствующие гидросиликату бария $BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (II) или в сокращенной форме записи BSH (II) ($d \cdot 10^{-10} = 4,525; 3,675; 3,463; 2,605; 2,017; 1,939; 1,927; 1,827$ м). Данное соединение предположительно представляет собой бариевый дигидромоносиликат с формулой BaH_2SiO_4 [12]. Известен другой вариант состава этого кристаллогидрата – $BaO \cdot SiO_2 \cdot (1 \div 1,3)H_2O$ (II). Следует отметить, что для пиков BSH (II) на рентгенограмме характерно некоторое диффузное размытие дифракционных максимумов, что, вероятно, связано с микроискажениями кристаллической решетки. Указанный факт хорошо согласуется с данными авторов [13], которые сообщают, что гидросиликат бария $BaO \cdot SiO_2 \cdot 1,2H_2O$ представляет собой неупорядоченный пластинчатый кристалл с частично нарушенной трансляционной симметрией. Результаты дифференциально-термического анализа гидратированного $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$, представленные на рис. 2, показывают, что на кривой ДТА фиксируются четыре эндотермических и один экзотермический эффект.

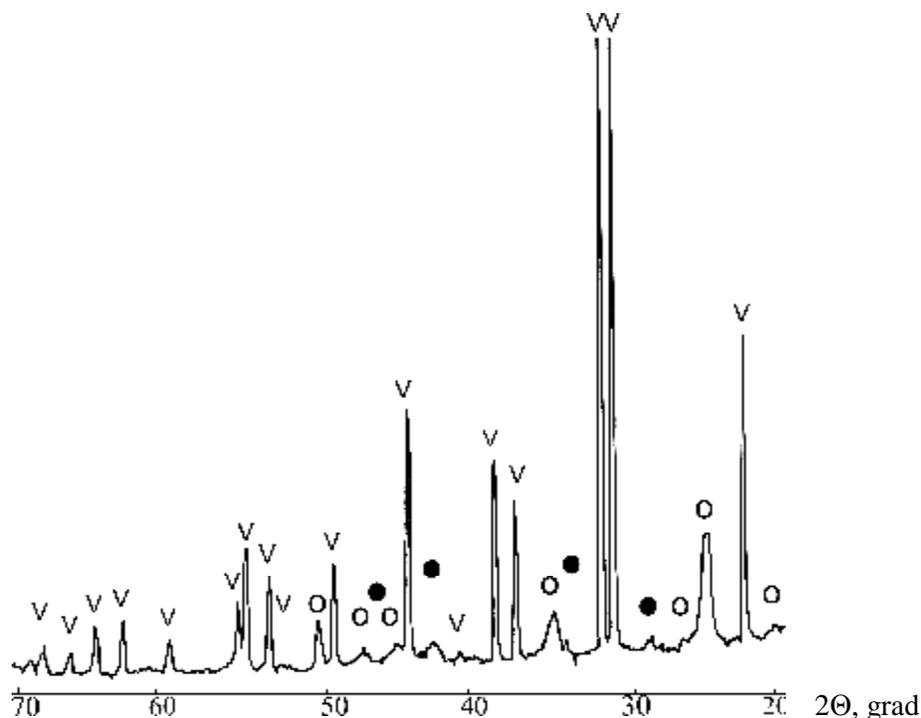


Рис. 1. Рентгенограмма гидратированного тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ после 28 суток твердения: V – $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$; O – $BaO \cdot SiO_2 \cdot 1,2H_2O$ (BSH (II)); • – $BaCO_3$.

Эндотермический эффект при температуре $170\text{ }^\circ\text{C}$ соответствует удалению физически связанной воды и потере 1 моля H_2O гидросиликатом бария $BaO \cdot SiO_2 \cdot 1,2H_2O$ [13]. При $540\text{ }^\circ\text{C}$ происходит эндотермическая потеря 0,2 моля H_2O из гидросиликата бария, а при $670\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается экзотермический эффект, соответствующий перестройке кристаллической решетки метасиликата бария. Эндотермический эффект при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ отвечает ступенчатому удалению гидратной воды из октогидрата бария $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, которое заканчивается его полной диссоциацией в интервале температур $800 - 860\text{ }^\circ\text{C}$ [9].

Одной из важных задач исследования кинетики химических процессов является расчет энергии активации, т. е. определение избыточного количества энергии, которым должна обладать молекула в момент столкновения, для того, чтобы началась химическая реакция.

Энергия активации процесса может быть рассчитана по данным дифференциально-термического анализа, с помощью которого можно одновременно определять четыре характеристики одного образца: температуру (Т), изменение веса (ТГ), скорость изменения веса (ДТГ) и изменение теплосодержания вещества (ДТА) [12].

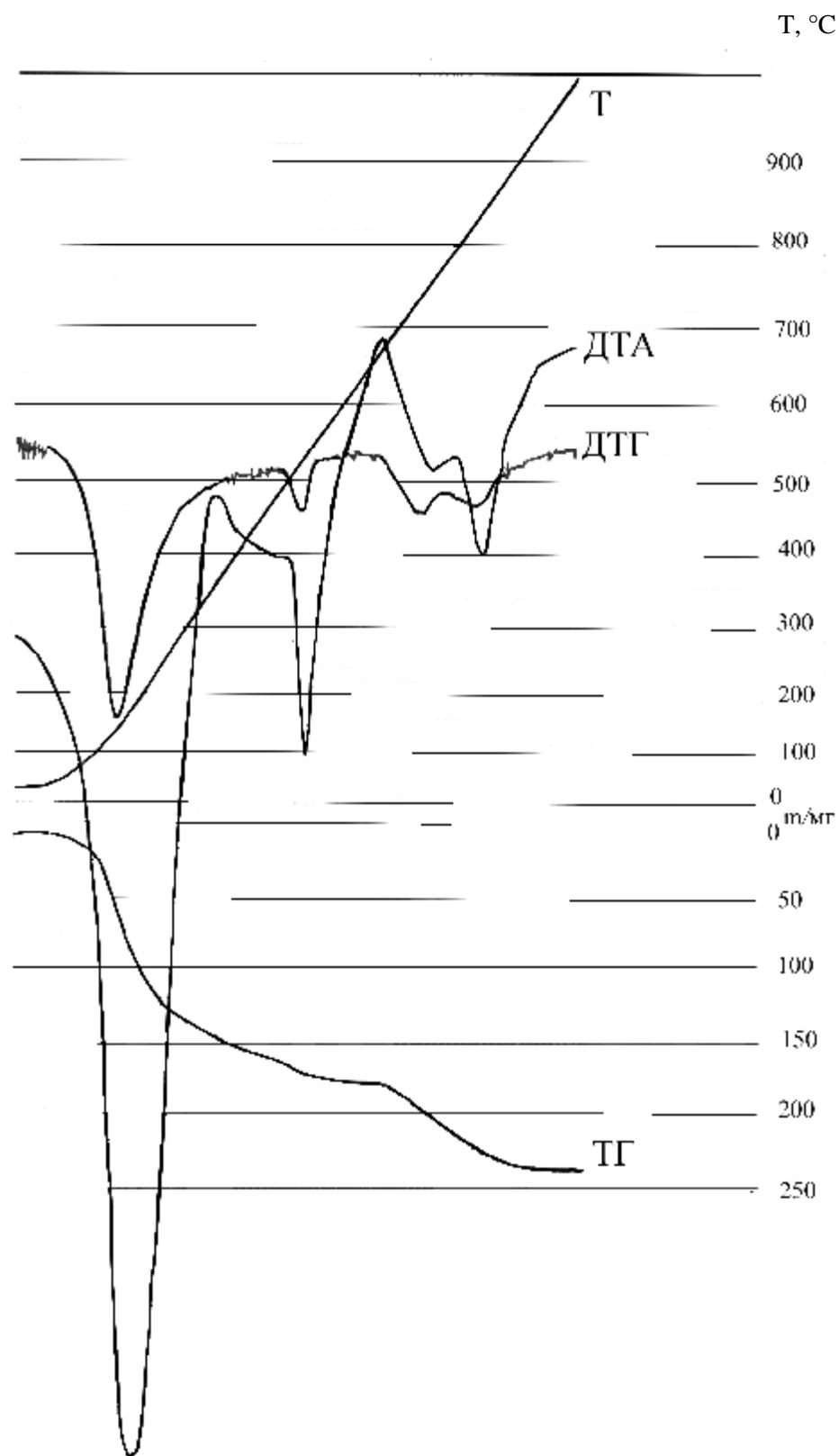


Рис. 2. Кривые ДТА гидратированного тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ после 28 суток твердения

В соответствии с методикой, изложенной в [14], нами была рассчитана энергия активации процессов дегидратации гидросиликата бария BSH (II) (эндотермические эффекты при температурах 170 °С и 540 °С) и процесса диссоциации гидроксида бария (эндотермический эффект при температуре 840 °С).

Энергию активации на основе термогравиметрических данных для процессов разложения не сопровождающихся образованием промежуточных продуктов определяют по формуле:

$$E = \frac{\ln \ln \frac{W_O - W_K}{W_T - W_K}}{q} \cdot R \cdot T_S^2,$$

где E – энергия активации, Дж/моль; W_O – масса образца в начале реакции, мг; W_K – конечная масса образца, мг; W_T – масса образца при данной температуре, мг; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(К·моль)); T_S – опорная температура, при которой скорость разложения вещества является максимальной, К; $\theta = T - T_S$ – разница между данной и опорной температурами.

При расчете энергии активации необходимо определить температуру начала и конца реакции. Для этого на кривой ДТА или ДТГ при наличии пика определяют точку, соответствующую началу реакции (точку, в которой происходит первичное отклонение кривой от базовой линии). Через эту точку вычерчивают вертикальную прямую, пересекающую кривые Т и ТГ. Таким образом на термограмме фиксируется начало реакции разложения. Затем через определенные интервалы температуры на кривой Т отмечают и нумеруют ряд точек, которые проецируют на кривые ДТА, ДТГ и ТГ. Последняя из этих точек соответствует температуре окончания реакции разложения.

Для определения веса образца в начале и в конце реакции на кривой ТГ в точке, соответствующей началу реакции, определяют изменение веса образца (Δm_{T1} или Δm_H) и по следующей формуле вычисляют массу образца в начале реакции:

$$W_O = W_H - \Delta m_H,$$

где W_H – начальная навеска образца (1000 мг).

Масса образца в конце реакции рассчитывается по формуле:

$$W_K = W_H - \Delta m_K$$

где W_K – масса образца в конце реакции; Δm_K – потеря веса образца в конце реакции.

Для определения опорной температуры T_S необходимо опустить перпендикуляр максимума кривой ДТГ на кривую Т и определить температуру в К.

Полученные данные представлены в таблице.

Таблица

Результаты обработки термогравиметрических данных

$T, ^\circ\text{C}$	$\theta, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_T, \text{мг}$	W_T ($W_H - \Delta m_T$), мг	$\frac{W_O - W_K}{W_T - W_K}$	$Z = \ln \ln \frac{W_O - W_K}{W_T - W_K}$	$E = \frac{Z}{q} \cdot R \cdot T_S^2, \text{кДж/моль}$
1. $T_S = 170 ^\circ\text{C}$						
38	132	5	995	1,038	3,29	6,714
40	130	7	993	1,055	2,932	6,071
70	100	10	990	1,08	2,56	6,896
120	50	30	970	1,286	1,38	7,435
180	10	85	915	2,7	0,007	0,188
250	80	120	880	9	0,787	2,646
320	150	135	865	0	-	-
2. $T_S = 540 ^\circ\text{C}$						
515	25	165	835	17,5	1,05	101,8
528	12	170	830	35	1,27	256,6
549	9	172	828	58,3	1,4	377,12
568	28	175	825	0	-	-
3. $T_S = 840 ^\circ\text{C}$						
800	40	210	790	11,5	0,89	130,5
822	18	215	785	23	1,14	371,54
842	2	220	780	46	1,34	3930,5
864	24	225	775	0	-	-

Установлено, что энергия активации процесса удаления 1 моля H_2O из $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ составляет:

- $E_{a1} = 7,435$ кДж/моль;

процесса удаления оставшихся 0,2 молей H_2O из гидросиликата бария:

- $E_{a2} = 377,12$ кДж/моль;

процесса полной диссоциации $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:

- $E_{a3} = 3930,5$ кДж/моль.

На рис. 3 представлена рентгенограмма гидратированного барийсодержащего портландцемента БПЦ-1 после 7 суток твердения. Как было установлено ранее [8], одной из основных фаз БПЦ-1 является тройное соединение $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$, а также моноалюминат бария и четырехкальциевый алюмоферрит. На рентгенограмме (см. рис. 3) резко уменьшается величина интенсивности дифракционных максимумов, отвечающих основным клинкерным минералам, а некоторые из них исчезают совсем, например, для BaAl_2O_4 и $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$.

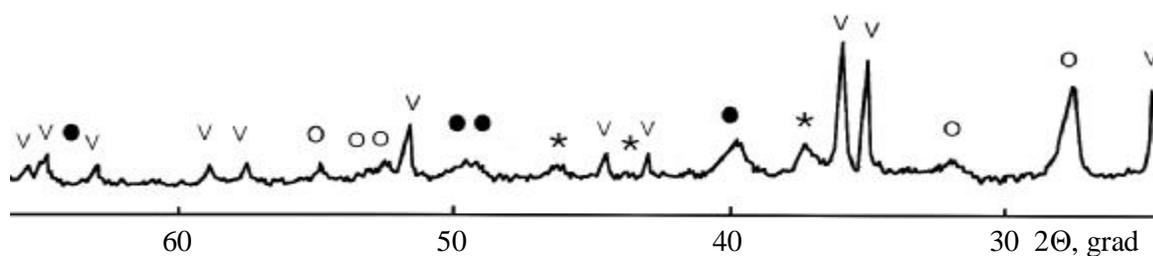


Рис. 3. Рентгенограмма БПЦ-1 после 7 суток твердения:

v – $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$; o – $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ (BSH (II)); ö – $\text{Ba} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (BAH); • – BaCO_3 .

На рентгенограмме фиксируются следующие дифракционные максимумы, соответствующие негидратированному $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ ($d \cdot 10^{-10} = 4,097; 2,935; 2,86; 2,43; 2,347; 2,052; 1,855; 1,713; 1,668; 1,655$ м). Одновременно наблюдается появление новых линий, соответствующих гидросиликату бария BSH (II) ($d \cdot 10^{-10} = 4,53; 3,676; 2,60; 2,026; 2,02; 1,937$ м), гидроалюминату бария состава $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (BAH) ($d \cdot 10^{-10} = 2,792; 2,38; 2,27$ м) и углекислому барью BaCO_3 ($d \cdot 10^{-10} = 3,206; 2,60; 2,144; 2,114; 1,673$ м).

ДТА гидратированного БПЦ-1 (рис. 4) очень похоже на ДТА гидратированного тройного соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$.

На кривой ДТА также присутствуют эндотермические эффекты, отвечающие постепенному удалению воды из гидросиликата бария BSH (II) (150°C и 550°C) и полной диссоциации гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при 860°C . Кроме того, на кривой ДТА наблюдается слабый экзотермический пик при 890°C , который, по нашему мнению, связан с процессом перекристаллизации в твердой фазе моноалюмината бария [11].

Отсутствие на рентгенограммах гидратированных вяжущих дифракционных максимумов, соответствующих октогидрату бария, вероятно, вызвано

тем, что он находится в гелеобразном или скрытокристаллическом состоянии.

С другой стороны, наличие на рентгенограмме дифракционных максимумов BaCO_3 , по-видимому, связано с карбонизацией углекислотой на воздухе гидроксида бария при его переходе из аморфного состояния в кристаллическое, что хорошо согласуется с данными [10].

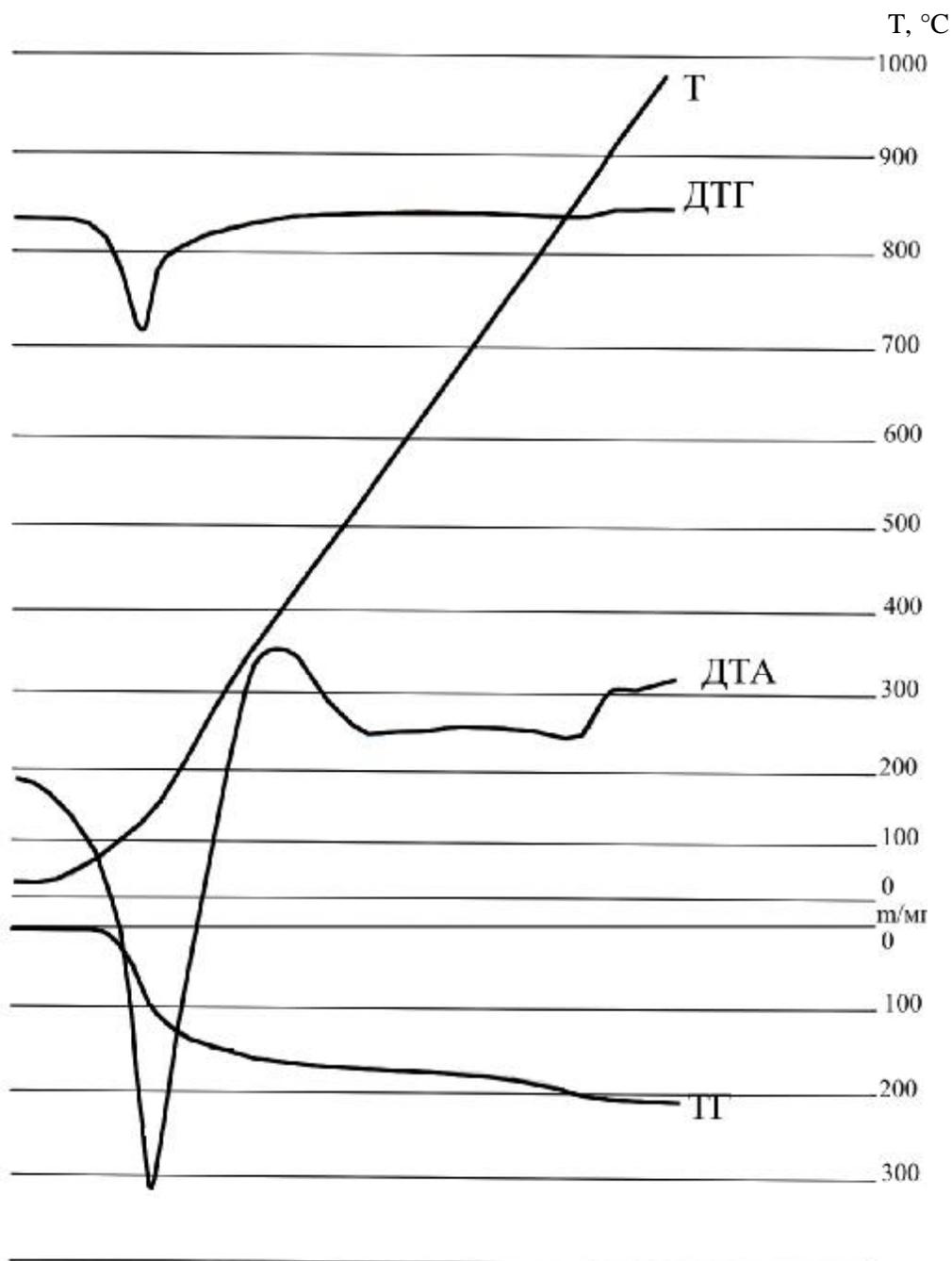


Рис. 4. Кривые ДТА БПЦ-1 после 7 суток твердения

Таким образом, с привлечением рентгенографического и дифференциально-термического методов анализа установлено, что основными продуктами гидратации тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ являются гидросиликат бария состава BSH (II) – $BaO \cdot SiO_2 \cdot 1,2H_2O$ и октогидрат бария $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, как в кристаллическом, так и гелеобразном состоянии.

Присутствие октогидрата бария в скрытокристаллической форме или в аморфном виде требует дополнительной идентификации с привлечением к комплексным исследованиям методов петрографии и электронной микроскопии.

Кроме того, в гидратированном барийсодержащем портландцементе присутствует гидроалюминат бария состава $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$ (ВАН), наличие которого в продуктах гидратации обеспечивает, по нашему мнению, высокую механическую прочность БПЦ-1 в начальные сроки твердения.

Список литературы: 1. Холин И.И. О взаимодействии силикатов клинкера с окисью бария / И.И. Холин, З.Б. Энтин, Ю.С. Малинин // ЖПХ. – 1961. – № 7. – С. 1419 – 1430. 2. Nadochowski F. Phasen – Gleichgewichte im System $2BaO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2 - 2MgO \cdot SiO_2$ / F. Nadochowski, M. Grylicki // Silikattechnik. – 1959. – V. 10, № 2. – S. 77 – 80. 3. Гребенщиков Р.Г. Новый германат $5BaO \cdot 3CaO \cdot 4GeO_2$ и его отношение к силикатному и фторбериллатному аналогам / Р.Г. Гребенщиков, В.И. Шитова // Изв. АН СССР: Неорганические материалы. – 1970. – Т. VI, № 1. – С. 175 – 177. 4. Шабанова Г.Н. О субсолидусном строении системы $CaO - BaO - SiO_2$ / Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская., В.В. Тараненкова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 7. – С. 12 – 18. 5. Тараненкова В.В. Жаростойкий цемент на основе тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ / В.В. Тараненкова, А.Н. Кожанова, О.В. Булычева // Сб. научн. трудов ОАО «УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного». – Харьков: Каравелла, 2001. – Вып. 101. – С.113 – 119. 6. Taranenkova V. Special binders on the base of the system $CaO - BaO - SiO_2$ / V. Taranenkova, G. Shabanova, A. Korogodskaya // Tagungsbericht 15. Internationale Baustofftagung (Ibausil), Weimar 24–27 September 2003. – Weimar: Ibausil, 2003. – Band 1. – S. 795 – 803. 7. Корогодская А.Н. К вопросу о проявлении вяжущих свойств тройных соединений системы $CaO - BaO - SiO_2$ / [А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова и др.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Збірник наукових праць. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2009. – № 22. – С. 3 – 9. 8. Тараненкова В.В. Спеціальний барійвмісний портландцемент на основі потрійної сполуки $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ / В.В. Тараненкова, В.О. Савченко, Т.В. Шепель // Тез. доп. IV Міжнар наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених [“Хімія та сучасні технології”], (Дніпропетровськ, 22 – 24 квітня 2009 р.). – Дніпропетровськ: ВПК ІнКомЦентр, 2009. – С. 225. 9. Журавлев В.Ф. Химия вяжущих веществ / В.Ф. Журавлев. – Л.: – М.: Гос-химиздат, 1951. – 208 с. 10. Braniski A. Refractory aluminates cement / A. Braniski // Revue Roumaine metallurgie. – 1960. – V. 5, № 11. – P. 165 – 185. 11. Будников П.П. Исследование процесса дегидратации алюмината и силиката бария / П.П. Будников, Н.В. Куликова, В.И. Сердюков // ЖПХ. – 1967. – Т. 40, № 5. – С. 937 – 948. 12. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учеб. пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с. 13. Hanna K.M. Hydration of dibarium silicate. I. Stoichiometry of hydration / K.M. Hanna, R.L. Cook, D.L. Kantro // J. Appl. Chem. – 1970. – V. 20, № 11. – P. 334 – 340. 14. Федоренко О.Ю. Визначення енергії активації за результатами ДТА: ме-

тод. вказ. до викон. лаб. роботи з дисц. “ФХТНСМ” для студ. спец. 091606 / [О.Ю. Федоренко, Я.М. Пітак, Л.В. Руденко, Ю.В. Чурілова]. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2006. – 20 с.

Поступила в редколегію 01.06.09

УДК 666.762.11:666.762.8

Л.А. АНГОЛЕНКО, канд. техн. наук,
Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»,
В.В. ПОВШУК, «Укрспецогнеупор», Запорожье,
С.В. ТИЩЕНКО, Е.Е. СТАРОЛАТ, М.А. КУЩЕНКО, НТУ «ХПИ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Si – Al₂O₃ – C

Показано доцільність розробок складів вогнетривких мас на основі композиції Si – Al₂O₃ – C з погляду можливості синтезу в них при експлуатації вогнетривких сполук глиноземистої шпінелі, оксикарбідів та карбіду алюмінію, а також карбіду кремнію, що модифікують матеріал.

Prospects of development of refractory masses' charges on the basis of a composition Si – Al₂O₃ – C has been shown from the point of view of synthesis in them at work of refractory compounds such as alumina spinel, aluminium oxycarbides and carbide, and also silicon carbide that modify material.

Материалы систем Al₂O₃ – C и Al₂O₃ – SiC – C давно зарекомендовали себя как наиболее эффективные для изделий, применяемых в металлургическом комплексе [1 – 8]. В последнее время интерес к данным материалам обусловлен интенсивным развитием направления в огнеупорном производстве по созданию различных неформованных огнеупоров [9 – 11]. При этом большое внимание уделяется проблеме защиты углерода от окисления, которая в большинстве случаев решается за счет введения антиоксидантных добавок [12 – 17], наиболее эффективным из которых является кремний.

Фазовые превращения в системе Al₂O₃ – C в большинстве работ [18 – 20] описываются последовательностью: Al₂O₃ → Al₃O₄ → Al₄O₄C → Al₂OC → Al₄C₃. На начальной стадии взаимодействия преимущественно образуются газообразные Al₂O и CO. Состав и давление газовой фазы существенно влияют на направление фазообразовательных процессов и решающую роль играет

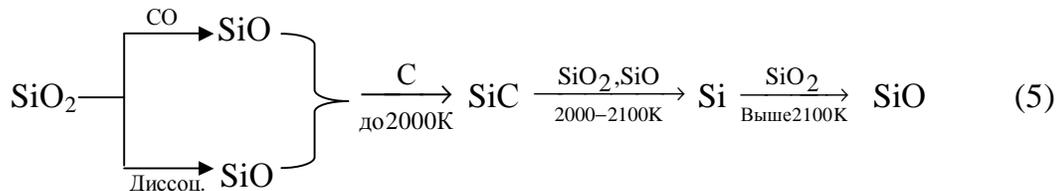
СО. Большая скорость подъема температуры приводит к резкому газовыделению. Возникающий высокий градиент давления обуславливает удаление газообразных продуктов, а именно СО, из зоны гетерогенных химических реакций твердое тело – газ, в результате чего взаимодействие Al_2O_3 с углеродом протекает без участия СО. Основным продуктом твердофазных реакций является глиноземистая шпинель Al_3O_4 . После образования шпинельной фазы синтезируется монооксикарбид алюминия, который при продолжительной термообработке улетучивается. Образование Al_2OC до синтеза Al_4O_4C объясняется тем, что молекула Al_2OC соразмерна с молекулой Al_2O_3 и для ее формирования требуются меньшие энергетические затраты, чем для образования Al_4O_4C . Основными же продуктами в системе $Al_2O_3 - C$ являются Al_4C_3 и Al_4O_4C , образующиеся при взаимодействии Al_2O_3 с углеродом и CO_2 :



В процессе последующего взаимодействия Al_4C_3 с Al_4O_4C или Al_2O_3 образуется монооксикарбид алюминия:



Механизм действия антиоксидантной добавки кремния может быть определен при рассмотрении фазовых превращений в системе Si – O – C [21–23]. Основными конденсированными фазами в этой системе являются Si, C, SiO_2 , SiC. При восстановлении SiO_2 углеродом синтез фаз осуществляется через образование паров монооксида кремния SiO согласно схеме:



Указанные процессы важны при рассмотрении фазообразования в системе Si – Al_2O_3 – C с участием газовых фаз СО и CO_2 , где основными конденсированными продуктами приняты SiO_2 , SiC, оксикарбиды Al_2OC , Al_4O_4C и карбид алюминия Al_4C_3 .

Согласно общей теории термодинамического равновесия [24], при лю-

бых превращениях параметров состояния термодинамической системы, если независимыми переменными являются энтропия, объем и число молей компонентов, справедливо соотношение для полного дифференциала полной энергии:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_j} dn_i \quad (6)$$

Величина производной $(\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_j}$ была названа Гиббсом химическим потенциалом i -того компонента, его можно считать обобщенной силой или фактором интенсивности, определяющим процесс перераспределения числа молей компонентов в системе. Химический потенциал при перераспределении масс компонентов играет ту же роль, что и давление при изменении объема и температура в процессе теплообмена. Уравнение химического потенциала идеального газа имеет вид:

$$\mu^0(T, P) = \mu^{0*}(T) + RT \ln P \quad (7)$$

где $\mu^{0*}(T)$ – постоянная интегрирования, величина которой зависит от физико-химической природы газа и температуры.

Для проведения термодинамических расчетов использовали данные [25 – 29], которые представлены в табл. 1.

Таблица 1

Термические константы веществ системы Si – Al – O – C

Формула вещества	$\Delta H^{\circ}_{298,15}$, кДж/моль	$S^{\circ}_{298,15}$, Дж/моль·град	C°_p 298,15, кДж/моль·град
C (графит) [25]	0	5,74	8,536
CO (г) [25]	-110,530	197,548	29,141
CO ₂ (г) [25]	-393,510	213,674	–
Si [25]	0	18,84	–
SiO ₂ [25]	-906,585	41,87	–
SiC [26]	-71,90	16,622	–
α -Al ₂ O ₃ (тв) [27]	-1675,700	50,92	79,033
Al ₃ O ₄ [28]	-2145,042	59,5	–
Al ₄ C ₃ (тв) [26, 29]	-207,94	88,95	116,78
Al ₄ O ₄ C (тв) [28]	-2249,826	186,2	–
Al ₂ OC (тв) [28]	-665,515	26,9	–

В условиях нашего эксперимента, обжиг материалов осуществляли в восстановительной среде при температуре 1723 К, поэтому как газофазный компонент принимали CO и CO₂, а расчет энергии Гиббса осуществляли при постоянной температуре 1723 К и варьировании парциального давления P_{CO/CO₂}. В табл. 2 и 3 приведены по 31 реакции, протекающие в системах Si – Al₂O₃ – CO и Si – Al₂O₃ – CO₂, для которых установлена функциональная зависимость энергии Гиббса от температуры.

Таблица 2

Энергия Гиббса для реакций в системе Si – Al₂O₃ – CO

№	Реакция	ΔG° _T , кДж/моль
1	2	3
1	Si + 2CO → SiO ₂ + 2C	- 685,525 + 0,360586·T
2	3Si + 2CO → SiO ₂ + 2SiC	-829,325 + 0,376502·T
3	Si + 3Al ₂ O ₃ + CO → 2Al ₃ O ₄ + SiO ₂ + C	-59,039 + 0,202538·T
4	3Si + 4Al ₂ O ₃ + 2CO → 2Al ₄ O ₄ C + 3SiO ₂	-295,547 + 0,157286·T
5	3Si + 2Al ₂ O ₃ + 2CO → 2Al ₂ OC + 3SiO ₂	-478,325 + 0,374046·T
6	5Si + 2Al ₂ O ₃ + 4CO → Al ₄ C ₃ + 5SiO ₂ + C	-947,345 + 0,682192·T
7	3Si + 3Al ₂ O ₃ + 2CO → Al ₄ O ₄ C + Al ₂ OC + 3SiO ₂	-386,936 + 0,265666·T
8	4Si + 7Al ₂ O ₃ + 3CO → 2Al ₃ O ₄ + 2Al ₄ O ₄ C + 4SiO ₂ + C	-354,586 + 0,359824·T
9	4Si + 5Al ₂ O ₃ + 3CO → 2Al ₃ O ₄ + 2Al ₂ OC + 4SiO ₂ + C	-537,364 + 0,576584·T
10	7Si + 9Al ₂ O ₃ + 5CO → 2Al ₃ O ₄ + 2Al ₄ O ₄ C + 2Al ₂ OC + 7SiO ₂ + C	-832,911 + 0,73387·T
11	6Si + 5Al ₂ O ₃ + 5CO → Al ₄ C ₃ + 2Al ₃ O ₄ + 6SiO ₂ + 2C	-1006,384 + 0,88473·T
12	8Si + 6Al ₂ O ₃ + 6CO → Al ₄ C ₃ + 2Al ₄ O ₄ C + 8SiO ₂ + C	-1242,892 + 0,839478·T
13	8Si + 4Al ₂ O ₃ + 6CO → Al ₄ C ₃ + 2Al ₂ OC + 8SiO ₂ + C	-1425,67 + 1,056238·T
14	8Si + 5Al ₂ O ₃ + 6CO → Al ₄ C ₃ + Al ₄ O ₄ C + Al ₂ OC + 8SiO ₂ + C	-1334,281 + 0,947858·T
15	9Si + 9Al ₂ O ₃ + 7CO → Al ₄ C ₃ + 2Al ₃ O ₄ + 2Al ₄ O ₄ C + 9SiO ₂ + 2C	-1301,931 + 1,042016·T
16	9Si + 7Al ₂ O ₃ + 7CO → Al ₄ C ₃ + 2Al ₃ O ₄ + 2Al ₂ OC + 9SiO ₂ + 2C	-1484,709 + 1,258776·T
17	12Si + 11Al ₂ O ₃ + 9CO → Al ₄ C ₃ + 2Al ₃ O ₄ + 2Al ₄ O ₄ C + 2Al ₂ OC + 12SiO ₂ + 2C	-1780,256 + 1,416062·T
18	4Si + 3Al ₂ O ₃ + 3CO → 2Al ₃ O ₄ + 2SiO ₂ + 2SiC + C	-888,364 + 0,57904·T
19	5Si + 4Al ₂ O ₃ + 4CO → 2Al ₄ O ₄ C + 4SiO ₂ + SiC + C	-1052,972 + 0,52583·T
20	3Si + Al ₂ O ₃ + 3CO → Al ₂ OC + 2SiO ₂ + SiC + C	-543,295 + 0,567082·T
21	7Si + 2Al ₂ O ₃ + 6CO → Al ₄ C ₃ + 6SiO ₂ + SiC + 2C	-1703,73 + 1,050736·T
22	5Si + 3Al ₂ O ₃ + 4CO → Al ₄ O ₄ C + Al ₂ OC + 4SiO ₂ + SiC + C	-1144,361 + 0,63421·T
23	7Si + 7Al ₂ O ₃ + 5CO → 2Al ₃ O ₄ + 2Al ₄ O ₄ C + 5SiO ₂ + 2SiC + C	-1183,911 + 0,736326·T
24	7Si + 5Al ₂ O ₃ + 5CO → 2Al ₃ O ₄ + 2Al ₂ OC + 5SiO ₂ + 2SiC + C	-1366,689 + 0,953086·T

продолжение табл. 2

1	2	3
25	$7\text{Si} + 6\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO} \rightarrow 2\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 5\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} + \text{C}$	$-1275,3 + 0,844706 \cdot T$
26	$9\text{Si} + 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{CO} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 2\text{Al}_3\text{O}_4 + 7\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} + 2\text{C}$	$-1835,709 + 1,261232 \cdot T$
27	$11\text{Si} + 6\text{Al}_2\text{O}_3 + 8\text{CO} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 2\text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 9\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} + \text{C}$	$-2072,217 + 1,21598 \cdot T$
28	$8\text{Si} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CO} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_2\text{OC} + 7\text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C}$	$-1601,17 + 1,057466 \cdot T$
29	$11\text{Si} + 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 8\text{CO} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 9\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} + \text{C}$	$-2163,606 + 1,32436 \cdot T$
30	$12\text{Si} + 9\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{CO} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 2\text{Al}_3\text{O}_4 + 2\text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 10\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} + 2\text{C}$	$-2131,256 + 1,418518 \cdot T$
31	$12\text{Si} + 7\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{CO} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 2\text{Al}_3\text{O}_4 + 2\text{Al}_2\text{OC} + 10\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} + 2\text{C}$	$-2314,034 + 1,635278 \cdot T$
32	$12\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{CO} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 2\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 10\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} + 2\text{C}$	$-2222,645 + 1,526898 \cdot T$
33	$5\text{Si} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow 2\text{Al}_3\text{O}_4 + 2\text{SiO}_2 + 3\text{SiC}$	$-960,264 + 0,586998 \cdot T$
34	$3\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CO} \rightarrow \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-1124,872 + 0,533788 \cdot T$
35	$3\text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CO} \rightarrow \text{Al}_2\text{OC} + 2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-653,825 + 0,375274 \cdot T$
36	$6\text{Si} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{CO} \rightarrow \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 4\text{SiO}_2 + 2\text{SiC}$	$-1216,261 + 0,642168 \cdot T$
37	$8\text{Si} + 7\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO} \rightarrow 2\text{Al}_3\text{O}_4 + 2\text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 5\text{SiO}_2 + 3\text{SiC}$	$-1255,811 + 0,744284 \cdot T$
38	$8\text{Si} + 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO} \rightarrow 2\text{Al}_3\text{O}_4 + 2\text{Al}_2\text{OC} + 5\text{SiO}_2 + 3\text{SiC}$	$-1438,589 + 0,961044 \cdot T$
39	$8\text{Si} + 6\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO} \rightarrow 2\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 5\text{SiO}_2 + 3\text{SiC}$	$-1347,2 + 0,852664 \cdot T$
40	$10\text{Si} + 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{CO} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 2\text{Al}_3\text{O}_4 + 7\text{SiO}_2 + 3\text{SiC}$	$-1906,569 + 1,27493 \cdot T$
41	$12\text{Si} + 6\text{Al}_2\text{O}_3 + 8\text{CO} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 2\text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 9\text{SiO}_2 + 3\text{SiC}$	$-2143,077 + 1,223938 \cdot T$
42	$9\text{Si} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CO} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_2\text{OC} + 7\text{SiO}_2 + 2\text{SiC}$	$-1672,03 + 1,065424 \cdot T$
43	$12\text{Si} + 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 8\text{CO} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 9\text{SiO}_2 + 3\text{SiC}$	$-2234,466 + 1,332318 \cdot T$
44	$14\text{Si} + 9\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{CO} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 2\text{Al}_3\text{O}_4 + 2\text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 10\text{SiO}_2 + 4\text{SiC}$	$-2274,016 + 1,434434 \cdot T$
45	$14\text{Si} + 7\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{CO} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 2\text{Al}_3\text{O}_4 + 2\text{Al}_2\text{OC} + 10\text{SiO}_2 + 4\text{SiC}$	$-2456,794 + 1,651194 \cdot T$
46	$14\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{CO} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 2\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 10\text{SiO}_2 + 4\text{SiC}$	$-2365,405 + 1,542814 \cdot T$

На основе полученных уравнений с учетом уравнения (7) были построены графики зависимости энергии Гиббса от парциального давления газового компонента (CO или CO₂) при температуре 1723 К: для реакций (1) – (17) и (18) – (31), протекающих в системе Si – Al₂O₃ – CO, приведены на рис. 1, для реакций (1) – (17) и (18) – (31), протекающих в системе Si – Al₂O₃ – CO₂, приведены на рис. 2.

Таблица 3

Энергия Гиббса для реакций в системе Si – Al₂O₃ – CO₂

№	Реакция	ΔG°_T , кДж/моль
1	2	3
1	$\text{Si} + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{C}$	$-119,565 + 0,398578 \cdot T$
2	$2\text{Si} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-584,975 + 0,192862 \cdot T$
3	$2\text{Si} + 6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow 4\text{Al}_3\text{O}_4 + 2\text{SiO}_2 + \text{C}$	$54,372 + 0,229394 \cdot T$
4	$2\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 2\text{SiO}_2$	$-318,086 + 0,083254 \cdot T$
5	$2\text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{OC} + 2\text{SiO}_2$	$-409,475 + 0,191634 \cdot T$
6	$6\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{SiO}_2$	$-1115,52 + 0,515732 \cdot T$
7	$4\text{Si} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 4\text{SiO}_2$	$-727,561 + 0,274888 \cdot T$
8	$4\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 4\text{SiO}_2 + \text{C}$	$-263,714 + 0,312648 \cdot T$
9	$4\text{Si} + 7\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{OC} + 4\text{SiO}_2 + \text{C}$	$-355,103 + 0,421028 \cdot T$
10	$6\text{Si} + 9\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 6\text{SiO}_2 + \text{C}$	$-673,189 + 0,504282 \cdot T$
11	$8\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + 8\text{SiO}_2 + \text{C}$	$-1061,148 + 0,745126 \cdot T$
12	$8\text{Si} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 8\text{SiO}_2$	$-1433,606 + 0,598986 \cdot T$
13	$8\text{Si} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_2\text{OC} + 8\text{SiO}_2$	$-1524,995 + 0,707366 \cdot T$
14	$10\text{Si} + 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 10\text{SiO}_2$	$-1843,081 + 0,79062 \cdot T$
15	$10\text{Si} + 10\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 10\text{SiO}_2 + \text{C}$	$-1379,234 + 0,82838 \cdot T$
16	$10\text{Si} + 9\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{OC} + 10\text{SiO}_2 + \text{C}$	$-1470,623 + 0,93676 \cdot T$
17	$12\text{Si} + 11\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 12\text{SiO}_2 + \text{C}$	$-1788,709 + 1,020014 \cdot T$
18	$4\text{Si} + 6\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{Al}_3\text{O}_4 + 3\text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C}$	$-530,603 + 0,422256 \cdot T$
19	$6\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 5\text{SiO}_2 + \text{SiC} + 2\text{C}$	$-1929,211 + 0,645924 \cdot T$
20	$5\text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{OC} + 4\text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C}$	$-1507,525 + 0,5694 \cdot T$
21	$9\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 8\text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C}$	$-2212,53 + 0,893498 \cdot T$
22	$11\text{Si} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 9\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} + 3\text{C}$	$-3436,736 + 1,215324 \cdot T$
23	$10\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 8\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} + 3\text{C}$	$-2459,814 + 1,06818 \cdot T$
24	$9\text{Si} + 7\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{OC} + 7\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} + 2\text{C}$	$-2038,128 + 0,991656 \cdot T$
25	$15\text{Si} + 9\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 12\text{SiO}_2 + 3\text{SiC} + 4\text{C}$	$-3967,339 + 1,63758 \cdot T$
26	$13\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + 11\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} + 2\text{C}$	$-2743,133 + 1,315754 \cdot T$
27	$15\text{Si} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 13\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} + 3\text{C}$	$-4141,741 + 1,539422 \cdot T$
28	$14\text{Si} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 8\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_2\text{OC} + 12\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} + 2\text{C}$	$-3720,055 + 1,462898 \cdot T$
29	$20\text{Si} + 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 17\text{SiO}_2 + 3\text{SiC} + 4\text{C}$	$-5649,266 + 2,108822 \cdot T$

продолжение табл. 3

1	2	3
30	$19\text{Si} + 10\text{Al}_2\text{O}_3 + 11\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 16\text{SiO}_2 + 3\text{SiC} + 4\text{C}$	$-4672,344 + 1,961678 \cdot T$
31	$18\text{Si} + 9\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{OC} + 15\text{SiO}_2 + 3\text{SiC} + 3\text{C}$	$-4250,658 + 1,885154 \cdot T$
32	$24\text{Si} + 11\text{Al}_2\text{O}_3 + 14\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 20\text{SiO}_2 + 4\text{SiC} + 5\text{C}$	$-6179,869 + 2,531078 \cdot T$
33	$3\text{Si} + 6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow 4\text{Al}_3\text{O}_4 + 2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-17,528 + 0,237352 \cdot T$
34	$4\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 3\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-903,061 + 0,276116 \cdot T$
35	$4\text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{OC} + 3\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-994,45 + 0,384496 \cdot T$
36	$8\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 7\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-1699,455 + 0,708594 \cdot T$
37	$6\text{Si} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 5\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-1312,536 + 0,46775 \cdot T$
38	$5\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 4\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-335,614 + 0,320606 \cdot T$
39	$5\text{Si} + 7\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{OC} + 4\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-427,003 + 0,428986 \cdot T$
40	$7\text{Si} + 9\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 6\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-745,089 + 0,51224 \cdot T$
41	$9\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + 8\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-1133,048 + 0,753084 \cdot T$
42	$10\text{Si} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 9\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-2018,581 + 0,791848 \cdot T$
43	$10\text{Si} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_2\text{OC} + 9\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-2109,97 + 0,900228 \cdot T$
44	$12\text{Si} + 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 11\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-2428,056 + 0,983482 \cdot T$
45	$11\text{Si} + 10\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 10\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-1451,134 + 0,836338 \cdot T$
46	$11\text{Si} + 9\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{OC} + 10\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-1542,523 + 0,944718 \cdot T$
47	$13\text{Si} + 11\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{OC} + 12\text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$-1860,609 + 1,027972 \cdot T$

В интервале температур 0 – 1800 К в системе Si – Al₂O₃ – CO – CO₂ теоретически возможен синтез фаз SiO₂, SiC, оксикарбидов Al₄O₄C и Al₂OC, а также Al₄C₃ по указанным в табл. 2 и табл. 3 реакциям с участием газовой фазы.

Анализ графических зависимостей энергии Гиббса от парциального давления CO показывает, что при значениях давления P_{CO} в диапазоне от 10⁻³⁰ до 1 ат невозможно протекание реакций (3), (5) – (18), (22), (23), (34) – (46).

Осуществление реакций (1), (2), (4), (19), (22), (23), (34) – (36) в системе Si – Al₂O₃ – CO, согласно термодинамическим расчетам, происходят при парциальных давлениях P_{CO} = 10⁻³ – 1 ат.

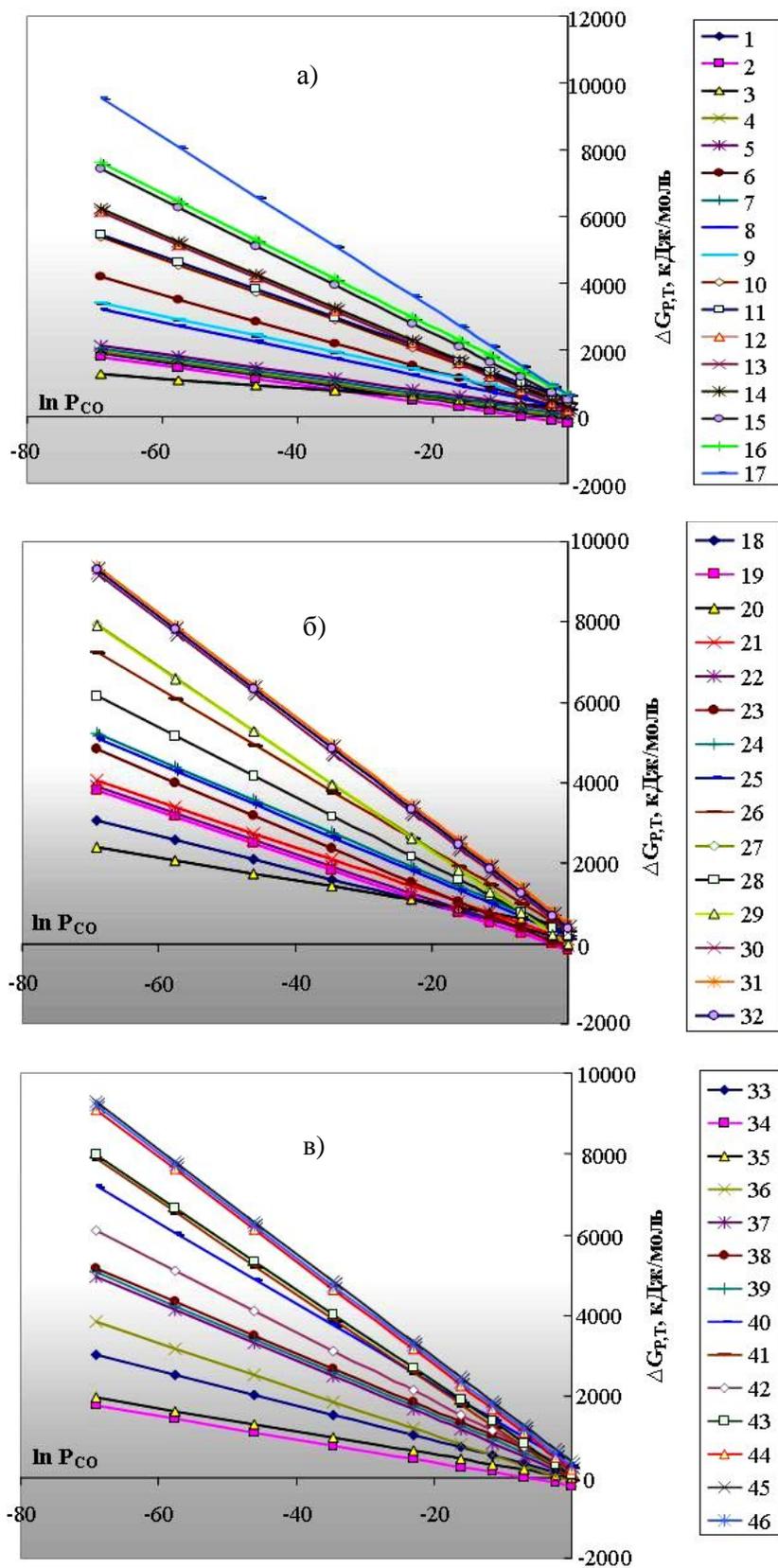


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса $\Delta G_{P,T}$ от парциального давления P_{CO} реакций:
 а – (1–17); б – (18–32); в – (33–46)

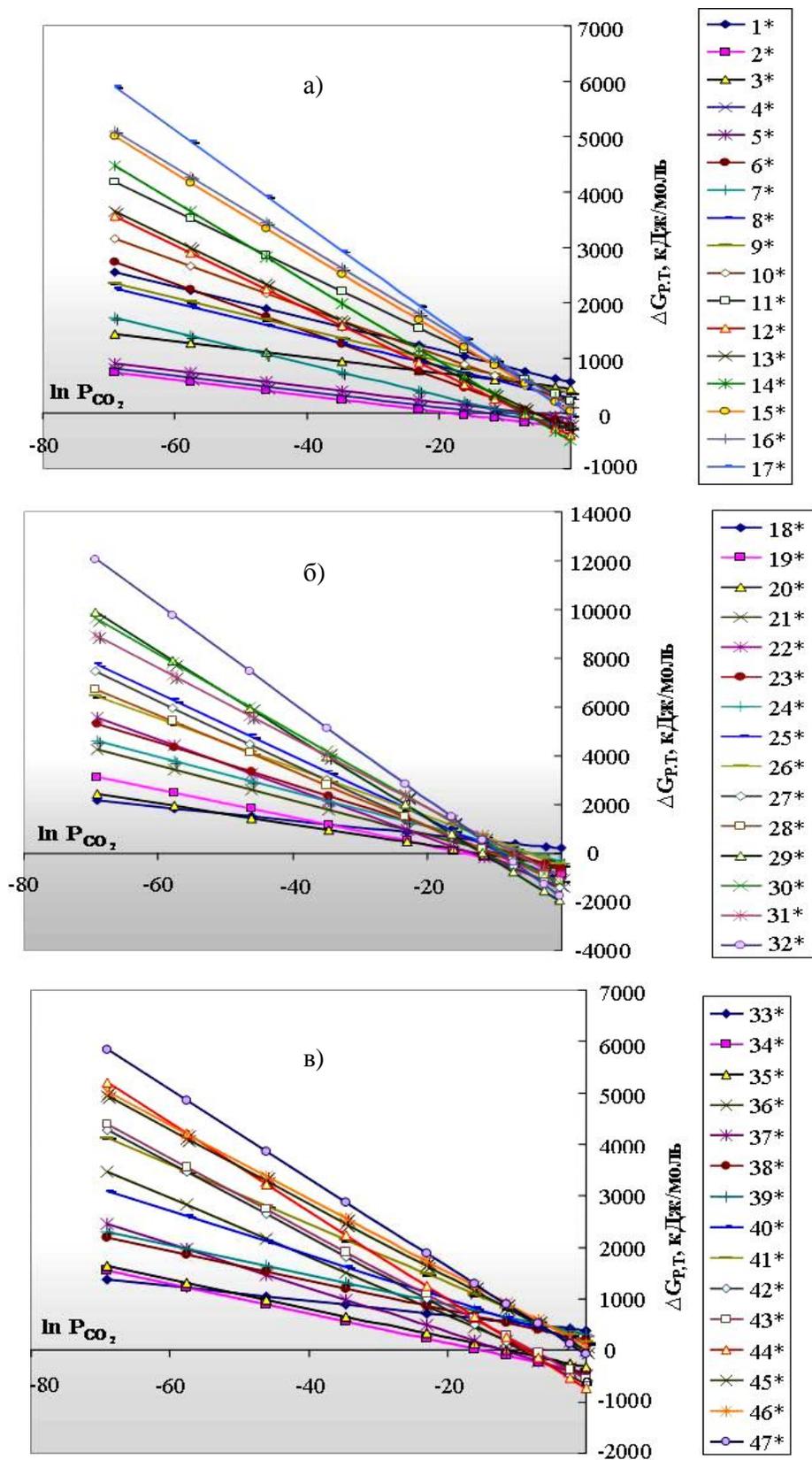


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса $\Delta G_{P,T}$ от парциального давления P_{CO_2} реакций:

а – (1*–17*); б – (18*–32*); в – (33*–47*)

Наиболее вероятной является реакция (34) с образованием оксикарбида алюминия Al_4O_4C , диоксида SiO_2 и карбида кремния SiC .

В системе $Si - Al_2O_3 - CO_2$ при температуре 1723 К термодинамически подтверждается протекание реакций (2), (4) – (7), (12) – (14), (19) – (32), (34) – (37), (42) – (45) при значениях парциального давления $P_{CO_2} \approx 10^{-4} - 1$ ат.

Наиболее вероятной является реакция (29) с образованием оксикарбидов алюминия Al_4O_4C и Al_2OC , диоксида SiO_2 и карбида кремния SiC , а также сажистого углерода. Причем реакции с образованием сажистого углерода имеют преимущество по сравнению с аналогичными реакциями, где весь монооксид углерода CO связывается в карбид кремния.

Таким образом, термодинамически обосновано вероятность протекания реакций синтеза глиноземистой шпинели Al_3O_4 , оксикарбидов Al_4O_4C , Al_2OC и карбида алюминия Al_4C_3 , а также диоксида SiO_2 и карбида кремния SiC с отложением сажистого углерода в системе $Si - Al_2O_3 - CO - CO_2$ при температуре 1723 К. Установлено, что преимущественными являются реакции с образованием тетраоксикарбида алюминия Al_4O_4C и карбида кремния SiC .

Используя стандартный изобарный потенциал реакции или стандартную свободную энергию реакции [30] при условии, что все парциальные давления всех участников реакции в исходной неравновесной смеси равны единице ($P_i = 1$), рассчитывали константу равновесия реакции для всех приведенных выше реакций, которая приведена в табл. 4 и табл. 5.

Таблица 4

Константа равновесия реакций в системе $Si - Al_2O_3 - C - CO$

№	Константа скорости реакции		№	Константа скорости реакции	
	$\ln K_p = f(T)$	K_p_{1723}		$\ln K_p = f(T)$	K_p_{1723}
1	2	3	4	5	6
1	82,4543/T – 0,0434	1,0045	24	164,3841/T – 0,1146	0,9810
2	99,7504/T – 0,0453	1,0127	25	153,3919/T – 0,1016	0,9875
3	7,1012/T – 0,0244	0,9800	26	220,7973/T – 0,1517	0,9767
4	35,5481/T – 0,0189	1,0017	27	249,2443/T – 0,1463	0,9984
5	57,5325/T – 0,045	0,9885	28	192,5872/T – 0,1272	0,9847
6	113,9458/T – 0,0821	0,9842	29	260,2365/T – 0,1593	0,9996
7	46,5403/T – 0,032	0,9951	30	256,3454/T – 0,1706	0,9784
8	42,6493/T – 0,0433	0,9816	31	278,3298/T – 0,1967	0,9655
9	64,6336/T – 0,0694	0,9687	32	267,3376/T – 0,1837	0,9719
10	100,1817/T – 0,0883	0,9703	33	115,4996/T – 0,0706	0,9964
11	121,0469/T – 0,1064	0,9645	34	135,2985/T – 0,0642	1,0144

продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6
12	149,4939/T – 0,101	0,9859	35	78,6414/T – 0,0451	1,0005
13	171,4782/T – 0,127	0,9859	36	146,2907/T – 0,0772	1,0077
14	160,486/T – 0,114	0,9794	37	151,0478/T – 0,0895	0,9981
15	156,595/T – 0,1253	0,9661	38	173,0321/T – 0,1156	0,9849
16	178,5794/T – 0,1514	0,9534	39	162,0399/T – 0,1026	0,9915
17	214,1275/T – 0,1703	0,9550	40	229,3203 /T – 0,1533	0,9799
18	106,8516/T – 0,0696	0,9924	41	257,7673/T – 0,1472	1,0024
19	126,6505/T – 0,0632	1,0103	42	201,1102/T – 0,1281	0,9886
20	65,347/T – 0,0682	0,9702	43	268,7594/T – 0,1602	0,9957
21	204,923/T – 0,1264	0,9926	44	273,5165/T – 0,1725	0,9863
22	137,6427/T – 0,0763	1,0036	45	295,5008/T – 0,1986	0,9733
23	146,2907/T – 0,0772	1,0077	46	284,5087/T – 0,1856	0,9798

Таблица 5

Константа равновесия реакций в системе Si – Al₂O₃ – C – CO₂

№	Константа скорости реакции		№	Константа скорости реакции	
	ln K _p = f (T)	K _p 1723		ln K _p = f (T)	K _p 1723
1	14,3812/T – 0,0479	0,9612	25	477,1878/T – 0,197	1,0833
2	70,3602/T – 0,0232	1,0178	26	329,9414/T – 0,1583	1,0338
3	6,5398/T + 0,0276	0,9691	27	498,1647/T – 0,1852	1,1096
4	38,2591/T – 0,01	1,0123	28	447,4447/T – 0,176	1,0873
5	49,2513/T – 0,023	1,0056	29	679,4883/T – 0,2536	1,1511
6	134,1737/T – 0,062	1,0160	30	561,9851/T – 0,2359	1,0944
7	87,5103/T – 0,0331	1,0179	31	511,2651/T – 0,2267	1,0725
8	31,7193/T – 0,0376	0,9810	32	743,3088/T – 0,3044	1,1354
9	42,7115/T – 0,0506	0,9745	33	2,1083/T – 0,0285	0,9730
10	80,9705/T – 0,0607	0,9864	34	108,6193/T – 0,0332	1,0303
11	127,6339/T – 0,0896	0,9846	35	119,6115/T – 0,0462	1,0234
12	172,4328/T – 0,072	1,0284	36	204,4088/T – 0,0852	1,0340
13	183,4249/T – 0,0851	1,0216	37	157,8706/T – 0,0563	1,0360
14	221,684/T – 0,0951	1,0341	38	40,3673/T – 0,0386	0,9850
15	165,893/T – 0,0996	0,9967	39	51,3595/T – 0,0516	0,9784
16	176,8851/T – 0,1127	0,9900	40	89,6186/T – 0,0616	0,9904
17	215,1442/T – 0,1227	1,0022	41	136,2819/T – 0,0906	0,9886
18	63,8204/T – 0,0508	0,9863	42	242,793/T – 0,0952	1,0467
19	232,0437/T – 0,0777	1,0586	43	253,7852/T – 0,1083	1,0398
20	181,3237/T – 0,0685	1,0374	44	292,0443/T – 0,1183	1,0525
21	266,121/T – 0,1075	1,0481	45	174,541/T – 0,1006	1,0007
22	413,3673/T – 0,1462	1,0983	46	185,5332/T – 0,1136	0,9941
23	295,8641/T – 0,1285	1,0442	47	223,7923/T – 0,1236	1,0063
24	245,1441/T – 0,1193	1,0233			

Увеличение константы равновесия реакции свидетельствует о смещении направления реакции в сторону образования продуктов. Наиболее вероятными, согласно значениям K_p , в системе $\text{Si} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C} - \text{CO}$ являются реакции (1), (2), (19), (34), а в системе $\text{Si} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C} - \text{CO}_2$ – реакции (27*), (29*), (32*).

Список литературы: 1. Семченко Г.Д. Технология корундографитовых огнеупоров на комбинированном связующем / Г.Д. Семченко // Огнеупоры. – 1984. – № 11. – С. 30 – 33. 2. Семченко Г.Д. Стойкие корундографитовые материалы для металлургии / Г.Д. Семченко // Новые огнеупоры. – 2002. – № 6. – С. 35 – 37. 3. Сенников С.Г. Состояние российской металлургии и огнеупорной промышленности на рубеже третьего тысячелетия / С.Г. Сенников, С.Н. Фокин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 1. – С. 1 – 4. 4. Очагова И.Г. Огнеупоры для чугуновозных ковшей миксерного типа / И.Г. Очагова // Огнеупоры. – 1988. – № 2. – С. 59 – 62. 5. Очагова И.Г. Тенденции развития мировой огнеупорной промышленности / И.Г. Очагова // Новые огнеупоры. – 2004. – № 4. – С. 8 – 10. 6. Очагова И.Г. Тенденции развития мировой огнеупорной промышленности / И.Г. Очагова // Новые огнеупоры. – 2004. – № 6. – С. 81 – 83. 7. Очагова И.Г. Направления развития огнеупорной промышленности / И.Г. Очагова // Новые огнеупоры. – 2005. – № 7. – С. 79 – 81. 8. Очагова И.Г. Новейшие тенденции в технологии огнеупоров для кислородных конвертеров в Японии / И.Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. – 2005. – № 3. – С. 73 – 76. 9. Очагова И.Г. Механизм износа и пути совершенствования огнеупорных бетонов для промежуточных ковшей МНЛЗ (опыт японских огнеупорных и металлургических компаний) / И.Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом: (приложение «Огнеупорное производство»). – 2003. – 44 с. 10. Борзов Д.Н. Разработка низкоцементных бетонов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ / Д.Н. Борзов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – № 4. – С. 30 – 34. 11. Пат 5932506 США, МПК⁶ С 04 В 35/103, 35/567. Огнеупорный бетон состава оксид алюминия – карбид кремния – углерод, содержащий алюмомагниевою шпинель. Alumina – silicon carbide – carbon refractory castable containing magnesium aluminate spinel: Пат 5932506 США, МПК⁶ С 04 В 35/103, 35/567. / Vogan J.E. – № 09/028265; Заявл. 23.02.1998; Оpubл. 03.08.1999. – 4 с. 12. Пирогов Ю.А. Разработка состава комбинированного антиоксиданта для периклазографитовой набивной массы / Ю.А. Пирогов, Л.Н. Солошенко // Огнеупоры. – 1991. – № 1. – С. 11 – 13. 13. Очагова И.Г. Влияние антиоксидантов на свойства периклазоуглеродистых огнеупорных изделий / И.Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. – 1997. – № 2. – С. 146 – 152. 14. Кривокорытов Е.В. Влияние антиоксидантов на свойства безобжиговых углеродсодержащих огнеупоров / Кривокорытов Е.В. // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 12. – С. 6 – 10. 15. Аксельрод Л.М. Изготовление периклазоуглеродистых огнеупоров с антиоксидантом и испытание их в футеровке 370-т конвертера / Л.М. Аксельрод // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 5. – С. 45 – 48. 16. Бамбуров В.Г. Антиоксиданты в углеродсодержащих огнеупорах / В.Г. Бамбуров // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 2. – С. 2 – 5. 17. Пат. 2147565 Россия, МПК⁷ С 04 В 35/035. Способ изготовления антиоксиданта: Пат. 2147565 Россия, МПК⁷ С 04 В 35/035. / В.А. Можжерин, В.Я. Саккулин, В.П. Мигаль, А.Н. Новиков, Г.Н. Салагина, Б.П. Александров, Л.М. Аксельрод, Е.А. Штерн; заявитель и патентообладатель ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 98118179/03; Заявл. 02.10.1998; Оpubл. 20.04.2000. – 4 с. 18. Голдин Б.А. Высокотемпературная восстановительная переработка оксидного минерального сырья (маложелезистые бокситы и лейкоксен) / [Б.А. Голдин, Ю.И. Рябков, П.В. Истомин, В.Э. Грасс]. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2001. – 216 с. 19. Грасс В.Э. Синтез монооксикарида алюминия / В.Э. Грасс, Ю.И. Рябков,

П.А. Ситников // Тез. докл. Всерос. конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы». – Екатеринбург. – 2000. – С. 111. **20.** *Рябков Ю.И.* Процессы восстановления оксида алюминия в системе $Al_2O_3 - C$ при низких давлениях / *Ю.И. Рябков, Т.Л. Леканова, Т.М. Споршева* // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75, № 8. – С. 21 – 25. **21.** *Рябчиков И.В.* К механизму восстановления кремнезема углеродом / *И.В. Рябчиков* // Изв. АН СССР. – Металлы. – 1966. – № 4. – С. 38. **22.** *Толстогузов Н.В.* О механизме восстановления кремния / *Н.В. Толстогузов* // Изв. вузов. Черн. металлургия. – 1992. – № 2. – С. 89 – 92. **23.** *Кожевников Г.Н.* О взаимодействии монооксида кремния с углеродом / *Г.Н. Кожевников, А.Г. Водопьянов, Г.И. Чуфаров* // Изв. АН СССР. – Металлы. – 1972. – № 4. – С. 82 – 85. **24.** *Глазов В.М.* Химическая термодинамика и фазовые равновесия / *В.М. Глазов, Л.М. Павлова*. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Металлургия, 1988. – 560 с. **25.** Термические константы веществ: справочник в 10 выпусках / под ред. акад. *В.П. Глушко*. – М.: ВИНТИ, 1970. – Выпуск IV (C, Si, Ge, Sn, Pb). – Ч. 1: Таблицы принятых значений. – 510 с. **26.** Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ. изд. / Под ред. *Т.Я. Косолаповой*. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с. **27.** Термические константы веществ: справочник в 10 выпусках / Под ред. акад. *В.П. Глушко*. – М.: ВИНТИ, 1971. – Выпуск V (B, Al, Ga, In, Tl). – 530 с. **28.** *Апончук А.В.* О термодинамических свойствах алюминиевой шпинели и оксикарбидов алюминия / *А.В. Апончук, О.М. Катков, И.К. Карпов* // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1986. – № 6. – С. 50 – 53. **29.** *Карлина О.К.* Термодинамический анализ и экспериментальное исследование фазовых равновесий при термохимической переработке облученного графита в системе $C - Al - TiO_2$ / *О.К. Карлина* // Атомная энергия. – 2003. – Т. 94, Вып. 6. – С. 457 – 463. **30.** *Герасимов Я.И.* Курс физической химии / [*Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др.*]. – М.: Госхимиздат, 1963. – Т. 1. – 624 с.

Поступила в редколлегию 12.05.09

УДК 666.943

Г.М. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, **Д.Ю. МАРКОВ**,
А.М. КОРОГОДСЬКА, канд. техн. наук, **О.С. НАБОКА**,
О.О. ГАПОНОВА, канд. техн. наук, НТУ «ХП»

ВИСОКОМІЦНІ ШЛАКОЛУЖНІ В'ЯЖУЧІ МАТЕРІАЛИ, ЗАТВОРЕНІ РІДКИМ СКЛОМ

У статті наведені результати отримання високоміцних в'язучих матеріалів на основі доменного гранульованого шлаку ВАН «АМК» та рідкого скла. Досліджено доменний гранульований шлак, розроблено оптимальний склад, визначено його основні фізико-механічні характеристики. Досліджено процеси, що протікають при затворенні в'язучого матеріалу оптимального складу рідким склом та встановлено основні фази, що при цьому утворюються.

In the article the results of obtaining high durable binding materials are resulted on the basis of blast-furnace granular slag of OC «AMF» and liquid glass. A blast-furnace granular slag is researched, optimum composition is developed, his basic physical and chemical characteristics are defined. Processes are

investigated, proceeding at tempering of binder material liquid glass and phases which appear here are set.

У теперішній час у сфері виробництва будівельних матеріалів гострим є використання енергоощадних технологій. Одним із напрямків вирішення цієї проблеми є використання відходів різних виробництв, найпоширенішими з яких є шлаки. Їх різноманітність дозволяє використовувати такі матеріали у виробництві будівельних матеріалів для досягнення підвищених показників якості.

Шлаки гранульовані, що є відходами металургійної промисловості, здобувають останнім часом все більшу цінність як сировина для будівельної промисловості. Рівень переробки доменних шлаків в цілому по Україні становить близько 70 %.

В'яжучі властивості доменних шлаків пов'язані з хімічним і мінералогічним складом, що визначають їх структурні особливості. При правильному підборі режимів твердіння, виборі лужного компонента й відповідних добавок практично на всіх доменних гранульованих шлаках, що випускаються металургійними заводами країни, можливо одержувати шлаколужні в'яжучі активністю більше 50 МПа [1].

Шлаколужний цемент – гідравлічна в'яжуча речовина, у якій алюмосилікатний компонент представлений гранульованими шлаками, а лужний - сполуками лужних металів, що дають лужну реакцію. Шлаколужний цемент одержують шляхом спільного здрібнювання гранульованих шлаків із сполуками лужних металів або затворенням мелених гранульованих шлаків розчинами цих сполук [2].

Шлаколужні цементы характеризуються наступними властивостями. Нормальна густина становить 25 – 30 %. Строки схоплювання залежать від природи і кількості лужного компонента, основності шлаків, їх структури, дисперсності, виду і стану добавки й т.д. Активність цементу з питомою поверхнею 300 – 350 м²/кг при вмісті лужного компонента у перерахунку на Na₂O = 3 %, залежно від його природи й виду шлаків при випробуванні в тісті нормальної густоти вимірюється в межах 500 – 1300, а при випробуванні в розчині 1 : 3 (по ГОСТ 310-86) – 400 – 100 кг/см² і може бути підвищена шляхом збільшення тонкості помелу шлаків або витрати лужного компонента [3].

Тому мета даної роботи полягає у розробці в'язучого матеріалу на основі доменного гранульованого шлаку ВАТ «Алчевський металургійний комбінат».

При розробці шлаколузних в'язучих матеріалів використовувались наступні сировинні матеріали: доменний гранульований шлак ВАТ «Алчевський металургійний комбінат»; портландцемент ПЦ 1-500-Н ВАТ «Балцем»; глина Новорайського родовища марки ДН-0.

У якості лужного затворювача використовували рідке скло з модулем 2,45 густиною 1,3 г/см³.

Хімічний склад сировинних матеріалів наведений у табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад сировинних матеріалів

Назва матеріалу	Вміст оксидів, мас. %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Шлак доменний	39,10	7,10	0,34	46,70	5,30	0,16	1,09	–	–	–	–
Портландцемент	22,87	4,26	5,69	65,86	1,16	0,46	–	–	–	–	–
Глина	51,76	32,96	1,04	0,77	0,76	–	0,02	0,67	1,04	1,04	9,94

Згідно з відомими даними для використання шлаку в якості в'язучого найбільше підходять шлаки в яких основною фазою є склоподібна, бо вона є найбільш активною.

Для цілеспрямованої роботи по розробці в'язучого був проведений рентгенофазовий аналіз для визначення сполук, що присутні у доменному шлаку ВАТ «АМК». Аналіз показав, що більшість речовини в шлаку знаходиться у рентгеноаморфній фазі, тобто у склоподібному стані (рис. 1). Це є нормальним станом для гранульованих шлаків, адже при грануляції рідкий розчин шлаку не встигає закристалізуватися і твердне у скло.

Також на рентгенограмі чітко помітні невеликі кількості наступних кристалічних сполук: бредігіт, геленіт, кальцит, окерманіт. Ці сполуки мають слабкі в'язучі властивості, але вони присутні у шлаку у невеликій кількості і значного впливу на прояв ним в'язучих властивостей не впливають. Тому для «пробудження» шлаку використовуються активізатори тверднення.

Гранульований шлак представляє собою зерна розміром більше 0,5 мм. Для механічної активації доменного гранульованого шлаку ВАТ «АМК» був проведений його помел. Помел проводився в металевому кульовому млині з металевими помольними тілами. Перед помелом шлак висушується до сухого стану при температурі 105 – 110 °С. При спробі розмолоти шлак без його сушки, спостерігалось залипання млину. З літератури відомо, що питома поверхня шлаку для отримання шлаколузних в'язучих повинна бути не менш 400 м²/кг. Для цього помел необхідно проводити до проходу шлаку крізь сито № 008 не менш 75 %. При цьому питома поверхня шлаку, виміряна методом повітропроникності становить 875 м²/кг.

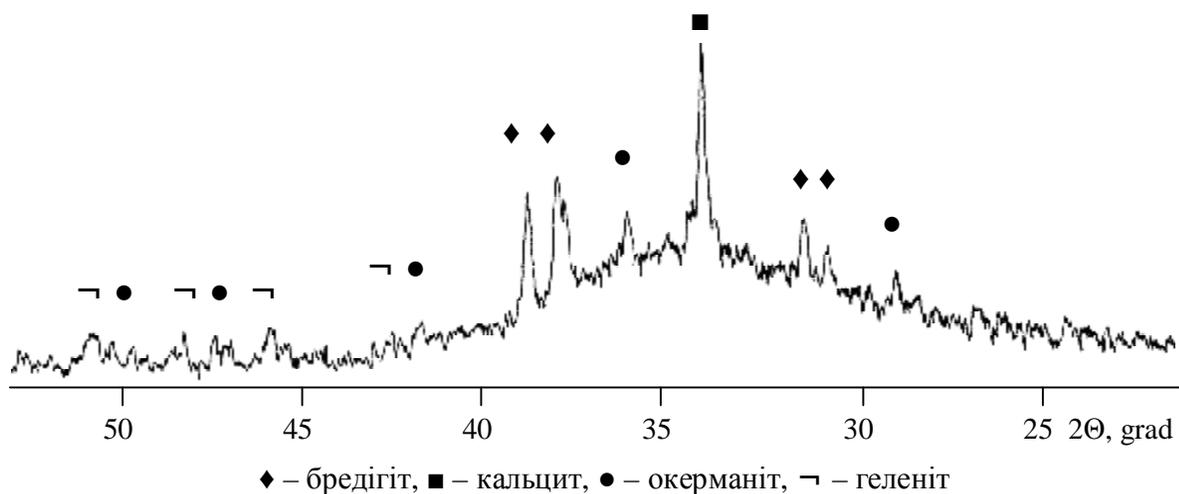


Рис. 1. – Штрих-рентгенограма доменного гранульованого шлаку ВАТ «АМК»

На основі проведеного аналітичного огляду літератури у якості базового було обрано наступний склад шлаколузних в'язучих матеріалів: шлак гранульований – 91 %, глина – 6 %, портландцемент – 3 %.

Портландцемент вводиться до складу матеріалу у якості компоненту, який пробуджує тверднення шлаку за комплексною активізацією. Глина вводиться до складу матеріалу для зв'язування новоутворених алюмосилікатів лужних металів та знищення висолів.

Підготовка сировинних матеріалів та отримання шлаколузного в'язучого проводилась змішуванням зазначених компонентів у металічному кульовому млині впродовж 20 хв, для гомогенізації в'язучого. Отриману суміш затворювали лужним розчином рідкого скла. Затворену суміш укладали у металеві форми – куби розміром 20×20×20 мм та піддавали ущільненню та вібростолі. Зразки зберігали у формах впродовж 1 доби в провітряно-вологих

умовах. Через 1 добу розбирали і зразки зберігали впродовж 28 діб в аналогічних умовах. Через 1, 3, 7, 28 діб визначили міцність розроблених зразків.

Кількісний склад розроблених композицій шлаколузних в'язучих матеріалів наведений у табл. 2.

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості отриманих шлаколузних в'язучих

№	Склад шлаколузного в'язучого, мас %			Затворювач	Співвідношення затворювач / тверда речовина	Границя міцності на стиск, кг/см ²			
	Шлак	Глина	ПЦ			1	3	7	28
1	100	–	–	Рідке скло, M=2,45; g=1,3 г/см ³	0,31	112,1	143,1	314,9	548,6
2	91	6	3	– « –	0,23	181,2	305,3	381,5	601,1
3	94	6	–	– « –	0,25	40,5	181,26	245,7	381,2
4	94	–	6	– « –	0,26	214,7	219,4	281,4	402,1

Як видно із отриманих результатів базовий склад шлаколузних в'язучих матеріалів є високоміцним, строки схоплювання отриманого шлаколузного в'язучого матеріалу: початок – 20 хв., кінець – 50 – 60 хв. Такі строки схоплювання на наш погляд є достатню технологічним, оскільки бетонні вироби, отримані з використанням розробленого шлаколузного в'язучого встигають набрати необхідну міцність до виймання їх із форми (1 – 1,5 год).

Виключення зі складу глини або портландцементу призводить до суттєвого зниження міцності отриманих виробів.

Таким чином у якості оптимального складу шлаколузного в'язучого матеріалу було обрано склад № 2, який містить 91 мас. % доменного гранульованого шлаку, 6 мас. % глини та 3 мас. % портландцементу і має міцність на стиск у віці 28 діб 601,1 кг/см².

Був проведений рентгенофазовий аналіз зразків шлаколузного в'язучого матеріалу складу № 2, затвореного рідким склом, у віці 1 та 28 діб.

Результати рентгенофазового аналізу наведені на рис. 2 та 3.

З наведених даних видно, що область рентгеноаморфної фази з часом тверднення зменшується. Це вказує на те, що зі збільшенням віку тверднення відбувається кристалізація гелеподібних продуктів взаємодії склофази шлаку та рідкого скла з частинками цементу та глини. За рахунок цього підвищується міцність обраної композиції.

Таким чином, досліджено хімічний та фазовий склад гранульованого доменного шлаку ВАТ «Алчевський металургійний комбінат» та визначено

що він може використовуватися у якості вихідного матеріалу при виробництві шлаколужного в'язучого.

Розроблено склад шлаколужного в'язучого матеріалу на основі дослідженого доменного шлаку, та обрано оптимальну вихідну суміш, яка складається з 91 мас. % доменного гранульованого шлаку, 6 мас. % глини та 3 мас. % портландцементу, затворених рідким склом з модулем 2,45 густиною $1,3 \text{ г/см}^3$.

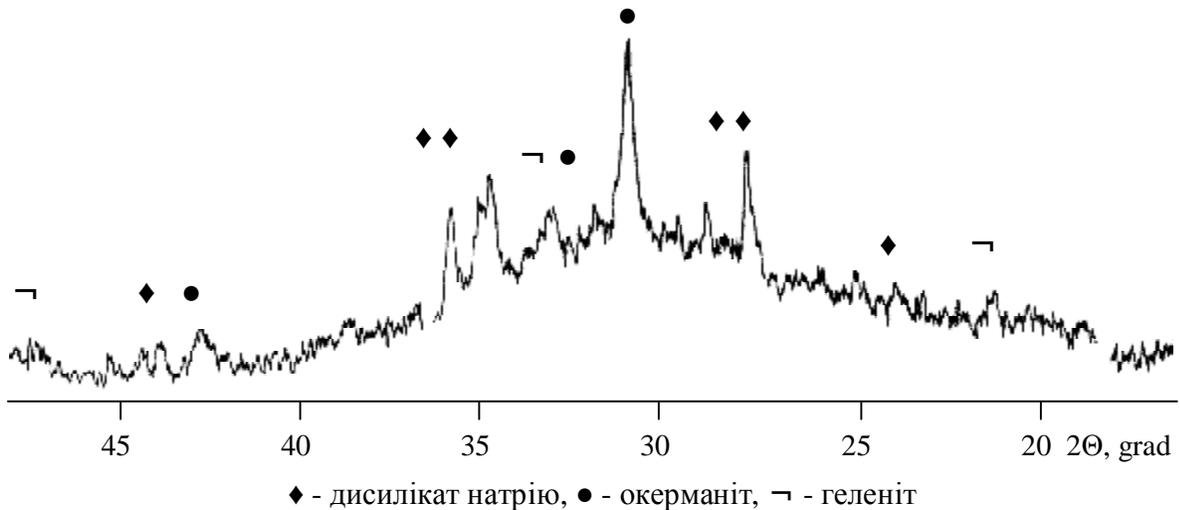


Рис. 2. Штрих-рентгенограма шлаколужного в'язучого матеріалу, затвореного рідким склом у віці 1 доби



Рис. 3. – Штрих – рентгенограма шлаколужного в'язучого матеріалу, затвореного рідким склом у віці 28 діб

Визначено основні фізико-механічні та технічні властивості розробленого шлаколужного в'язучого матеріалу та встановлено, що оптимальний склад має такі характеристики: співвідношення затворювач / тверда речовина

0,23 з міцністю у віці 1 доби – 181,2 кг/см³, у віці 3 доби – 305,3 кг/см³, у віці 7 діб – 381,5 кг/см³, у віці 28 діб – 601,1 кг/см³.

Отримані за результатами виконання досліджень отримані шлаколузні в'язучі матеріали є високоміцними та можуть бути використані для отримання найпоширенішого будівельного матеріалу цивільного будівництва – тротуарної плитки.

Список літератури: 1. Глуховский В.Д. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны / В.Д. Глуховский. – К.: Вища школа, 1979. – 232 с. 2. Кривенко П.В. Специальные шлакощелочные цементы. / П.В. Кривенко. – К.: Будівельник, 1993. – 224 с. 3. Кривенко П.В. Эффективность шлаколузних цементів нового покоління при виготовленні бетонів / [П.В. Кривенко, О.М. Петропавловський, Г.В. Вознюк, В.І. Пушкар] // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – 2009. – Вип. 1(31). – С. 24 – 30.

Надійшла до редколегії 12.05.09

УДК 666.1.056:666.1.055.3

В.А. ДОРОНИНА, Р.Д. СЫТНИК, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»,
Е.В. ДОРОНИН, канд. техн. наук, ХНАГХ, г. Харьков, Украина

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВЕТОПРОПУСКАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТЕКОЛ

На основі методів математичної статистики розглянуті питання прогнозування світлопропускання стекол з модифікованою поверхнею. Встановлено, що на світлопропускання цих стекол значний вплив оказує не вміст в ПУР K₂O, Li₂O, SiO₂, а співвідношення Li₂O/SiO₂.

On the basis of methods of mathematical statistics the questions of prognossng of lightadmission glasses are considered with the modified surface. It is set that on lightadmission of these glasses the considerable influencing is rendered by not maintenance in FMS of K₂O, Li₂O, SiO₂, and correlation of Li₂O/SiO₂.

Постановка проблемы. Одним из основных требований современного рынка стекла является свето- и теплотехнические свойства стеклопродукции, обеспечивающее улучшение условий труда, быта, световой комфорт, а также дополнительный декоративный эффект и архитектурную многообразную изысканность.

Анализ последних достижений и публикаций. Известно [1, 2], что факторами, влияющими на получение модифицированных стекол со специ-

альными свето- и теплотехническими свойствами являются температура и продолжительность модифицирования поверхности стекол, состав пленкообразующих растворов (ПОР) и покрытий (Пк) на их основе, состояние поверхности стекол и др.

Постановка задачи и ее решение. Настоящая работа посвящена исследованию прогнозирования и установления влияния разработанных составов ПОР на светопропускание пленочных покрытий на их основе.

Для решения поставленных задач были использованы методы математической статистики [3 – 5]. В качестве факторов варьирования эксперимента были выбраны содержание оксидов лития, калия и кремния и их соотношения в ПОР, параметром отклика в эксперименте являлось светопропускание покрытий.

Оценку коэффициентов уравнения регрессии проводили с применением метода наименьших квадратов, в офисном приложении Excel. При разработке уравнений регрессии были использованы экспериментальные данные светопропускания в видимой области спектра образцов, полученные на спектрофотометре СФ–26.

Подготовка образцов проводилась по методике, изложенной в [1, 2].

На основе полученных экспериментальных данных были построены графические зависимости светопропускания от соотношения компонентов ПОР (рис. 1 – 3) и рассчитаны коэффициенты уравнений регрессии третьего порядка (1) – (3).

$$Y = 49,491x_1^3 - 102,52x_1^2 + 0,1112x_1 + 81,395 \quad (1)$$

$$Y = -0,0002x_2^3 - 0,016x_2^2 + 0,1112x_2 + 81,083 \quad (2)$$

$$Y = -0,0232x_3^3 - 0,3992x_3^2 + 0,5558x_3 + 81,083, \quad (3)$$

где Y – значение светопропускания в видимой области спектра, %; x_1 – соотношение $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$; x_2 – содержание Li_2O в ПОР, мас. %; x_3 – соотношение $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$.

Оценка значимости коэффициентов уравнений регрессии проводилась по t -распределению Стьюдента. Расчеты показали незначимое отличие от нуля коэффициентов уравнений (2), (3) для 5 % уровня значимости, что свидетельствует о том, что данные уравнения находятся на границе адекватности,

подтверждением чего явились расчеты критерия Фишера (табл. 1).

t-распределение Стьюдента показало отличие всех коэффициентов уравнения (1) от нуля для 5 %, 10 % уровней значимости, что свидетельствует об устойчивой адекватности данной модели.

Таблица 1

Расчетные значения критерия Фишера

Уравнение	1	2	3
Критерий Фишера, $F_{0,05,9}$	1,027	2,85	2,92

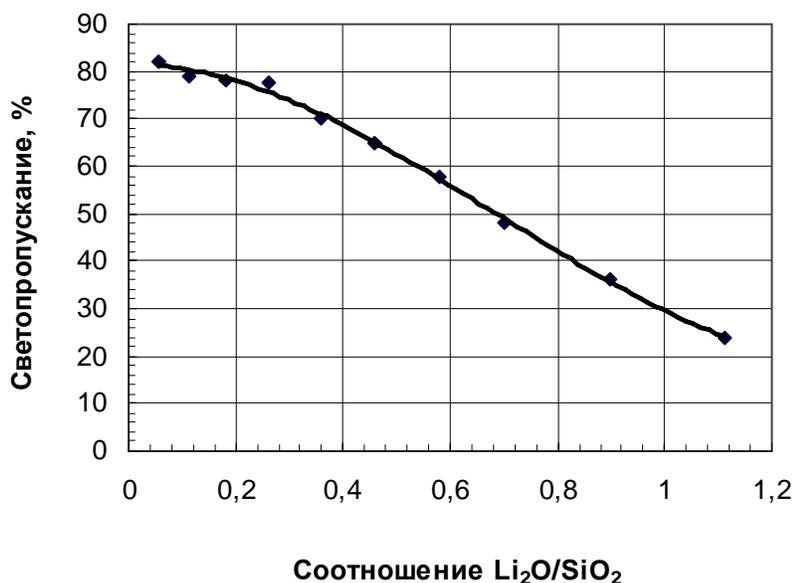


Рис. 1. Зависимость светопропускания от соотношения Li_2O/SiO_2 в ПОР

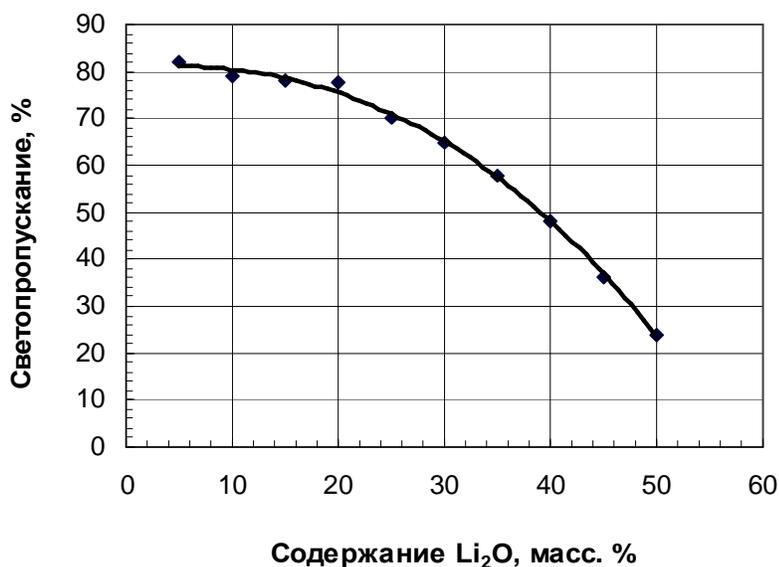


Рис. 2. Зависимость светопропускания от содержания Li_2O в ПОР

Разность между расчетным и практическим (экспериментальным) значениями находится в интервале от $-1,86$ до $+1,33$ для уравнения (1), от $-0,96$ до $+25,63$ для уравнений (2), (3), а так же близость расчетных и практических результатов для уравнения (1) и большое расхождение для уравнений (2) и (3) свидетельствуют о пригодности полученной модели (1) для прогнозирования светопропускания.

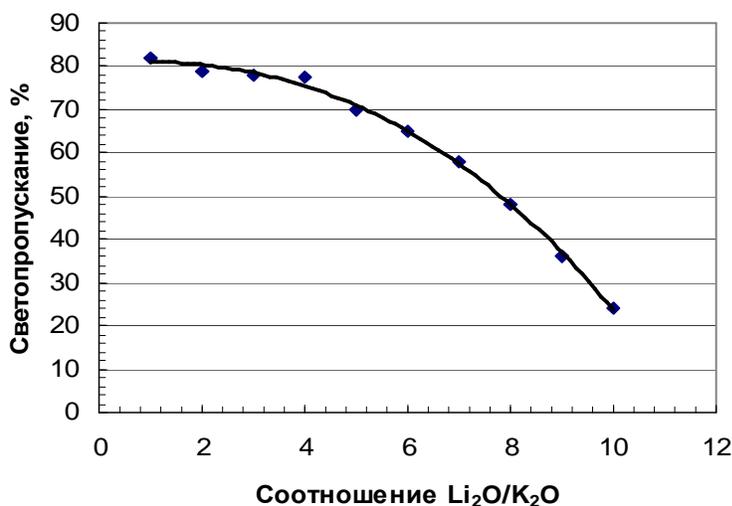


Рис. 3. Зависимость светопропускания от соотношения $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$

Выводы.

Таким образом, в результате проведенной работы было установлено, что на светопропускание стекла с модифицированной поверхностью оказывает значительное влияние не содержание в ПОР K_2O , Li_2O , SiO_2 , а соотношение $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$.

Полученные уравнения регрессии позволяют предсказать величины светопропускания в видимой области спектра, что будет способствовать получению стекол с заданными свойствами.

Список литературы: 1. Доронина В.А. Взаимодействие поверхности стекла с литийсодержащими пленкообразующими растворами / В.А. Доронина, Р.Д. Сытник, О.А. Урванцева // Вестник НТУ «ХПИ». – 2004. – № 33. – С.57 – 62. 2. Сытник Р.Д. Термодинамическая оценка реакций, протекающих в пленкообразующих растворах при нагревании / Р.Д. Сытник // Вестник НТУ «ХПИ». – 2005. – № 52. – С. 123 – 126. 3. Щербакова Н.Н. Уравнения регрессии для определения светопропускания окрашенного в массу флотат-стекла / Н.Н. Щербакова // Стекло и керамика. – 2001. – № 5. – С. 10 – 11. 4. Иванова В.М. Математическая статистика / [В.М. Иванова, В.Н. Калинина, Л.А. Нешумова, И.О.Решетникова]. – М.: Высшая школа, 1975. – 398 с. 5. Васильев В.П. Аналити-

УДК 661. 666

Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук,

М.А. ПАНАСЕНКО, аспирант, НТУ «ХПИ»

О.И. ЗЕЛЕНСКИЙ, аспирант, УХИН

В.Ю. БАКЛАН, канд. техн. наук, ОНУ им. И. И. Мечникова

УГЛЕРОДНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА БЕСКИСЛОРОДНЫХ ТУГОПЛАВКИХ НОВООБРАЗОВАНИЙ В УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

Розглянуто типи вуглецевих наноструктур, які використовуються для синтезу нановолокон в порах вуглець графітових матеріалів для підвищення їх фізико-механічних властивостей

Types of carbon nanostructures used for synthesis of nanofibers in pores of carbon-graphite materials for increase of their physico-mechanical characteristics have been considered.

Синтез наноразмерных и микронных новообразований из гелей происходит при очень низких температурах [1].

Термодинамически установлено [2], что в системе Si – O₂ – C синтез возможен, начиная с 550 °С благодаря наличию в системе самых малых количеств (P_{SiO} = 10⁻¹⁹) монооксида кремния. Прекурсором углерода может быть любое углеродсодержащее вещество или соединение. Размер прекурсора углерода, служащего подложкой для паров монооксида кремния, определяет размер синтезирующегося соединения. В технологии конструкционной керамики и углеродсодержащих огнеупоров с использованием элементов золь-гель процесса достаточно легко создать условия для самоорганизации структур матриц и создания нанореакторов для синтеза наноразмерных частиц и нитевидных кристаллов в них.

Углерод известен в виде алмаза, графита, углей, сажи, кокса, углеродных волокон, пека, углеродных частиц, фуллеренов, нанотрубок и других разновидностей. Но не все они могут быть использованы в керамической технологии для энергосберегающих технологий синтеза тугоплавких наноразмерных новообразований.

Для ускорения синтеза нановолокон в порах углеграфитовых материалов нами предложено использовать в качестве углеродного прекурсора атомарный углерод, образующийся в результате термодеструкции гелей, и нанотрубки, полученные различными методами из разных источников углеродных наноструктур [3].

За рубежом интенсивно ведутся работы по получению нанотрубок из угля в дуговом разряде [4] и методом CVD (осаждение из газовой фазы) [5], нанотрубок и фуллеренов C_{60} и C_{70} из бурого угля [6], двустенных [7] и одностенных нанотрубок [8]. Установлено, что свойства органической части угля и сопутствующих элементов его минеральной части играют важную роль в формировании нанотрубок [9]. Установлено [10], что из пека и кокса можно получить одностенные нанотрубки, но в меньших количествах, чем из графита.

При использовании золь-гель связующего в технологии углеграфитовых изделий из смеси пека и связующего также синтезируются новообразования в виде волокна на стенках пор (рис. 1), но пористость углеграфитовых образцов на золь-гель связующих практически не снижается (табл. 1), что связано с недостаточным уплотнением масс на основе антрацита и графита при прессовании.

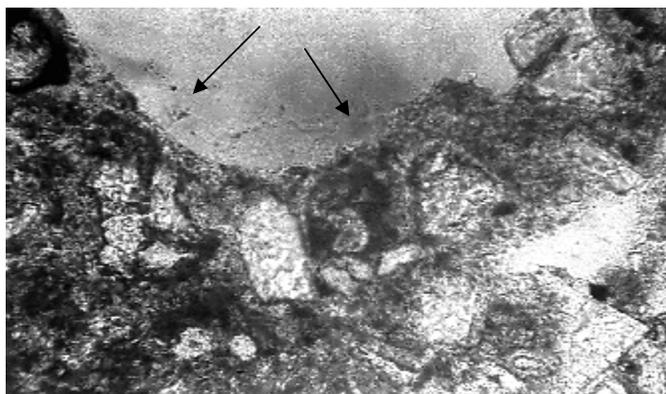


Рис. 1. Синтез новообразований

Для синтеза бескислородных новообразований в углеграфитовых материалах нами использованы нанотрубки из твердых коксохимических продуктов [3, 11] и из графитированных электродов [12].

Содержание углеграфитовых наноструктур в продуктах коксования и в углеродных отложениях различное (табл. 2, 3).

Типы наноструктур, выделяемых из коксохимических продуктов также различны (рис. 2). Виды углеродных наночастиц, выделенных из углей и продуктов его термической обработки (рис. 3), представлены двухфазными оболочными наночастицами разной формы.

Таблица 1

Физико-механические свойства углеграфитовых изделий до и после пропитки в золь-гель связующем

	№ образца	Пористость, %	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³
До пропитки	1	36,43	27,51	1,32
	2	38,30	29,82	1,30
	3	38,29	29,22	1,31
После пропитки	4	33,76	24,35	1,39
	5	33,69	24,15	1,38
	6	33,11	24,11	1,37

Таблица 2

Содержание УНС в различных продуктах коксования

Наименование образца	Содержание УНС, % от массы образца
Доменный кокс	0,1
Смола каменноугольная	1,4
Каменноугольный пек среднетемпературный	1,0
Пековый кокс	1,3
Пыль УБВК	1,2
Пыль УСТК	0,4

Таблица 3

Содержание УНС в различных углеродных отложениях

Наименование образца	Содержание УНС, % от массы образца ^{**}
Катодный депозит	1,7
Пироуглерод коксовый	1,8
Пироуглерод пекококсовый	2,0

^{**} содержание УНС определяли упариванием суспензии

Пропиткой пористой керамики в золь-гель композициях достигают достаточного уплотнения для корундовой, кордиеритовой керамики и нитрид-кремниевых материалов [1 – 3].

При этом в зависимости от вида огнеупорного наполнителя образуется расплав, способствующий спеканию материалов, или происходит синтез раз-

личных новообразований: муллита, β -SiC, оксинитрида кремния и др., которые упрочняют керамическую матрицу.

Как показали исследования (табл. 1), пропитка углеграфитовых образцов золь-гель композициями не приводит к заметному снижению пористости материала, изначально имеющего высокую пористость ($30 \pm 3 \%$).

В шихте углеграфитовых материалов углеродсодержащими компонентами являются графит, антрацит и пек.

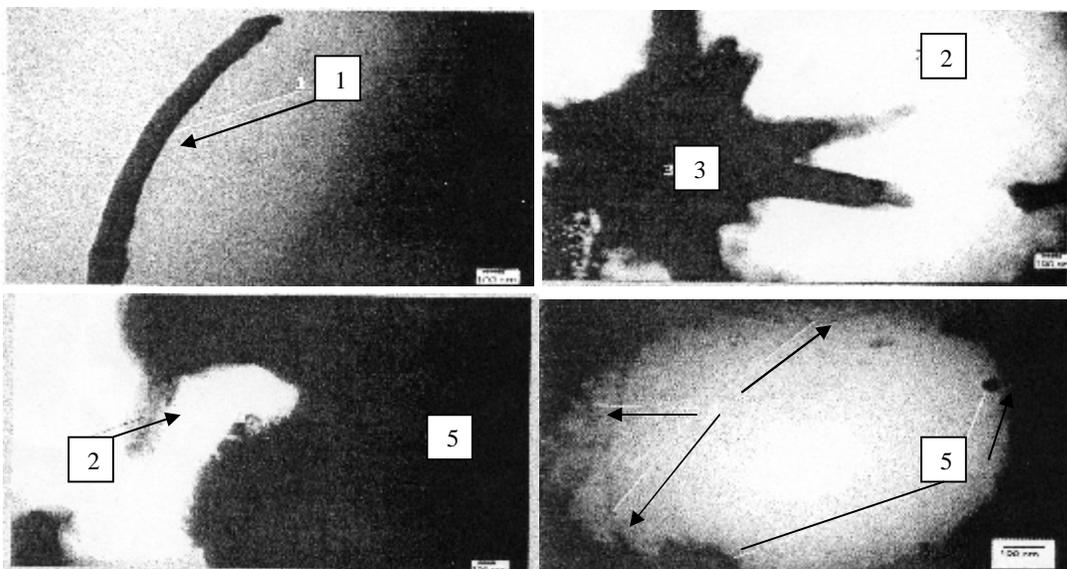


Рис. 2. Типы углеродных наноструктур, выделяемых из твердых коксохимических продуктов:

- 1 – наностержни, 2 – многослойные нанотрубки,
3 – наносферы, 4 – однослойные нанотрубки, 5 – частицы сажи

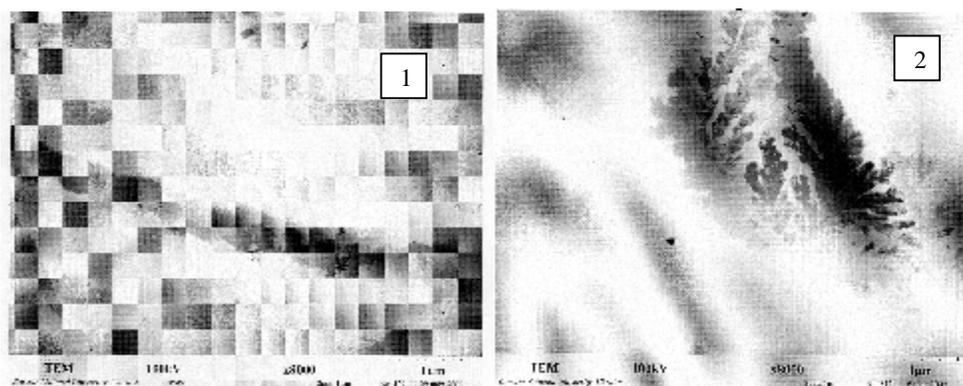


Рис. 3. Углеродные наночастицы из углей и продуктов его термической обработки:

- 1 – спиральная нанотрубка, 2 – двумерный фрактальный кластер

Как показали исследования [1, 2], в смесях пека с золь-гель композицией до 573 К превращения имеют идентичный характер независимо от среды и скорости подъема температуры и определяются в основном деструктивными процессами этилсиликатного геля. Причем, потери масс при 773 К практически идентичны во всех средах. После 773 К кривые ДТА также имеют идентичный характер (рис. 4).

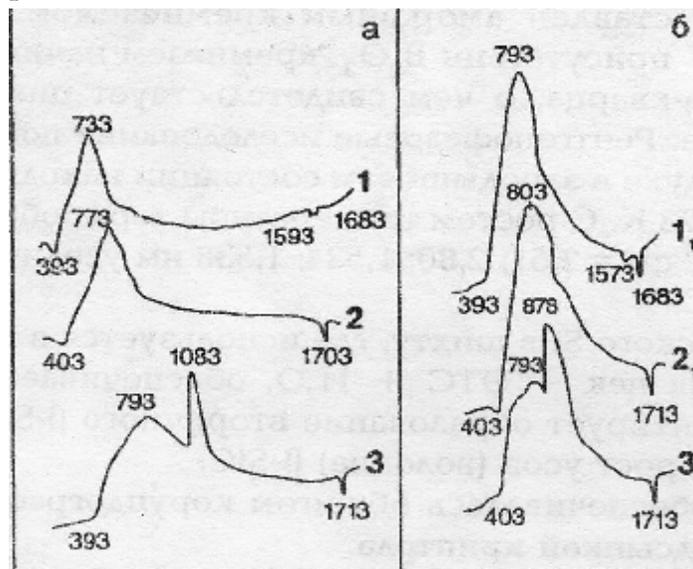


Рис. 4. Кривые ДТА смеси пека с этилсиликатом в разных средах при скорости подъема температуры термообработки, град/мин:
а – 5, б – 10.

Среда

в интервале: 293 – 773 К: 1 – воздух, 2 – воздух, 3 – аргон;

выше 773 К: 1 – аргон, 2 – азот, 3 – азот.

На всех кривых имеется эндотермический эффект, свидетельствующий об образовании в смеси пека с этилсиликатной связкой при нагревании расплава при температуре 1703 К – 1713 К.

Особенностью кривых ДТА в аргоне является наличие второго эндотермического эффекта при температурах 1573 К и 1683 К. При скорости подъема температуры 5 и 10 град/мин на кривой ДТА смеси пека с этилсиликатным гелем при 1083 К и 873 К наблюдаются экзотермические эффекты, что, вероятно, можно объяснить синтезом оксинитрида в смеси.

В азотной среде образуется оксинитрид в больших количествах. Поэтому потери массы после температуры 773 К меньше, чем в других случаях. Процессы деструкции смеси пека с золь-гель композицией в защитных сре-

дах в области 733 – 793 К имеют идентичный характер с превращениями на воздухе.

Потери массы в среде аргона меньше, чем в азоте. При повышении температуры обжига из расплава начинает расти β -SiC в виде волокна.

При температуре 1273 К из смеси пека с золь-гель связующим синтезируются частицы β -SiC размером в несколько микрон.

На контакте золь-гель связующего с чешуйками графита образуются диффузионные «мостики», из которых впоследствии синтезируется β -SiC (рис. 5). Размер синтезирующегося β -SiC также составляет несколько микрон. Именно такой синтез β -SiC может осуществляться при производстве изделий на пекоэтилсиликатных связках [1].

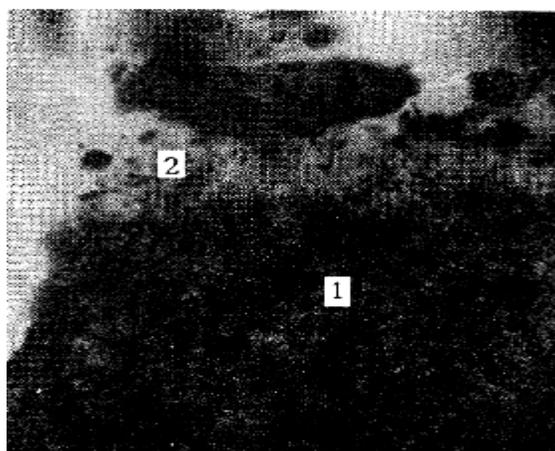


Рис. 5. Контакт этилсиликатной связки с чешуйкой графита – диффузионные «мостики» – в разрезе, нормальном по отношению к плоскости {0001} в иммерсии 1,489. Свет проходящий, увеличение 420 раз.
1 – графит, 2 – вторичный β -SiC

Учитывая то, что содержание углеродных наноструктур (табл. 2, 3) не более 2,0 % и их необходимо отмывать в дистиллированной воде, эту воду с добавкой УНС можно использовать для гидролиза ТЭОС и ЭТС при получении золь-гель композиций, из которых при термообработке должны синтезироваться бескислородные наноразмерные новообразования. Подтверждением этого является синтез SiC и Si₃N₄ новообразований в среде азота из смеси углеродных нанотрубок [12] и золь-гель связующего в матрице углеграфитового образца при спекании шихты из антрацита, графита, пека и золь-гель связующего с добавкой нанотрубок в количестве 0,01 % от массы образца. Внешний вид синтезированных образований представлен на рис. 6.

В данном случае углеродным прекурсором являются нанотрубки [12], полученные термическим распылением графитового электрода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере гелия. Продукты распыления включают наряду с частицами графита некоторое количество фуллеренов. В осадке находятся цилиндрические нанотрубки длиной более микрона и диаметром в несколько нанометров, поверхность трубок создана графитовыми слоями.

Прекурсор [12] смешивали с золь-гель композицией и в виде комплексного связующего вводили в смеси углеродсодержащих наполнителей.

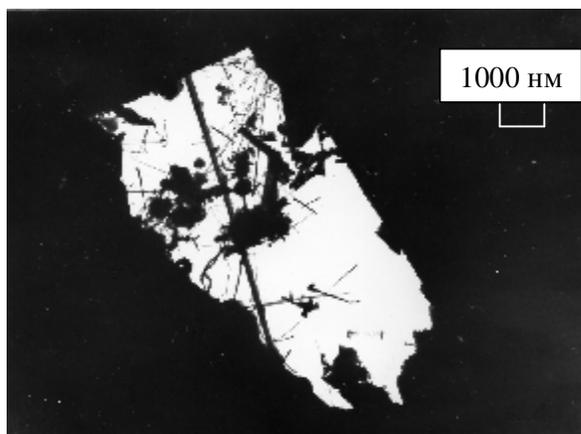


Рис. 6. Синтез новообразований в поре углеграфитового материала при введении в шихту нанотрубок вместе с золь-гель композицией.

Список литературы: 1. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии / Г.Д. Семченко. – Харьков: БИ. – 1997. – 144 с. 2. Семченко Г.Д. Физико-химические основы низкотемпературного синтеза SiC при термообработке гелей / [Г.Д. Семченко, А.В. Дуников, И.Н. Опрышко, Е.Е. Старолат] // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 10. – С. 8 – 15. 3. Шмалько В.М. Образование углеродных наноструктур при коксовании углей / [В.М. Шмалько, О.И. Зеленский, Н.В. Толмачев, Н.В. Шульга] // Углекимический журнал. – 2009. – № 3 – 4. – С. 37 – 41. 4. Kiyama Yuuma. Direct Synthesis of Carbon Nanotube from Coal / Yuuma Kiyama, Ko Kiden, M. Masahiro // Nippon Energy Gakkai Sekitan Kagaku Kaigi Happyo Ronbunshu. – 2005. – Vol. 42. – P. 105 – 106. 5. Pang L.S.K. Nanotubes from Coal / L.S.K. Pang, M.A. Wilson // Energy Fuels. – 1993. – Vol. 7 – P. 105 – 106. 6. Qiu J. Large-scale synthesis of high-quality Double-walled carbon nanotubes from Coal-based carbon rods in vacuum by arc discharge / J. Qiu, Y. Lia, Y. Wang, F. Wu // Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. – 2004. – № 49 (2) – P. 874 – 875. 7. Williams K. Single-wall carbon nanotubes from coal / K. Williams // Chemical Physics Letters. – Vol. 310. – Iss. 1 – 2. – P. 31 – 37. 8. Yu J. Coal and carbon nanotube production / J. Yu, J. Lucas, V. Strezov // Fuel. – 2003. – Vol. 82. – Iss. 15 – 17. – P. 2025 – 2032. 9. Maser W.K. Production of carbon nanotubes by CO₂-laser evaporation of various carbonaceous feedstock materials / [W.K. Maser, A.M. Benito, E. Munoz, Marta de Val G.] // Nanotechnology. – 2001. – № 12. – P. 147 – 151. 10. Сысун В.И. Фуллерены. Синтез, Методы получения. – Петрозаводск. – 2002. [http:// plasma.karelia. Ru /](http://plasma.karelia.ru/). 11. Зеленский О.И. Виды углеродных наночастиц, выделенных из углей и продуктов его термической обработки / О.И. Зеленский, С.И. Богатыренко, В.М. Шмалько // Физико-химические основы формирования и модификации

микронаноструктур: межд. науч. конф., 21 – 23 октября 2009г.: сборник науч. трудов. – С. 66 – 69.
12. *Макоордей Ф.В.* Вуглецеві нанотрубки як каталізатори електровідновлення кисню / [Ф.В. Макоордей, В.Ю. Баклан, І.П. Колесникова, М.В. Умінський] // XVII Конференція по неорганічеській хімії, 14 сент., Львов, 2008.: тез. докл. – С. 20 – 23.

Поступила в редколлегию 12.05.09

УДК 622.734.621.926.3-9

В.П. НАДУТЫЙ, докт. техн. наук, ИГТМ НАН Украины

В.А. ОСТАПЕНКО, докт. техн. наук, ДГУ

В.В. СУХАРЕВ, аспирант, ИГТМ НАН Украины

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ НАЧАЛЬНОГО ЗАЩЕМЛЕНИЯ ЧАСТИЦЫ ГОРНОЙ МАССЫ В КОНУСНОЙ ВНУТРИВАЛКОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ

У статті наведено приклад розрахунку мінімальної відстані між точками защемлення частинки гірської маси валками внутрішньовалкового конусного млина.

In article the example of calculation of the minimum distance between points of a jamming of a fragment of rock in conical grinding mills is resulted.

При попадании частиц горной массы в загрузочную камеру конусной внутривалковой мельницы происходит их транспортировка в камеру измельчения, которое начинается с момента защемления частиц между вращающимся конусом и корпусом или в процессе объемного сжатия группы частиц в рабочей камере. Поскольку наиболее крупные частицы первыми воспринимают разрушающую деформацию, то для определения условий разрушения возникла необходимость рассмотреть условия начального момента защемления. Данная задача является продолжением исследований по оценке распределения сил при измельчении частицы горной массы в рассматриваемых условиях с учетом влияния ее формы, сил трения и геометрии рабочей камеры [1 – 3]. Однако для решения задачи измельчения частицы необходимо установить геометрический параметр, характеризующий начало процесса деформирования частицы.

Поэтому целью работы является определение минимального расстояния между точками защемления частицы в валках внутривалковой конусной мельницы.

Определение положения шарообразной частицы в начальный момент заземления существенно упрощается в связи с тем, что поперечный размер частицы в любом положении равен ее диаметру. Для частиц иной формы возникает необходимость, прежде всего, определить, в каком положении частица вступит в фазу начального заземления, которое может быть охарактеризовано двумя факторами:

- частица должна занять такое положение, в котором ее дальнейшее движение между корпусом и конусом без деформации станет невозможным;
- реакции корпуса и конуса должны быть направлены по нормальям к поверхности частицы в точках касания.

В свою очередь, движение частицы между корпусом и конусом без деформации станет невозможным, если частица установлена в такое положение, что ее поперечные размеры не позволяют осуществлять ее поворот относительно любой из точек контакта. Для отыскания устойчивого положения частицы в начальный момент заземления предположим, что ее стороны, примыкающие как к корпусу, так и к конусу, описываются гладкими кривыми. Наличие производных уравнений, описывающих стороны частицы, необходимо для того, чтобы определить направления нормалей в точках касания. Заметим, что, если в точке касания производная не определена, то поверхность в точке контакта имеет излом или разрыв, а направление реакции, в принципе, может быть определено из физических соображений. Поэтому предположение о гладкости сторон частицы не слишком ограничивает общность проводимого рассуждения.

Учитывая, что угол α между образующими корпуса и конуса остается неизменным, вопрос отыскания устойчивого положения частицы в начальный момент ее заземления сводится к следующей задаче: заданы две связанные в единый контур гладкие кривые, к которым из одной и той же точки проведены две касательные, составляющие между собой угол α . Необходимо определить, при каких условиях расстояние между точками касания будет наименьшим. Такие две точки, обозначенные буквами A и B , и будут точками контакта частицы с корпусом и конусом в начальный момент заземления частицы. Минимальное расстояние между этими точками делает невозможным поворот частицы относительно любой из этих точек. Расчетная схема поставленной задачи показана на рис. 1, где частица в плане имеет форму эллипса. В этом примере обе части контура, как примыкающая к корпусу, так и примыкающая к конусу, описываются одним и тем же уравнением эллипса в

виде:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1. \quad (1)$$

Здесь для удобства вычисления оси x и y направлены вдоль главных осей эллипса. Точка C является вершиной угла α , точки A и B – точки касания.

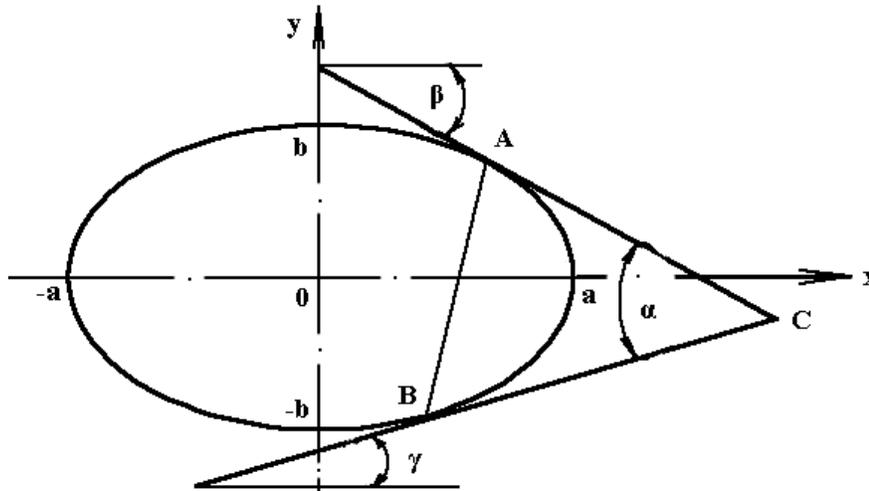


Рис. 1. Схема касания эллиптической частицы между корпусом и конусом

Координаты точек A, B, C обозначим соответственно: $(x_A \cdot y_A), (x_B \cdot y_B)$ и $(x_C \cdot y_C)$. Касательная AC наклонена к оси x под углом b , касательная BC наклонена к оси x под углом g . Из условия постановки задачи следует:

$$a = b + g \quad (2)$$

Дифференцируя (1) по x , получаем:

$$\frac{2x}{a^2} + \frac{2y \cdot dy}{b^2 \cdot dx} = 0, \quad \text{откуда} \quad \frac{dy}{dx} = -\frac{b^2 x}{a^2 y}; \quad (3)$$

Для касательных AC и BC имеем соответственно:

$$\frac{dy}{dx} = -tg b; \quad \frac{dy}{dx} = tgg;$$

то есть координаты x и y у точек A и B , принадлежащих каждая одной из этих касательных, связаны соотношениями, вытекающими из (3):

$$\frac{x_A}{y_A} = \operatorname{tg} b \frac{a^2}{b^2}; \quad \frac{x_B}{y_B} = -\operatorname{tg} g \frac{a^2}{b^2}. \quad (4)$$

Точки A и B – единственные точки касательных AC и BC соответственно, принадлежащие эллипсу, поэтому для этих точек справедливы равенства:

$$\frac{x_A^2}{a^2} + \frac{y_A^2}{b^2} = 1; \quad \frac{x_B^2}{a^2} + \frac{y_B^2}{b^2} = 1. \quad (5)$$

Из соответствующих пар уравнений (4) и (5) могут быть определены координаты x_A, y_A, x_B и y_B . Для этого из (4) получим:

$$x_A = \operatorname{tg} b \frac{a^2}{b^2} \cdot y_A; \quad x_B = -\operatorname{tg} g \frac{a^2}{b^2} y_B. \quad (6)$$

Подставляя эти значения в (5), получим:

$$\frac{1}{a^2} \cdot \operatorname{tg}^2 b \cdot \frac{a^4}{b^4} \cdot y_A^2 + \frac{y_A^2}{b^2} = 1; \quad \frac{1}{a^2} \cdot \operatorname{tg}^2 g \cdot \frac{a^4}{b^4} \cdot y_B^2 + \frac{y_B^2}{b^2} = 1.$$

Отсюда следует:

$$y_A^2 = \frac{b^4}{b^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 b}; \quad y_B^2 = \frac{b^4}{b^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 g}. \quad (7)$$

Поскольку $y_A > 0$, а $y_B < 0$, то из (7) следует:

$$y_A = \frac{b^2}{\sqrt{b^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 b}}; \quad y_B = -\frac{b^2}{\sqrt{b^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 g}}. \quad (8)$$

Учитывая (6) и (8), определим:

$$x_A = \operatorname{tg} b \frac{a^2}{\sqrt{b^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 b}}; \quad x_B = \operatorname{tg} g \frac{a^2}{\sqrt{b^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 g}}. \quad (9)$$

Квадрат расстояния между точками A и B равен:

$$r^2 = (x_A - x_B)^2 + (y_A - y_B)^2.$$

Подставляя в это равенство значения координат точек A и B из (8) и (9), получим:

$$r^2 = \left(\operatorname{tg} b \frac{a^2}{\sqrt{b^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 b}} - \operatorname{tg} g \frac{a^2}{\sqrt{b^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 g}} \right)^2 + \left(\frac{b^2}{\sqrt{b^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 b}} + \frac{b^2}{\sqrt{b^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 g}} \right)^2. \quad (10)$$

Учитывая равенство (2), выразим $\operatorname{tg} g$ через $\operatorname{tg} b$ и введем обозначения:

$$\operatorname{tg} g = \operatorname{tg}(a - b) = \frac{\operatorname{tg} a - \operatorname{tg} b}{1 + \operatorname{tg} a \cdot \operatorname{tg} b}; \quad \operatorname{tg} b = z; \quad z = \operatorname{tg} \frac{a}{2}. \quad (11)$$

Тогда после некоторых преобразований получаем:

$$AB = r \left(\operatorname{tg} \frac{a}{2} \right) = b^2 \left(\frac{1}{\sqrt{b^2 + a^2 z^2}} + \frac{1 + z \operatorname{tg} a}{\sqrt{b^2 (1 + z \operatorname{tg} a)^2 + a^2 (\operatorname{tg} a - z)^2}} \right) = b^2 \left(\frac{1}{\sqrt{b^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 \frac{a}{2}}} + \frac{\frac{1 + \operatorname{tg}^2 \frac{a}{2}}{2}}{\frac{1 + \operatorname{tg}^2 \frac{a}{2}}{2} \sqrt{b^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 \frac{a}{2}} + \frac{1 - \operatorname{tg}^2 \frac{a}{2}}{2}} \right) = \frac{2b^2}{\sqrt{b^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 \frac{a}{2}}}. \quad (12)$$

Таким образом, получено аналитическое выражение для определения минимального расстояния между точками защемления частицы в валках внутривалковой конусной мельницы, которое определяет место приложения разрушающих усилий.

Список литературы: 1. *Надутый В.П.* Определение влияния формы частицы на распределение сил при измельчении в конусной валковой мельнице / *В.П. Надутый, В.А. Остапенко, В.А. Сухарев* // Научный вестник НГУ. – 2009. – Вып. 4.– С. 27 – 32. 2. *Надутый В.П.* Распределение сил при измельчении частицы горной массы в конусной валковой мельнице с учетом сил трения / *В.П. Надутый, Остапенко В.А., Сухарев В.В.* // Зб. наук. праць Полтавського НГУ. – 2009. – С. 44 – 53. 3. *Надутый В.П.* Оценка распределения сил при заземлении измельчаемой частицы в конусной валковой мельнице / *В.П. Надутый, Остапенко В.А., Сухарев В.В.* // Сб. науч. тр. НГУ. – 2009. – Вып. № 32.– С. 45 – 51.

УДК 666.97:620.193

И.Ю. ШУТЕЕВА, М.И. РЫЩЕНКО, докт. техн. наук,
Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук, ***Л.В. РУДЕНКО***, НТУ «ХПИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОКРЫТИЙ ПО ГРАФИТУ В ПРОЦЕССЕ НАГРЕВАНИЯ В АРГОНЕ

Представлені переваги використання золь-гель композицій, в основі яких є модифікований елементорганічною речовиною порошок електрокорунду, для формування щільного шару між графітовою підложкою та покриттям, фазовий склад якого залежить від температури обробки в аргоні.

The advantages of sol-gel compositions based on a modified with element organic substance electrocorundum powder, to form a dense interlayer, the phase composition of which depends on the treatment temperature in argon, have been shown in this work.

Взаимодействие корунда с аморфным SiO_2 , входящим в состав золь-гель композиций, физико-химические процессы, происходящие при термообработке смесей корунда и вышеупомянутых композиций, представляют определенный научный интерес [1 – 8]. Термодеструкция золь-гель композиций влияет на разупрочнение и спекание самотвердеющих масс, их высокая смачивающая способность дает возможность равномерно распределить эти композиции тонким слоем по поверхности электрокорунда, как модифицированного, так и не модифицированного элементоорганическим веществом. В процессе поликонденсации полиэтоксисиланов [1] вокруг зерен электрокорунда происходит образование сетчатого каркаса из полисилоксановых связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. В дефектах структуры и на поверхности зерен есть зародыши кристаллов муллита и $\beta\text{-SiC}$, образовавшихся в результате процесса механохимического синтеза. Их рост при термообработке обеспечивает высокие прочностные характеристики покрытиям и отлитым из масс образцов образцам.

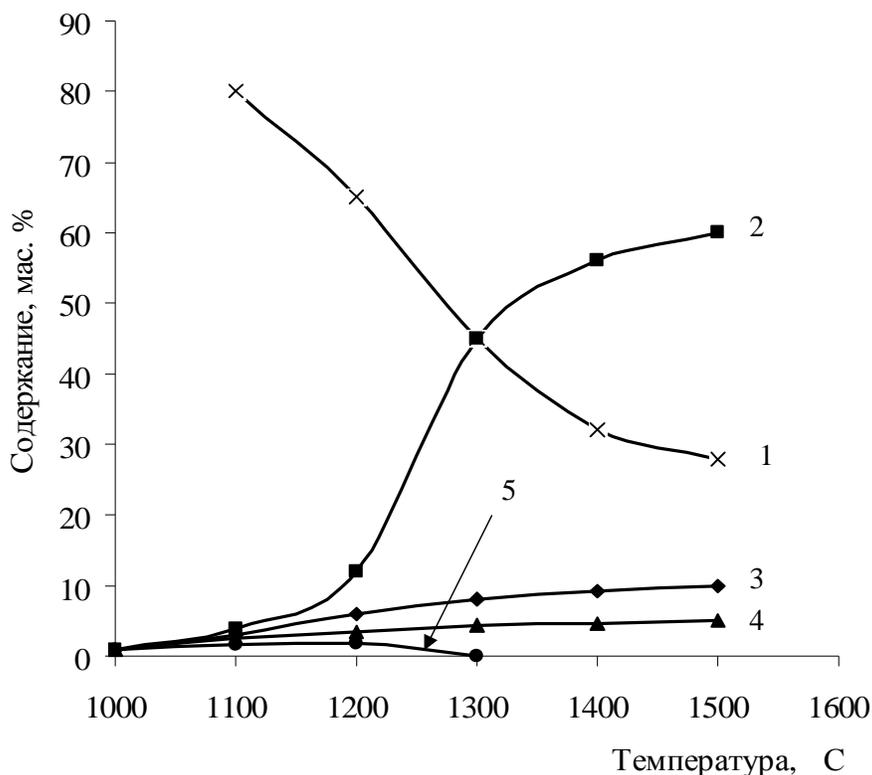
Более высокие показатели прочности отливок обеспечивают золь-гель композиции стехиометрического состава. В связи с тем, что превращения гелей при термообработке сопровождаются большой потерей массы в интервале температур от 20 до 500 °С, при термообработке покрытий использовали замедленные режимы сушки покрытий. Так как обмазки состоят из смесей тонкомолотого электрокорунда с золь-гель композициями, то процессы термодеструкции гелей в них сдвигаются в область более высоких температур как при нагревании на воздухе, так и при термообработке в среде аргона.

Разложение продуктов гидролиза ЭТС-32/80 при нагревании сопровождается экзотермическим эффектом при температуре 360 °С в воздушной среде и при 360 °С в среде аргона. Причем процессы при этой температуре сопровождаются большими потерями массы, что позволяет сделать вывод о том, что термодеструкцию золь-гель композиций обмазок сначала надо осуществлять на воздухе, чтобы при температурах до 180 – 200 °С удалялись вода и спирт, а термодеструкцию полиорганосилоксанов проводить в среде аргона. При больших скоростях нагрева образуются клатраты этоксигрупп ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) в кристобалитовом каркасе, что должно гарантировать создание радикалов ($-\text{CH}_3$), которые являются источником углерода для синтеза SiC в покрытиях [2].

При взаимодействии Al_2O_3 и аморфного SiO_2 геля синтезируется муллит. Исследования фазового состава смесей обмазок для покрытий методом РФА и петрографически показали, что муллит наблюдается при всех температурах термообработки смесей модифицированного наполнителя с золь-гель композициями. При температуре 1100 °С в количестве 3 – 4 % муллит наблюдается как в промежуточном, так и в основном слое покрытия. Далее с увеличением температуры фазовый состав изменяется в промежуточном слое и в основном составе покрытия по-разному. В промежуточном слое, образованном из массы электрокорунда, модифицированного ТЭОС, и золь-гель композиции ЭТС 32/80, пропитанной после сушки еще и раствором золя ЭТС 32/80, наблюдается интенсификация муллитообразования. Количество муллита с температурой растет резко: при температуре 1300 °С количество муллита составляет приблизительно 40 %, при 1500 °С доходит до 60 % (рис. 1).

При этом количество расплава растет незначительно: с 3 – 4 до 5 – 6 % при сохранении β -SiC в количестве около 5 %. Важно отметить, что при температуре 1100 °С в массах наблюдается еще около 2 % β -кристобалита, при 1300 °С – его уже нет. В промежуточном слое с увеличением температу-

ры наблюдается снижение количества корунда с 76 % (при 1100 °С) до 29 % (при 1500 °С), появляется плотно спеченный сросток корундовых зерен, проросший муллитовыми новообразованиями в виде частиц 5 – 8 мкм и нитевидными кристаллами размером от 8 – 15 мкм до 25 мкм. Количество расплава начинает возрастать при температурах выше 1500 °С.



1 – корунд, 2 – муллит, 3 – расплав, 4 – β-SiC, 5 – β-кристобалит

Рис. 1. Зависимость фазового состава промежуточного слоя покрытия С-3 от температуры термообработки в аргоне

Фазовый состав основного покрытия (состоящего из нескольких слоев) представлен корундом, муллитом, расплавом и β-SiC (рис. 2).

С увеличением температуры содержание корунда в основном слое уменьшается с 83 % (при 1100 °С) до 66 % (при 1600 °С), при этом количество расплава возрастает с 4 до 8 %. Количество β-SiC постоянно при температурах 1100 – 1500 °С и только при 1600 °С возрастает на 0,5 – 1 %. Количество муллита возрастает с 6 до 15 % при возрастании температуры термообработки с 1300 до 1600 °С. В основном составе покрытия не отмечено присутствия кристаллов β-кристобалита, он входит, вероятно, в криптокристаллическое вещество. Но РФА указывает на присутствие α – кварца и стишовита при более высоких температурах. Присутствие SiO₂ в различных полиморф-

ных формах может оказывать влияние на увеличение расплава в покрытии и утончение слоя покрытия, что может вызвать появление «мушек» в случае образования газов CO и CO₂ при окислении графитовой подложки.

Механохимическая активация корундового наполнителя покрытий С-3 и использование ультрадисперсного аморфного высокоактивного кремнезема, образующего расплав при термообработке смеси Al₂O₃ и золь-гель композиций при температуре 1100 °С, способствует интенсификации спекания корундовой матрицы покрытий в процессе термообработки до службы и при температурах эксплуатации. На поверхности графитовых образцов создается плотный промежуточный слой, препятствующий переходу углерода из подложки в покрытие и его выгоранию. Контакт покрытия с графитовой подложкой после испытаний настолько прочен, что при попытке механически отделить покрытие от графита, покрытие удаляется с кусками графитовой подложки.

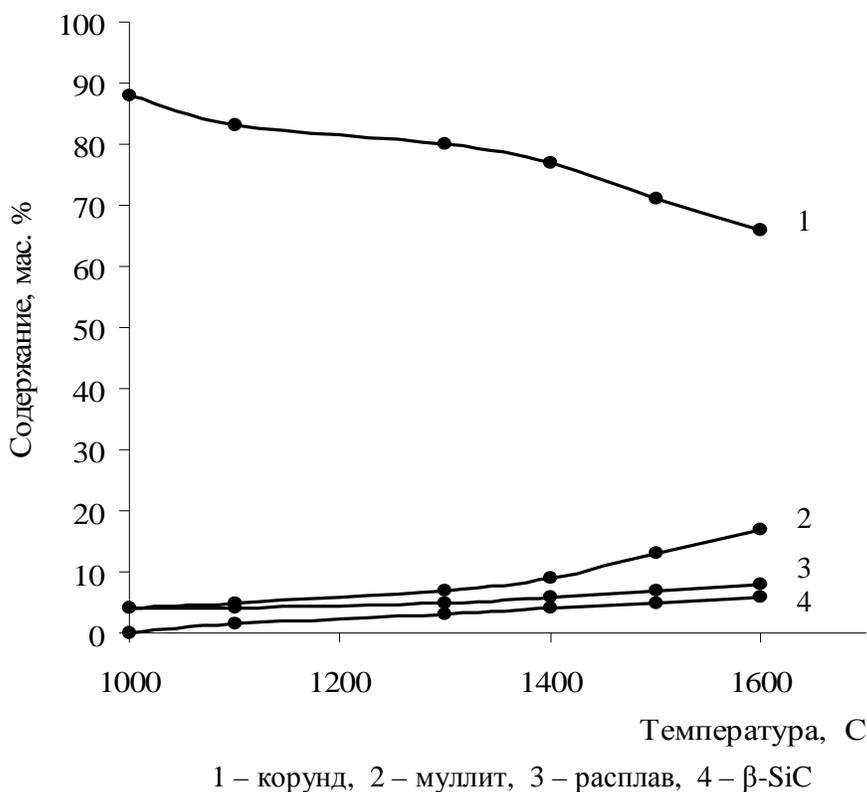


Рис. 2. Зависимость фазового состава масс для основного слоя покрытия С-3 от температуры термообработки в аргоне

На рис. 3 показан общий вид поверхности графитовой подложки после снятия покрытия ударом и строение открытого контакта. Покрытие глубоко

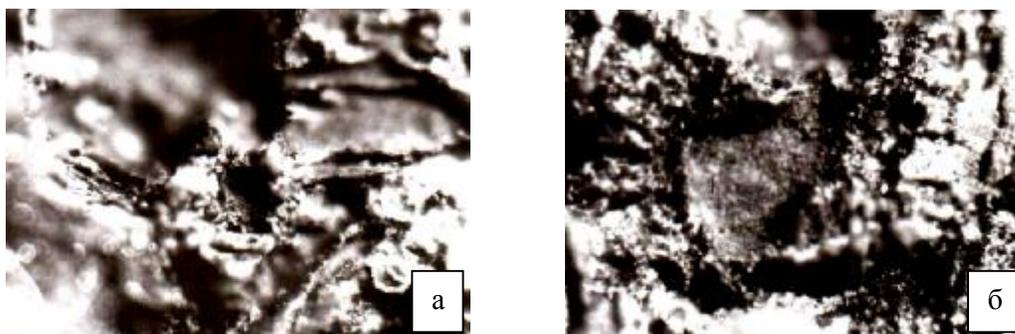
проникает в структурные дефекты графитового образца, которые заполняются синтезирующимися новообразованиями β -SiC и муллита.

На рис. 4 показано, что продифундировавшая масса покрытия матового цвета покрывает чешуйки графита подложки и находится в порах между ними. В покрытии видны мелкие кристаллы новообразований.



а – графитовая подложка; → – дефект структуры подложки.
Свет отраженный. Увеличение 3600.

Рис. 3. Поверхность графитовой подложки



а – деталь структуры графитовой подложки с новообразованиями в покрытии;
б – вскрытый контакт покрытия. Свет отраженный. Увеличение 3600.

Рис. 4. Структура контактного слоя

Список литературы: 1. Колесниченко Л.П. Термографическое исследование этилсиликатных связей и их смесей с корундом / [Л.П. Колесниченко, Г.Д. Семченко, О.Б. Скородумова, И.Ю. Шутеева] // Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов: Всесоюз. конф., 22 – 24 октября 1986 г.: тез. докл. – Москва, 1986. – С. 35. 2. Семченко Г.Д. Образование клатратных и кластерных соединений в гелях алкоксида кремния / Г.Д. Семченко, Е.Е. Старолат, С.М. Логвинков // Кластерные материалы: Всесоюз. науч.-техн. конф., 20 – 22 мая 1991 г.: тез. докл. – Ижевск, 1991. – С. 61. 3. Семченко Г.Д. Влияние среды при термообработке на деструкцию этилсиликатных гелей и образование твердой фазы / Г.Д. Семченко, Е.Е. Старолат, Н.В. Яшиши // Проблемы коррозии и защиты сплавов металлов и конструкций в морской среде: Всесоюз. науч.-техн. конф., 22 – 27 мая 1991 г.: тез. докл. – Владивосток, 1991. – С. 102. 4. Семченко Г.Д. Процессы превращения золь-гельных композиций на основе алкоксида кремния при нагревании / [Г.Д. Семченко, Н.В. Яшиши, Е.Е. Старолат, Д.Д. Берман] // Тезисы докладов XI конференции по

термическому анализу: тез. докл. – Самара, 1993. – С. 72. **5.** А.с. № 1830380 СССР, МКИ С04 В 33/32. Способ получения карбида кремния / Г.Д. Семченко, Е.К. Старолат, О.В. Дуников, С.М. Логвинков. Бюл. № 28. **6.** Семченко Г.Д. Механохимическое инициирование синтеза SiC / [Г.Д. Семченко, В.В. Калинин, О.Т. Николов, Е.Е. Старолат] // Теория и практика процессов измельчения и разделения. – Одесса, 1995. – Ч. 2. – С. 41 – 48. **7.** Семченко Г.Д. Деякі аспекти зародкоутворення SiC при термообробці геля з тетраетоксисилану / Г.Д. Семченко // Розвиток технічної хімії в Україні. – К.: НВЛ ВПФ НТУ «КП», 1995. – Вип. 1. – С. 8 – 9. **8.** Старолат О.Є. Дослідження структури і фазового складу нитридкремнійової кераміки, яка одержана з застосуванням золь-гель методу / [О.Є. Старолат, Г.Д. Семченко, Ю.М. Шмигарьов та інші.] // Розвиток технічної хімії в Україні. – К.: НВЛ ВПФ НТУ «КП», 1995. – Вип. 2. – С. 14 – 15.

Поступила в редколлегию 15.06.09

УДК 666.974

С. КОВАЛЬ, докт. техн. наук, **М. ЦИЯК**, канд. техн. наук,
М. СИТАРСКИ, инж.-магистр,
(Университет Варминско-Мазурский в Ольштыне, Польша)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ ПОИСКА СОСТАВОВ САМОУПЛОТНЯЮЩЕГОСЯ БЕТОНА

Для пошуку оптимальних складів бетонів, що самоущільнюються (SCC), запропонована методика, яка заснована на генеруванні випадкових оцінок властивостей методом Монте-Карло з виключенням у процесі ітерації складів, що не задовольняють заданим критеріям якості.

A methodology of establishing composition of Self-Compacting Concrete (SCC) was proposed. It's based on generating casual valuation of property by method of Monte-Carlo with exception in the proces of integration of compositions not eligible any standard of quality.

Введение. Отказ от виброуплотнения, помимо экономии энергии, времени и трудозатрат при использовании самоуплотняющихся бетонов (*Self-Compacting Concrete, SCC*), приводит к существенному улучшению качества бетонных и железобетонных конструкций.

Кроме того, вносит определенный вклад в защиту здоровья человека и окружающей среды, что отвечает концепции устойчивого развития общества.

Возрастает и социальная привлекательность труда занятых бетонными работами людей [1].

Бетоны типа SCC используются в Польше, начиная с 1999 года [2], чему способствует наличие высокоэффективных суперпластификаторов и дисперсных добавок, и, главное, потребность в таких бетонах на объектах промышленного и гражданского строительства, особенно в случае высокого насыщения арматурой железобетонных конструкций.

На актуальность тематики самоуплотняющегося бетона указывает и большое количество международных симпозиумов, прошедших в последнее десятилетие.

В то же время анализ литературных данных показал, что пока не существует общепризнанной методики подбора состава SCC, требования к его качеству сформулированы в общем виде; существующие рекомендации построены на новых экспериментальных тестах («L-Box Test», «U-Funnel Test» и др.), имитирующих поведение смеси в конструкции [3].

Расчетные методы проектирования базируются [4] на различных теоретических предположениях и предусматривают, в частности, оптимизацию реологических параметров бетонной смеси, создание наиболее плотной упаковки заполнителей и наименьшего количества раствора, максимальное содержание заполнителя из условия блокирования расплыва, и минимального количества раствора, необходимого до обеспечения самоуплотнения смеси и др. Однако реализация на практике данных методик требует определения большого количества коэффициентов эмпирическим путем, в том числе, с использованием специальных вискозиметров для бетонной смеси, которые относятся к эксклюзивным.

Известны возможности создания SCC при незначительной модификации типовых составов вибрируемых бетонов; используя высокоэффективные добавки можно получить бетон типа SCC с показателями, удовлетворяющими конкретным потребителям [1, 2, 4].

Методика. Оптимизация состава велась при весьма жестких условиях к качеству бетона, заданных потребителем: бетонные смеси должны иметь расплыв конуса $D \geq 70$ см при показателе неоднородности (сегрегации) SR – не более 1 % и воздухововлечении NP – не более 6 %.

Прочность в 28 сут – не менее 60 МПа, а в возрасте 3 дней – не менее 30 МПа.

Для оптимизации состава SCC использованы экспериментально-статистические модели (ЭС-модели), полученные при реализации 27 опытных точек (составов) по D-оптимальному плану эксперимента Na_5 .

В группе факторов управления свойств «матрицы» изменялись на трех уровнях дозировка поликарбоксилатного суперпластификатора BV-10 ($SP = X_1 = 1,4 \pm 0,4$ % от массы цемента), содержание золы уноса фильтров ТЭС, «porioł lotny», в диапазоне $P1 = 30 \pm 10$ %) и водоцементное отношение ($C/W = 0,43 \pm 0,03$). Свойства «каркаса» регулировались долей песка в смеси заполнителя ($Pp = 50 \pm 5$ %) и содержанием мелкой фракции щебня 4 – 8 мм в крупной 8 – 16 мм: ($z_d = 50 \pm 10$ %).

Водосодержание смесей менялось от 172 до 196 dm/m^3 , расход дорожного цемента СЕМ I 42,5 HSR/NA постоянный $C = 400$ $кг/м^3$ [5].

В соответствии с рекомендациями EFNARC [3], экспериментально определялись диаметр расплыва бетонной смеси D , см, время T_{50} и T_{70} расплыва до $D_1 = 50$ см и $D_2 = 70$, показатель сегрегации SR (как процентное отношение растворной части смеси в нижней и верхней части вибрированного вертикально трубчатого образца), воздухововлечение VB , а также прочность затвердевшего бетона R в возрасте 3 и 28 суток нормального твердения.

В нашем подходе по ЭС-моделям свойств бетона методом Монте-Карло генерируется случайное множества оценок этих свойств.

В ходе нескольких итераций исключаются составы не удовлетворяющие требованиям к SCC по методике [6].

Схема процедуры оптимизации показана на рис.1.



Рис.1. Схема процедуры итерации генерированных составов

Этап «1-0». На первом этапе, используя пятифакторные модели, генерируются методом Монте-Карло равномерно распределенные в области 1000 случайных точек (составов) четырехмерного куба, к которым добавлены 27 вершин ($\pm 1, \pm 1, \pm 1, \pm 1$), всего 1027 составов.

Этап «1-1». На втором этапе генерируемый массив (координаты факторов $x_1 - x_5$ и соответствующие оценки пяти свойств) сепарируется. Для дальнейшего анализа отбираются те составы уровня критериев (D, SR, NP, R_1, R_{28}), которые удовлетворяют предъявленным им нормативным требованиям, а остальная часть состава («неудовлетворительное» составы по нормативу) удаляются.

Таким образом, этап «1-1» формирует допустимую область. На данном этапе были исключены составы, которые не соответствовали критерию диаметра расплыва $D < 70$ см. После удаления осталось 145 составов.

Этап «1-2». На третьем этапе рассмотрен показатель сегрегации. Отсортировав данные и разместив их в порядке возрастания, были удалены составы с показателями расслоения $SR > 1$ %. После исключения осталось 35 составов, или 3,5 % от первоначального числа.

Этап «1-3». На следующем этапе исключались составы, которые не отвечали требованиям прочности на 28 сутки. Были удалены составы, у которых показатель R_{28} оказался меньше, чем 60 МПа.

На этапах «1-4» и «1-5» были удалены составы, которые не удовлетворяли показателям прочности на 1 сутки и необходимому воздухоовлечению.

Как указывалось, – это прочность $R_3 < 30$ МПа, а для ВВ это показатели выше 6 %.

После указанных операций осталось 9 составов, которые отвечали всем требованиям критериев, предъявляемым к SCC.

Учитывая, что поликарбоксилатные добавки дорогостоящи, был исключены составы, содержащие наибольшее количество СП.

Схема на рис. 2а иллюстрирует сам подход, а диаграммы на рис. 2б показывают сокращение числа вариантов.

Графики, показывающие последовательные изменения интервалов 5 факторов $X_1 - X_5$ (рис. 3) и изменения в ходе вычислительного эксперимента нормируемых критериев (рис. 4) при поиске рациональных составов.

После проведения итерационного поиска выбирается компромиссный состав, свойства которого удовлетворяют заданным требованиям.

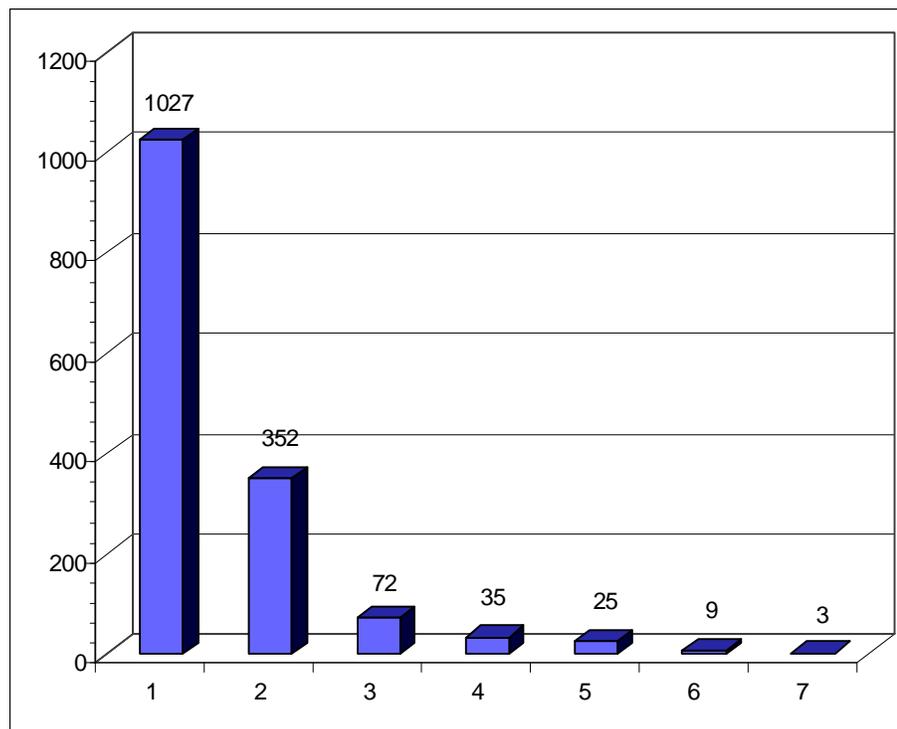
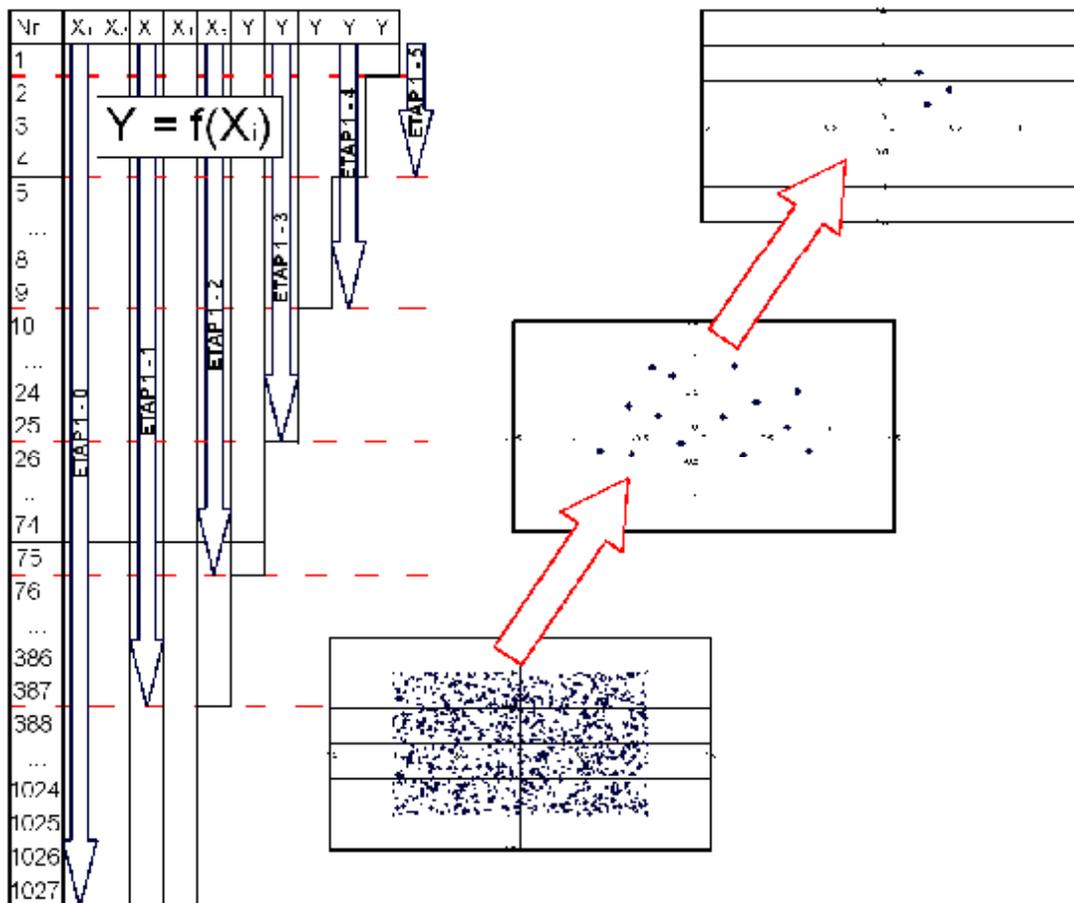


Рис. 2. Иллюстрация схемы итерации (а) и сокращение числа вариантов в процессе поиска компромиссных составов (б)

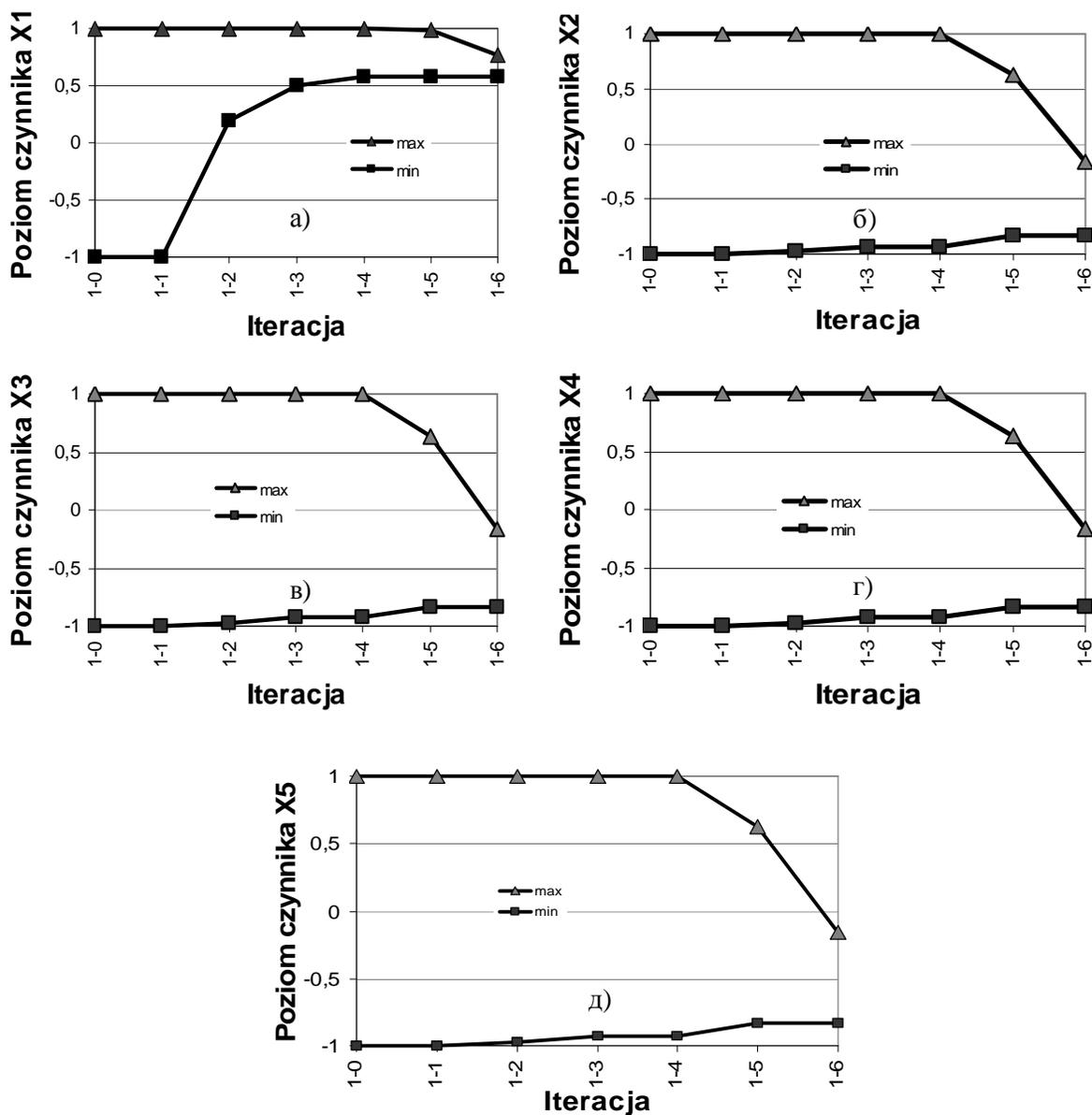


Рис. 3. Трансформация коридора допустимых значений уровней факторов: дозировок СП (а) и минеральной добавки (б), В/Ц (в), доли песка (г) и мелкого щебня (д) в бетоне.

Экспериментальные результаты. В таблице приведены оптимальные составы бетонов, отвечающих поставленным требованиям по критериям по-

требителя. Проведена идентификация оптимизированных составов относительно принадлежности к бетонам класса SCC с помощью специальных тестов [1 – 4].

Среди трех составов, выбранных в ходе итераций, наилучшие показатели по результатам тестов для SCC отмечены для состава № 3.

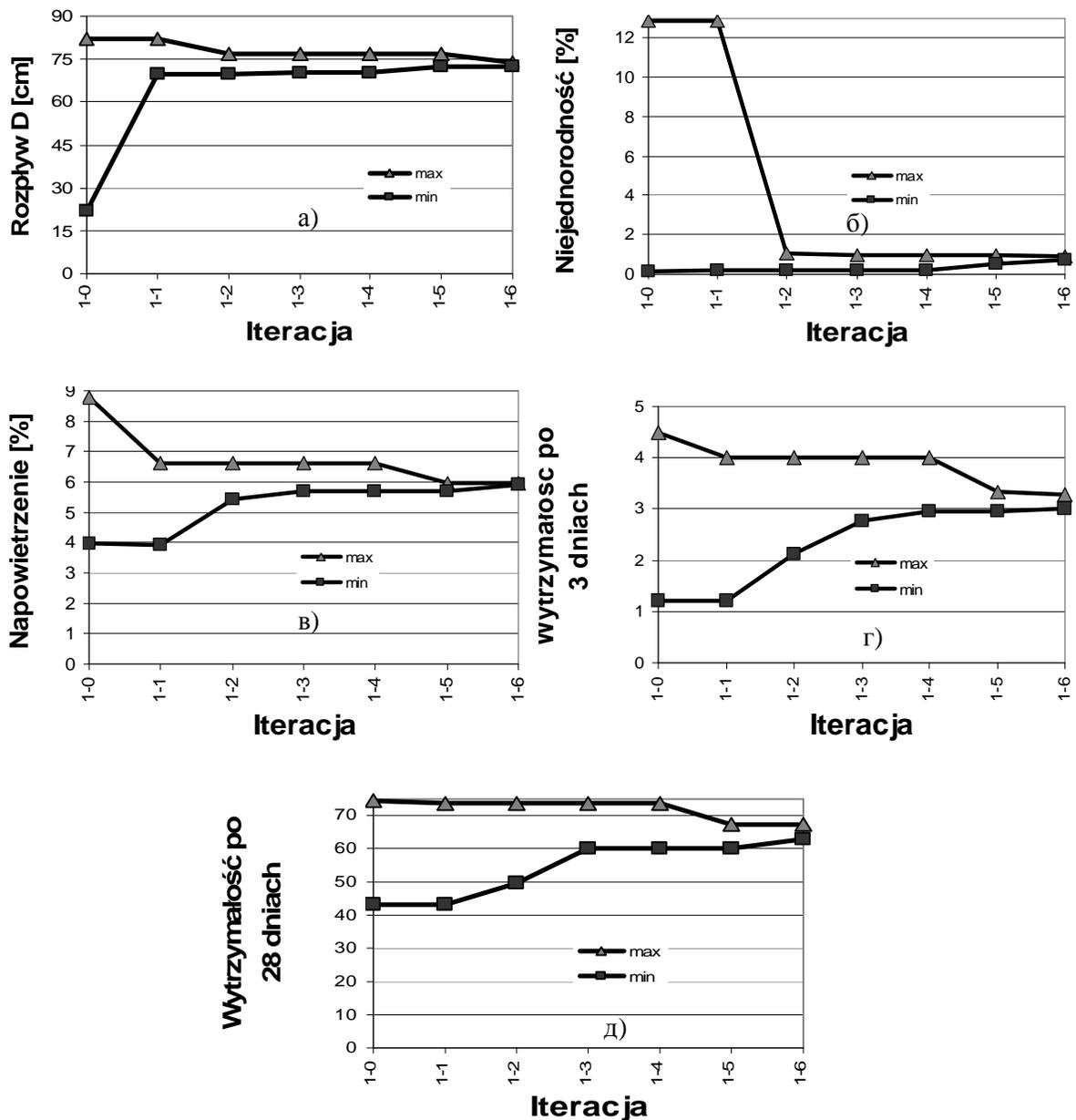


Рис. 4. Изменение в процессе поиска компромисса значений критериев качества: расплыв конуса D (а), показатель сегрегации SR (б), воздуховлечение NP смеси (в), а также прочность R_3 бетона в после 3 дней твердения (г) и в «марочном» возрасте R_{28} (д)

По критерию сегрегации этот состав относится к классу SR2.

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

Согласно результатам теста «L-Вох», устанавливающего способность смеси к самовыравниванию, бетонная смесь относится к классу PA2 (отклонение от горизонтали менее 0,2).

Проведенные исследования развивают методологию проектирования составов многокомпонентных модифицированных строительных материалов.

Таблица

Характеристики выбранных по результатам итерации составов

№	Содержание компонентов в м ³							Показатели качества				
	Ц, кг	В, дм ³	П, кг	Щ _м , кг	Щ _к , кг	ЗУ, кг	СП, дм ³	D, см	SR, %	ВВ, %	R ₃ , МПа	R ₂₈ , МПа
1	400	187,2	758	404	431	154	6,04	72,5	0,9	5,9	32	66
2	400	182,4	801	358	463	142	6,24	73,5	0,7	5,9	30	63
3	400	185,6	786	340	475	151	6,33	74,0	0,9	5,9	33	68

Список литературы: 1. Szwabowki J. Betony samozagęszczalne / J. Szwabowki, J. Śliwiński // Polski Cement, Budownictwo, Technologie, Architektura. – 2003. – № 2. 2. Radomski W. Pierwsze w Polsce zastosowanie betonu samozagęszczalnego w konstrukcji mostu / W. Radomski // Inżynieria i Budownictwo. – 2003. – № 2. – S. 103 – 107. 3. Specification and guidelines for self-compacting concrete, EFNARC, 2002. www.efnarc.org. 4. Urban M. Metody projektowania betonow samozagęszczalnych / M. Urban // Reologia w Technologii Betonu: Gyrażdże Cement. – 2001. – S. 61 – 71. 5. Циак М. Компромиссная оптимизация состава самоуплотняющегося бетона / М. Циак, С.В. Коваль // Вісник НТУ «ХП». – 2008. – № 26. – С. 155 – 161. 6. Вознесенский В.А. Компьютерный поиск компромиссных технологических решений: методические указания // [В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, А.Д. Довгань и др.]. – Одесса: ОГАСА, 2006. – 10 с.

Поступила в редколлегию 15.06.09

Содержание

1.	Л.Ф. БИЛЕНКО, Т.Ф. ПЫЖИК, С.Н. ПАНАРИН ПОЛУЧЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ ПЕСКОВ ИЗ ОТСЕВОВ ДРОБЛЕНИЯ ЩЕБНЯ	3
2.	Б.В. ВИНОГРАДОВ, Д.А. ФЕДИН СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ УДЕЛЬНЫХ ЗАТРАТ ЭНЕРГИИ НА ЭЛЕКТРОГИДРОИМ-ПУЛЬСНОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	8
3.	Д.А. КУТАКОВА, Н.М. САРАНЧА, И.Б. ИЛЬЕНКО, Д.А. ТЮЛЬПИНОВ К ВОПРОСУ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ В УСЛОВИЯХ АЭРОЗОЛЬНОГО КАТАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ	13
4.	О.П. КОЛСНИК МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ТЕПЛООВОЛОГІСНОЇ ОБРОБКИ БЕТОННИХ ВИРОБІВ З ВИКОРИСТАННЯМ АЕРОДИНАМІЧНОГО НАГРІВУ	16
5.	І.М. БЕРНИК ВСТАНОВЛЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ВИЛУЧЕННЯ ПЕКТИНУ З ЯБЛУЧНИХ ВИЧАВОК В УЛЬТРАЗВУКОВОМУ ПОЛІ	21
6.	И.В. РУССУ, А.П. ГОРБАТЮК, И.П. КОЛЕСНИК УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ВОДОПОДГОТОВКИ ТЭЦ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЗАЩИТНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ	28
7.	А.А. БЕРЕЗНЯК, В.Ф. ГАНКЕВИЧ, А.А. БЕРЕЗНЯК ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРООСМОСА ДЛЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ОНКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	34
8.	Э.С. ЦЫБУЛЬКО, В.В. КОЛЕДА, Е.В. АЛЕКСЕЕВ, Е.С. МИХАЙЛЮТА МАССЫ ДЛЯ КЛИНКЕРНОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДОНЕЦКОГО БАССЕЙНА	38
9.	В.Ю. ШУТОВ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕПАРАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ	47
10.	А.Ю. КРИВЕНКО МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНОЙ ПУЛЬПЫ ПРИ НАПРАВЛЕННОМ ДВИЖЕНИИ В ДЕШЛАМАТОРЕ	55
11.	Н.И. СОКУР, И.Н. СОКУР, Л.М. СОКУР ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ДРОБИЛКЕ	62
12.	Н.М. АНТРАПЦЕВА, Н.В. ТКАЧЕВА ОБ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА КОБАЛЬТ (II) ДИФОСФАТА ГЕКСАГИДРАТА	67
13.	Н.Д. ОРЛОВА РАСЧЕТ ЗОН ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ВИБРАЦИИ ПРИ ТОНКОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ	72
14.	И.А. ИВАХНЕНКО, Т.Н. ИВАХНЕНКО К ВОПРОСУ О НАКОПЛЕНИИ ГЛАГОЛЬНЫХ КОНКРЕТИЗАЦИЙ ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ	79
15.	О.А. КОРНИЕНКО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ CeO ₂ – Gd ₂ O ₃ ПРИ 1500 °С	86

16.	А.В. АНЦИФЕРОВ, И.В. КОМАРОВА НЕУПРУГОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ВИБРОУДАРНОЙ СИСТЕМЫ	91
17.	Е.С. ШИНКЕВИЧ, Е.С. ЛУЦКИН, Г.Г. БОНДАРЕНКО, Ю.В. ДОЦЕНКО, ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ СИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИТОВ	98
18.	А.В. БАШТА ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК МІЦНОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ПОВТОРНО-ЗМІННОМУ НАВАНТАЖЕННІ	104
19.	Є.В. АЛЕКСЄЄВ, В.В. КОЛЕДА, О.С. МИХАЙЛЮТА, Т.О. ШЕВЧЕНКО, Т.Ю. ШМАТЬКО СКЛОЗВ'ЯЗКИ, ОДЕРЖАНІ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ – ЕФЕКТИВНІ АКТИВАТОРИ СПІКАННЯ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ	110
20.	А.І. МАРИНІН ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОГІДРАВЛІЧНОГО ЕФЕКТУ ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОЦЕСУ АКТИВАЦІЇ ВОДНО-ВАПНЯНОЇ СУСПЕНЗІЇ В БУРЯКО-ЦУКРОВОМУ ВИРОБНИЦТВІ	119
21.	Я.А. ПОКРОЕВА, Л.Л. БРАГИНА, Г.К. ВОРОНОВ, О.В. ШАЛЫГИНА, О.В. САВВОВА ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СУХИХ ГОТОВЫХ СМЕСЕЙ ТИПА "PREMIX" ДЛЯ ШЛИКЕРНОГО ЭМАЛИРОВАНИЯ	124
22.	Е.Е. СТАРОЛАТ, Г.Д. СЕМЧЕНКО ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОТЛИВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛИТОЙ НИТРИДРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ	129
23.	В.В. ТАРАНЕНКОВА, Т.В. ШЕПЕЛЬ, В.А. САВЧЕНКО ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ БАРИЙСОДЕРЖАЩЕГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА	134
24.	Л.А. АНГОЛЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО, В.В. ПОВШУК, С.В. ТИЩЕНКО, Е.Е. СТАРОЛАТ, М.А. КУЩЕНКО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Si – Al ₂ O ₃ – C	144
25.	Г.М. ШАБАНОВА, Д.Ю. МАРКОВ, А.М. КОРОГОДСЬКА, О.С. НАБОКА, О.О. ГАПОНОВА ВИСОКОМІЦНІ ШЛАКОЛУЖНІ В'ЯЖУЧІ МАТЕРІАЛИ, ЗАТВОРЕНІ РІДКИМ СКЛОМ	156
26.	В.А. ДОРОНИНА, Р.Д. СЫТНИК, Е.В. ДОРОНИН ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВЕТОПРОПУСКАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТЕКОЛ	162
27.	Г.Д. СЕМЧЕНКО, М.А. ПАНАСЕНКО, О.И. ЗЕЛЕНСКИЙ, В.Ю. БАКЛАН УГЛЕРОДНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА БЕСКИСЛОРОДНЫХ ТУГОПЛАВКИХ НОВООБРАЗОВАНИЙ В УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛАХ	166
28.	В.П. НАДУТИЙ, В.А. ОСТАПЕНКО, В.В. СУХАРЕВ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ НАЧАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ЧАСТИЦЫ ГОРНОЙ МАССЫ В КОНУСНОЙ ВНУТРИВАЛКОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ	173
29.	И.Ю. ШУТЕЕВА, М.И. РЫЩЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО, Л.В. РУДЕНКО ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОКРЫТИЙ ПО ГРАФИТУ В ПРОЦЕССЕ НАГРЕВАНИЯ В АРГОНЕ	178
30.	С. КОВАЛЬ, М. ЦИАК, М. СИТАРСКИ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ ПОИСКА СОСТАВОВ САМОУПЛОТНЯЮЩЕГОСЯ БЕТОНА	183

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск
“Хімія, хімічна технологія та екологія”

Збірник наукових праць

Випуск № 45

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. № 165-09

Підп. до друку 29.06.2009 р. Формат 60x84 1/16. Папір офісний.
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 10,5. Обл.-вид. арк. 10,5.
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 731. 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