

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

Сборник научных трудов

Тематический выпуск

«Химия, химическая технология и экология»

52'2010

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. Епифанов, канд. 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, канд. 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

e-mail: szelentcov@kpi.kharkov.ua

Харьков 2010

УДК 621.833

Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2010. – № 52. – 190 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 № 9 від 13.11.2010 р.**

ISSN 2079-0821

© Національний технічний університет «ХПІ», 2010

Г.М. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
К.В. ПОПСУЙ, студент, НТУ «ХПІ»,
Д.Ю. МАРКОВ, студент, НТУ «ХПІ»,
А.М. КОРОГОДСЬКА, канд. техн. наук, наук. співр., НТУ «ХПІ»,
О.О. ГАПОНОВА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,
О.В. МИРГОРОД, канд. техн. наук, доц., НУЦЗУ, м. Харків

БЕЗКЛІНКЕРНІ В'ЯЖУЧІ МАТЕРІАЛИ ЛУЖНОЇ АКТИВІЗАЦІЇ

У статті наведено результати розробки безклінкерного в'язучого матеріалу з лужною активізацією на основі доменного гранульованого шлаку Алчевського металургійного комбінату. Досліджено продукти гідратації отриманих матеріалів, визначено міцнісні характеристики, оптимізовано склад в'язучого матеріалу та лужного розчину.

В статье приведены результаты разработки безклнкерного вяжущего материала с щелочной активизацией на основе доменного гранулированного шлака Алчевского металлургического комбината. Исследованы продукты гидратации полученных материалов, определены прочностные характеристики, оптимизирован состав вяжущего материала и щелочного раствора.

In the article the results of development anclinker binding material with alkaline activation are resulted on the base of blast-furnace granular slag of Alchevsk metallurgical plant. Hydration phases of the given materials are investigational, compression durability are defined, composition of binding material and alkaline solution is optimized.

В наш час будівництво займає невід'ємну ланку у розвитку країни та суспільства. У зв'язку з тим, що ціна на будівельні матеріали щоденно зростає, виробникам та споживачам такої продукції доводиться іноді використовувати альтернативні матеріали. До одного з видів таких матеріалів відносяться в'язучі на основі металургійних відходів, а саме доменних гранульованих шлаків.

На основі доменних гранульованих шлаків виготовляються два види в'язучих матеріалів: шлакопортландцемент та шлаколужні, причому шлаколужні в'язучі більш перспективні, оскільки в них міститься близько 90 % шлаку. Шлаколужні в'язучі та бетони за своїми властивостями є прогресивними та ефективними матеріалами сьогодення та майбутнього.

На шлаколужних в'язучих отримують майже всі види бетонів від важких до легких на різних заповнювачах.

Також перевагами користуються ці види в'язучих матеріалів через освоєння нових ефективних матеріалів, що отримують по безвідходним технологіям із вторинної сировини техногенного характеру, які не потребують збільшення енерговитрат та сприяють, з одного боку, прискоренню розвитку та підвищенню рівня виробництва, а з іншого – зниженню забруднення навколишнього середовища та збереження природних багатств.

Тому метою даної роботи є розробка складів шлаколуужних в'язучих матеріалів з використанням гранульованого доменного шлаку ВАТ “Алчевський металургійний комбінат”.

Металургійні шлаки – техногенний продукт виробництва сталі та кольорових металів. Доменний шлак, активний «учасник» та продукт виробництва чавуну, утворюється при його виплавці в процесі взаємодії сировинних компонентів – руди, коксу та флюсів (вапняки, доломіти та ін.).

Вивантажені з домни розплави шлаків твердіють в залежності від ряду факторів, в основному від хімічного складу та швидкості охолодження. Перехід з вогняно-рідкого в твердий стан не супроводжується розпадом на окремі фази, хоча при подальшому зберіганні шлаки можуть проявляти до цього схильність. В залежності від способу охолодження шлаки підрозділяються на довго- та швидкоохолоджені.

Кристалізаційні властивості шлаків багато в чому залежать від мінерального складу, форми та розмірів кристалів, просторовим співвідношенням кристалічної та скловидної фаз. Тому умови охолодження повинні створюватися з урахуванням цих факторів, які забезпечують надання шлакам гідравлічних властивостей за рахунок активної кремнекислоти, здатної до проявлення в'язкості.

Основним засобом диспергування (зернення) шлакового розплаву з утворенням структури, яка відповідає за можливості набувати шлаками активних гідравлічних властивостей, є грануляція.

Суть грануляції полягає в швидкому охолодженні вогняно-рідких шлаків з температурою близько 1500 °С до 800 °С. при цьому вважають, що кремнекислота не встигає зв'язатися з основними оксидами – CaO , Al_2O_3 в кристалічні сполуки та залишається в аморфному, реакційноздатному стані. Вважається, що на відміну від повільного охолодження, теплова енергія не витрачається на утворення кристалів – гідравлічно неактивних сполук [1].

Швидке охолодження гранульованого розплаву, яке супроводжується різким збільшенням його в'язкості та тривкість решітки SiO_2 , зменшує можли-

вості кристалізації інертних сполук шлаку.

Тому швидкоохолоджений шлак являє собою переохолоджену рідину скловидної структури, яка знаходиться в нестійкому, нерівноважному стані. Прихована теплота плавлення переохолодженого шлаку зберігається у вигляді потенційно припасеної енергії.

Окрім того, активні SiO_2 та Al_2O_3 , які вміщуються в шлаковому склі, визначають реакційну здатність та гідравлічну активність шлаків [2].

При вірному визначенні режимів тверднення, виборі лужного компоненту та відповідних добавок практично на всіх доменних гранульованих шлаків можливо отримувати шлаколужні в'язучі матеріали активністю більше 50 МПа [3].

В'язучі властивості доменних шлаків пов'язані з хімічним та мінералогічним складами, що визначають їх структурні особливості. В шлаках з $M_0 = 1$ вміщується приблизно 50 – 70 % кристалітів, а високоосновні шлаки з $M_0 = 1,3$ взагалі не можливо отримати в скловидному стані [3].

Специфічною особливістю доменних шлаків є їх здатність активізуватися, «збуджуватися» при дії вапна, гіпсу та деяких інших добавок [4].

Існує три види активізування доменних шлаків: «лужне збудження», «сульфатне збудження» та змішане.

В даному дослідженні було використане лише «лужне збудження» [5].

Шлаколужний цемент – гідравлічна в'язуча речовина, в якій алюмосилікатний компонент представлений гранульованими шлаками, а лужним – сполуки лужних металів, які дають лужну реакцію.

Шлаколужний цемент отримують шляхом сумісного подрібнення гранульованого шлаку зі сполуками лужних металів або затворення молотого гранульованого шлаку розчинами цих сполук [6].

При розробці шлаколужних в'язучих матеріалів використовувались наступні сировинні матеріали: гранульований шлак ВАТ “Алчевський металургійний комбінат”; портландцемент ПЦ 1-500-Н ВАТ “Балцем”; глина Новорайського родовища марки ДН-0

У якості лужного затворювача використовували: розчин NaOH з масовою концентрацією 14 %, сода Na_2CO_3 з густиною розчину $1,3 \text{ г/см}^3$, а також вводили для порівняння соду у сухому вигляді у вихідну речовину у кількості 11 г. Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів наведений у таблиці 1. Різні оксиди, що входять в склад шлаку, по різному впливають на його властивості [2].

Таблиця 1

Хімічний склад сировинних матеріалів

Матеріал	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	ппп
Шлак до- менний гра- нульований	39,10	7,10	0,34	46,70	5,30	0,16	1,09	-	-	-	-
Портланд- цемент	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

CaO в кількості від 30 до 50 % підвищує гідравлічну активність шлаків та знижує в'язкість розплаву. Al₂O₃ в кількості 6 – 15 % також сприяє підвищенню активності шлаків, особливо в присутності CaO.

MgO в кількості до 10 % підвищує гідравлічні властивості шлаків.

SiO₂ (28 – 40 %) – компонент шлаку, що необхідний для утворення силікатних та алюмосилікатних сполук.

MnO знижує в'язкість розплаву та підвищує його кристалізаційну здатність. В невеликих кількостях (до 2 – 3 %) він майже не впливає на гідравлічну активність шлака. Залізо у вигляді Fe₂O₃ в кількості до 3 %, на гідравлічні властивості шлаків не впливає, але знижує температуру появи розплаву та його в'язкість.

Модуль основності шлаку складає $M_o = 1,125$ тобто шлак відноситься до основних, модуль активності $M_A = 0,1816$, коефіцієнт якості 1,51.

За коефіцієнтом якості даний шлак відноситься до другого сорту та може бути використаний для отримання шлаколужного в'язучого матеріалу за лужним способом активізації [7].

Для встановлення фазового складу був проведений рентгенофазовий аналіз гранульованого шлаку та встановлено, що значна частина шлаку знаходиться у рентгеноаморфному (склоподібному) стані.

Це пояснюється тим, що при грануляції рідкий сплав шлаку не встигає закристалізуватися і твердне у скло.

Також на рентгенограмі присутні піки, що відповідають наступним фазам: бредігіт, окерманіт, геленіт, кальцит.

Ці фази у скловидному стані проявляють в'язучі властивості з утворенням гідросилікатів та гідрогеленіту.

Такі фази будуть забезпечувати міцність затверділого шлаколужного в'язучого матеріалу.

Оскільки даний шлак не є тонкомолотим матеріалом, було встановлено

залежність гідравлічної активності шлаку від ступеня помелу.

З метою визначення тонкості помелу було визначено питому поверхню досліджуваного шлаку методом повітропроникності [8].

Встановлено, що збільшення величини питомої поверхні меленого шлаку призводить до збільшення гідравлічної активності.

У той же час надмірний помел шлаку викликає значні труднощі (збільшення витрати електроенергії, залипання помельного барабану, що викликає затримки при розвантаженні млина) та призводить до прискорення часу схоплювання в'язучого, яке відбувається практично миттєво.

Тому оптимальним є помел шлаку до питомої поверхні $870 \text{ м}^2/\text{кг}$ яка забезпечує необхідну гідравлічну активність шлаколужного в'язучого матеріалу.

У якості базового було обрано наступний склад шлаколужного в'язучого матеріалу: шлак гранульований – 91 %, глина – 6 %, портландцемент – 3 %

Підготовка сировинних матеріалів та змішування шлаколужних в'язучих проводились у металевому кульовому млині впродовж 20 хвилин, для гомогенізації в'язучого. Затворену суміш укладали в металеві форми-куби розміром $20 \times 20 \times 20 \text{ мм}$ та піддавали ущільненню на вібростолі. Зразки зберігали у формах впродовж 1 доби в повітряно-вологих умовах.

Через 1 добу форми розбирали і зразки зберігали впродовж 28 діб в аналогічних умовах. Через 1, 3, 7, 28 діб визначали міцність отриманих зразків.

Результати фізико-механічних випробувань розроблених складів шлаколужних в'язучих матеріалів наведені у таблиці 2.

За результатами проведених рентгенівських досліджень встановлено, що у складі розроблених композицій, затворених різними лужними розчинами присутні майже однакові фази – кварц, кальцит та солі натрію (рис. 1).

Однак композиція складу 3М має у своєму складі фази, характерні для затверділого портландцементу – портландіт, тоберморіт та авфіліт (рис. 2).

Тому при зміні кількісного складу композиції повинна проявляти більшу міцність, ніж отримана у результаті досліджень. Присутність у складі обох розроблених композицій солей натрію вказує на присутність значних висолів.

Виключення із базового складу глини (склади 4М та 5М) призводить до збільшення міцності майже у два рази за рахунок додаткової активізації шлаку портландцементом.

Таблиця 2

Фізико–механічні властивості розроблених складів шлаколужних в'язучих матеріалів

№	Склад, %			Затворювач	Співвідношення затворювач : тв. речовина	$\sigma_{ст}$, кг/см ²			
	шлак	глина	ПЦ			1 доба	3 добы	7 діб	28 діб
2М	91	6	3	NaOH, 14%- вий розчин	0,25	19,08	62,01	104,9	197,6
3М	91	6	3	Na ₂ CO ₃ , $\rho = 1,2$ г/см ³	0,25	19,08	19,08	19,08	46,4
4М	94	-	6	NaOH, 14%- вий розчин	0,23	33,79	143,1	176,49	219,42
5М	94	-	6	Na ₂ CO ₃ , $\rho = 1,2$ г/см ³	0,25	45,32	233,83	310,05	457,92
7М	87	10	3	NaOH, 14%- вий розчин	0,235	62,35	88,245	102,56	187,62
8М	82	15	3	NaOH, 14%- вий розчин	0,265	26,235	71,55	85,86	136,64
9М	85	10	5	NaOH, 14%- вий розчин	0,33	54,26	107,33	143,1	224,86
3М'	91	6	3	Na ₂ CO ₃ , 11,5 г	0,3	107,3	219,42	248,04	346,62
3М''	91	6	3	Na ₂ CO ₃ , 11,5 г + кремнієві відходи 10г	0,31	76,32	219,42	321,18	345,54

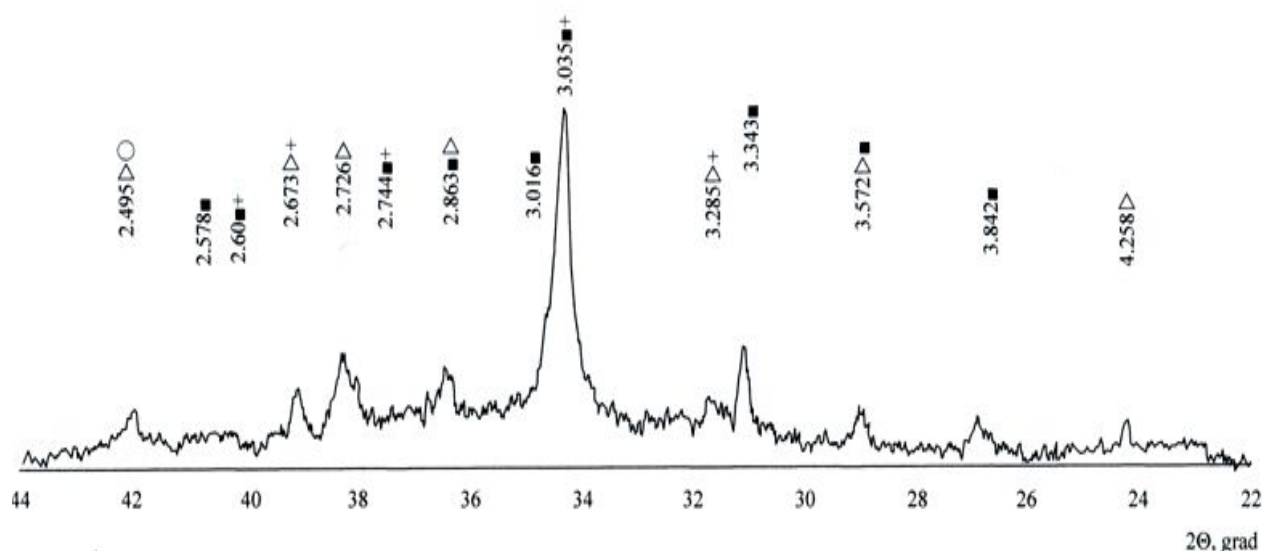


Рис. 1. Рентгенограма шлаку складу 2М у віці 28 діб тверднення

○ – кварц; ■ – бредігіт; + – солі натрію, Δ – кальцит

Значним недоліком у цьому випадку є чисельні висоти, які з'являються

на зразках вже на першу добу тверднення.

Для зменшення висолів було проварійовано співвідношення шлак : гли-
на : портландцемент (склади 7М, 8М та 9М).

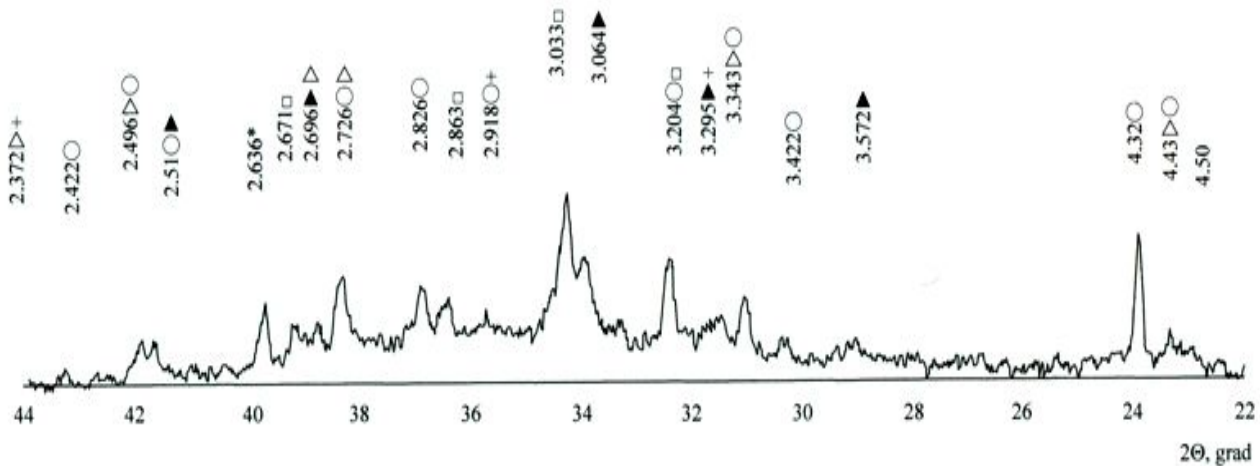


Рис. 2. Рентгенограма шлаку складу 3М у віці 28 діб тверднення

○ – кварц; ● – портландіт; + – солі натрію, Δ – кальцит; ▲ – тоберморіт; □ – авфіліт

Встановлено, що збільшення у складі зразків глини призводить до знач-
ного зменшення міцності в усі строки тверднення.

Для збільшення міцності, зменшення кількості висолів та спрощення
операцій підготовки сировинної суміші було запропоновано вводити соду
при помелі вихідної сировинної суміші з наступним затворенням її водою
(склад 3М'). Для цього складу відзначається поступове збільшення міцності,
яке перевищує обраний базовий склад майже у три рази та призводить до
зменшення висолів. Для їх видалення у сировинну суміш при помелі вводили
відходи виробництва кремневих помельних тіл, які містять у своєму складі
до 95 мас. % SiO₂ в аморфному стані та за величиною питомої поверхні бли-
зьким до тонкомеленого шлаку (склад 3М''). Для таких зразків відмічено при-
скорення строків тужавіння, збільшення міцності у всі строки тужавлення та
зменшення кількості висолів.

Таким чином, розроблений оптимальний склад шлаколужного в'язучого
на основі відходів вітчизняної промисловості є високоміцним, швидкотужа-
влючим, з мінімальною кількістю висолів і може бути використаний для
отримання бетонів та конструкційних матеріалів.

Список літератури: 1. Пащенко А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пащенко, В.П. Сербин,
Е.А. Старчевская. – К.: Вища школа, 1985. – 440 с. 2. Ушеров-Маршак А. Шлакопортландцемент и

бетон / А. Ушеров-Маршак, З. Гергичны, Я. Малолепиш. – Х.: Колорит, 2004. – 159 с. **3.** Глуховский В.Д. Производство бетонов и конструкций основе шлакощелочных вяжущих / [В.Д. Глуховский, Кривенко П.В., Румына Г.В., Герасимчук В.Д.]. – К.: Будівельник, 1988. – 144 с. **4.** Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ / М.М. Сычев. – Л.: Стройиздат, 1974 – 80 с. **5.** Глуховский В.Д. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны / В.Д. Глуховский. – К.: Вища школа, 1979. – 232 с. **6.** Глуховский В.Д. Шлакощелочные цементы и бетоны / В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов. – К.: Будівельник, 1978. – 184 с. **7.** Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с. **8.** Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с.

Надійшла до редколегії 30.03.10

УДК 666.64

Л.П. ЩУКІНА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХП»,
В.В. ЦОВМА, аспірант, НТУ «ХП»,
Л.О. БЛОСТОЦЬКА, канд. техн. наук, старш. наук. співр., НТУ «ХП»,
Ю.Д. ТРУСОВА, старш. наук. співр., НТУ «ХП»;
В.П. НАБОКОВ, АТЗТ «Завод «Червоний Жовтень», м. Харків

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ НИЗЬКОСОРТНОЇ СИРОВИНИ У ВИРОБНИЦТВІ ТЕПЛОЕФЕКТИВНОЇ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

Наведені результати досліджень по встановленню впливу поверхнево-активних речовин на структурно-реологічні властивості керамічних мас на основі спісненої глинистої сировини, призначених для виробництва високопустотної будівельної кераміки. Показана перспективність використання поверхнево-активних добавок для покращення структурної міцності і формувальних властивостей спіснених керамічних мас.

Приведены результаты исследования по установлению влияния поверхностно-активных веществ на структурно-реологические свойства керамических масс на основе отощенного глинистого сырья, предназначенных для производства высокопустотной строительной керамики. Показана перспективность использования поверхностно-активных добавок для улучшения структурной прочности и формовочных свойств отощенных керамических масс.

Results of the study were presented about the superficially active substances influence on structure rheological ceramic bodies properties, obtained on the basis of clay raw materials intended for hollowed building ceramics production. In order to improve sensitivity and molding properties of lean ceramic bodies superficially active substances usage was shown to be prospective.

Постановка проблеми. На сучасному ринку будівельних матеріалів спостерігається стійкий попит на пористо-пустотілі керамічні камені, використання яких дозволяє запроваджувати нові енергозощаджуючі технології будівництва. Такі вироби використовуються у країнах Європи близько 30 років, з них будують легкі зовнішні стіни, які за рахунок своїх покращених теплозахисних властивостей не потребують додаткового утеплення.

У виробництві багатопустотної кераміки найбільш складним і відповідальним технологічним процесом, який визначає якість напівфабрикатів і готових виробів, є формування. Керамічні камені формують методом екструзії, що, при їх пустотності близько 50 %, незначній товщині стінки та крупному форматі, висуває певні вимоги до формувальних властивостей керамічних мас. У загальному випадку пластичні маси повинні мати гарну зв'язність та здатність формуватися без дефектів, що стає можливим при використанні якісної глинистої сировини. В той же час відомо, що у виробництві стінової кераміки існує проблема дефіциту якісної сировини. У зв'язку з цим вітчизняним підприємствам доводиться залучати у виробництво низькосортні маюпластичні суглинки і супіски, які за рахунок свого генезису мають несталий хіміко-мінеральний склад і властивості [1]. Така надто спіснена сировина, покриваючи майже суцільним шаром дочетвертинні породи України, є доступною для відкритої здобичі, але, як правило, характеризується незадовільними технологічними властивостями, що не дозволяє використовувати її у виробництві в чистому вигляді.

Аналіз опублікованих матеріалів. Основні шляхи покращення формувальних властивостей спіснених керамічних мас полягають у використанні пластифікуючих добавок мінерального, техногенного або хімічного походження [2 – 5]. До ефективних мінеральних пластифікаторів відносяться високопластичні глини чи бентоніти, але їх використання приводить до подорожчання продукції. Це, по-перше, пов'язано з високою вартістю цих привізних добавок, по-друге – з необхідністю їх попередньої сушки та окремого подрібнення для подальшого ефективного перемішування із спісненою глиною. Для регулювання реологічних властивостей формувальних мас використовують електроліти (більшою частиною лужні розчинні солі) та різні поверхнево-активні добавки (зазвичай у вигляді відходів хімічної та харчової промисловості). Перші добавки підвищують рухливість маси при її постійній вологості, другі – дозволяють формувати керамічні маси при тій же самій в'язкості, але меншій вологості. При цьому основна увага у виконаних дослі-

дженнях приділяється саме поверхнево-активним речовинам (далі ПАР) як таким, що мають водоредуційний ефект. Лише окремі автори вказують на можливість використання ПАР як добавок для покращення зв'язності спіснених керамічних мас та підвищення їх структурної міцності.

Постановка задачі дослідження. Пластичні формувальні маси представляють собою коагуляційні структури, в яких взаємодія між твердими частками практично повністю здійснюється через прошарки рідини за рахунок ван-дер-ваальсових та електростатичних сил. Наявність в коагуляційних структурах рухливих зв'язків між частками, які діють через гідратні прошарки, обумовлює їх пластичність і здатність формуватися із збереженням на даної форми. Спіснені керамічні маси, які містять значну кількість домішок з низькими гідрофільними властивостями, мають відповідно низьку долю гідратних оболонок, а, отже, і низьку зв'язність коагуляційної структури.

Розвиток гідратних оболонок на поверхні мінеральних часток маси може бути забезпечений при змочуванні часток гідрофільними ПАР.

У зв'язку з цим задачею даної роботи було дослідження структурної міцності та реологічних властивостей спісненої керамічної маси, призначеної для виробництва високопустотної стінової кераміки, та їх коригування шляхом хімічного модифікування маси поверхнево-активними добавками.

Основна частина. Дослідження проводилися на керамічній масі, основу якої складали легкі пилуваті суглинки Полтавської області. Маса характеризувалася помірною пластичністю, високою чутливістю до сушки і за ступенем спікання відносилася до неспікливої композиції. За хіміко-мінеральним складом маса представляла собою кислу полімінеральну суміш, глиниста частина якої представлена гідрослюдою, монтморилонітом і бейделітом. Особливістю мінерального складу маси являється наявність в ній вільного кварцу (50 – 60 %), а також карбонатів і польових шпатів (разом 10 – 15 %).

Як поверхнево-активні речовини використовували порошкоподібний технічний лігносульфонат натрію і для порівняння – рідку ПАР, яка пропонується сьогодні на ринку будівельної хімії як пластифікуюча добавка у керамічні маси. Лігносульфонат натрію (далі ЛСТ) представляє собою водорозчинну сульфопохідну лігніну, що утворюється при делігніфікації деревини сульфітним способом. Рідка ПАР (далі РП) – складний розчин 25 %-ної концентрації, основу якого становлять органічні речовини, як домішки в ньому присутні водорозчинні неорганічні солі. Обидві добавки вводили у шихту в розчиненому вигляді разом із водою зачинення, виходячи з того, що

їх кількість в шихті на суху речовину мала становити 0,5 % і 1 % понад 100 % шихти.

Для вивчення впливу ПАР на структурно-реологічні властивості керамічних мас та їх деформаційну поведінку при навантаженні проведено повний структурно-механічний аналіз, який дозволив визначити показники міцності та деформаційні характеристики хімічно модифікованих мас.

Зв'язність коагуляційної структури дослідних мас, зволжених і витриманих протягом 2-х годин, оцінювалася за показником пластичної міцності, який представляє собою граничне значення напруження здвигу, при якому відбувається повне руйнування їх структури. Динаміка змінювання пластичної міцності мас, визначеної за методом П.А. Ребіндера, в залежності від виду та кількості використаної ПАР наведена в табл. 1. Важливо зауважити, що значення пластичної міцності наведені для оптимальної формувальної вологості, які визначалися також за допомогою означеного методу. З табл. 1 видно, що використання ПАР дозволяє знизити оптимальну формувальну вологість маси, при цьому більш виражений водоредуційний ефект має рідка поверхнево-активна добавка. Так, при однакових кількостях ПАР (0,5 %) добавка РП дозволяє формувати масу з вологістю 18,3 %, а ЛСТ – з вологістю 19 %.

Таблиця 1

Характеристика коагуляційної та конденсаційної структури керамічних мас

Маса	Кількість ПАР понад 100 % сухої шихти, %		Оптимальна формувальна вологість маси (відносна), %	Пластична міцність маси P_m , МПа	Механічна міцність висушеної маси на вигин, МПа
	ЛСТ	РП			
0	–	–	19,6	0,03	8,6
1	0,5	–	19,0	0,07	15,6
2	1,0	–	19,0	0,08	16,7
3	–	0,5	18,3	0,05	12,8
4	–	1,0	18,0	0,07	14,1

Розглядаючи вплив ПАР на зв'язність коагуляційної структури мас, можна відмітити, що, судячи по показниках їх пластичної міцності, більш ефективною виявляється добавка ЛСТ, яка у 2 – 2,5 рази збільшує пластичну міцність вихідної маси. Рідка добавка, хоча і підвищує пластичну міцність мас, але не так ефективно. Це може пояснюватись наявністю в ній неорганічних солей, що діють як електроліти, які зазвичай сприяють зменшенню напруження здвигу. В цілому слід зазначити, що показники пластичної міцності вихідної маси і маси № 3 знаходяться в межах значень, характерних для льосів із слабозв'язаною структурою, а пластична міцність усіх інших мас дозо-

ляє віднести їх до структур із більшою зв'язністю (типу суглинків).

Вплив ПАР на зв'язність керамічних мас, хоча і непрямо, але можна простежити і по такому їх показнику, як механічна міцність маси у сухому стані (табл. 1). Вихідна маса відповідно до ДСТУ Б В.2.7-60-97 характеризується середньою механічною міцністю, а добавки ПАР переводять її до категорії конденсаційних структур з високою механічною міцністю.

Для мас № 2 і № 4, які мали найбільші показники пластичної міцності, далі визначалися їх структурно-механічні константи та деформаційні характеристики, що наведені у табл. 2. Згідно з даними цієї таблиці додавання у масу будь-якої ПАР приводить до збільшення структурної міцності мас, про що свідчить зростання пружньо-пластично-в'язких констант (в середньому у 1,5 – 2 рази). В той же час маса № 4 (містить 1 % РП) має менші значення означених констант у порівнянні з масою № 2, що характеризує її як менш міцну і може пояснюватись або електролітичною дією неорганічних солей рідкої добавки, або гідрофобним характером її органічної складової і відповідно недостатнім розвитком гідратних оболонок мінеральних часток маси.

Таблиця 2

Структурно-механічні характеристики керамічних мас

Показники	Маса «О»	Маса № 2	Маса № 4
Пружньо-пластично-в'язкі константи			
Модуль пружності $E_1 \cdot 10^{-6}$, дин/см ²	0,63	1,2	0,85
Модуль еластичності $E_2 \cdot 10^{-6}$, дин/см ²	3,8	7,3	6,7
Умовна статична межа текучості $Pk_1 \cdot 10^{-4}$, дин/см ²	5,8	9,2	10,5
Найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-8}$, Пз	45,2	67,5	55
Деформаційні показники, %			
Пружня деформація ε_0	67,3	38,5	22,7
Еластична деформація ε_2	21,4	33,2	35,8
Пластична деформація $\varepsilon_{1\tau}$	11,3	28,3	41,5
Структурно-механічні критерії			
Еластичність λ	0,14	0,14	0,11
Пластичність $Pk_1/\eta_1 \cdot 10^6$, сек ⁻¹	13	14	19,1
Період дійсної релаксації θ , сек	8370	6553	7333

Деформаційні показники дослідних мас свідчать про деяке покращення їх формувальних властивостей при додаванні ПАР. Так, за співвідношенням пружньої, еластичної та пластичної деформацій вихідна маса схильна до хрупкого руйнування (нульовий структурно-механічний тип). Маси № 2 і

№ 4, які відносяться відповідно до 4-го і 5-го структурно-механічних типів, мають легше деформуватися за рахунок значного зменшення долі пружної деформації і збільшення еластичної деформації. Порівнюючи усі три маси, можна зазначити, що найкращі формувальні властивості буде мати маса № 2 як така, що характеризується відносно невисокою долею пружних деформацій і більшою долею еластичної деформації у порівнянні з пластичною.

В той же час за показниками структурно-механічних критеріїв жодна маса не відповідає їх оптимальним значенням, характерним для систем з гарними формувальними властивостями [6]. Дослідні маси мають значно меншу, ніж необхідно, еластичність і, навпаки, значно більшу пластичність і період дійсної релаксації. Це свідчить про необхідність використання додаткових коригуючих шихтних добавок для доведення означених властивостей мас до їх оптимальних значень.

Проаналізувавши вплив ПАР на випалювальні властивості хімічно модифікованих мас можна відмітити, що обидві добавки приблизно в однаковому ступені сприяють спіканню мас. Водопоглинання продуктів їх випалу при 1000 °С знаходиться в межах 11,5 – 12,8 % при вихідному значенні 14,2 % для маси «О», межа міцності при стиску становить в середньому 29 МПа при вихідному значенні 21 МПа. В той же час добавка рідкої ПАР привела до висолоутворення на зразках, при використанні ЛСТ такий дефект був відсутній.

Висновки.

Структурно-реологічний аналіз вихідної керамічної маси і хімічно модифікованих мас показав, що при використанні ПАР пластична міцність мас збільшується у 1,5 – 2,5 рази при одночасному зростанні пружно-пластично-в'язких констант мас, що в цілому свідчить про зміцнення їх коагуляційної структури.

Аналіз деформаційних показників мас показав збільшення долі пластичної та еластичної деформацій в загальному деформаційному процесі за рахунок пружної деформації, що доводить позитивний вплив ПАР і на формувальні властивості мас.

Показники структурно-механічних критеріїв мас вказують на необхідність їх додаткової пластифікації високопластичною глиною, кількість якої в масі може бути зменшена за умови її використання разом із ПАР.

В цілому проведені дослідження показали доцільність використання ПАР як добавок для покращення структурної міцності та формувальних вла-

стивостей керамічних мас, які отримують на основі спісненої низькосортної глинистої сировини.

Список літератури: 1. *Гурський Д.С.* Металічні і неметалічні корисні копалини України: у 2 т. / [Д.С. Гурський, К.Ю. Єсипчук, В.І. Калінін та ін.]. – К.: Львів: Вид-во «Центр Європи», 2006. – Том 2: Неметалічні корисні копалини. – 552 с. 2. *Книгина Г.И.* Улучшение технологических свойств суглинков / Г.И. Книгина. – Новосибирск: Западно-Сибирское книжн. изд-во, 1966. – 75 с. 3. *Кондратенко В.А.* Проблемы кирпичного производства и способы их решения / В.А. Кондратенко, В.Н. Пешков, Д.В. Следнев // Строительные материалы. – 2002. – № 3. – С. 43. 4. *Питак О.Я.* Применение поверхностно-активных веществ для снижения влажности массы при формировании изделий методом полужесткой экструзии / О.Я.Питак // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 6. – С. 96 – 98. 5. *Сергиенко А.П.* Опыт применения полифункционального модификатора ПФМ-ЛНК при производстве керамических изделий / А.П. Сергиенко // Строительные материалы и изделия. – 2007. – № 1. – С. 13 – 14. 6. *Ничипоренко С.П.* Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики / С.П. Ничипоренко. – К.: Наукова думка, 1968. – 75 с.

Надійшла до редколегії 30.03.10

УДК 661.968; 536.782

О.В. КОШЕЛЬНИК, канд. техн. наук, старш. наук. співр.,
ІПМаш НАН України, м. Харків

РОЗРОБКА ЕНЕРГОЕФЕКТИВНИХ ТЕРМОСОРБЦІЙНИХ КОМПРЕСОРІВ З СИСТЕМОЮ РЕГЕНЕРАЦІЇ ТЕПЛОТИ ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ

Для підвищення ефективності роботи термосорбційних компресорних установок пропонується застосування регенеративних теплообмінників з фазовим переходом, що забезпечить підвищення ККД компресорів за рахунок використання теплоти перехідних процесів.

Для повышения эффективности работы термосорбционных компрессорных установок предлагается применение регенеративных теплообменников с фазовым переходом, который обеспечит повышение КПД компрессоров за счет использования теплоты переходных процессов.

Regenerative phase transition heat exchangers are proposed to increase effectiveness of thermosorptional compressor plants. It will increase efficiency of compressors due to heat of transient processes.

1. Вступ. Аналіз останніх досягнень і публікацій.

Відмінність термосорбційних компресорів (ТСК) від металогідридних установок для зберігання і подачі водню, полягає в безперервності процесу переносу маси водню на більш високий рівень.

Це обумовлює необхідність інтенсифікації тепломасообмінних процесів та підвищення вимог до стійкості елементів компресорної установки [1].

Одним з недоліків схем з використанням термосорбційних компресорів є їх невисокий ККД.

Причиною цього є невелика різниця між максимальним $T_{\max}$ та мінімальним $T_{\min}$ рівнем температур термодинамічного циклу ТСК, а також наявність теплових втрат при його роботі.

Особливості роботи ТСК різної конструкції описано в роботах [2, 3].

2. Невирішена частина проблеми.

Причиною низької енергоефективності ТСК є наявність значного пускового періоду через неможливість швидкого нагрівання генератора, у якому відбувається процес десорбції, і швидкого охолодження генератора-сорбера.

Для зменшення тривалості пускового періоду і зниження теплових втрат виникає необхідність у застосуванні додаткових заходів, спрямованих на повернення в цикл теплоти металогідрида, що втрачається у процесі охолодження від температури десорбції до температури сорбції – теплоти перехідних процесів.

3. Ціллю даного дослідження є розробка енергоефективних схем ТСК, що дозволяють використовувати теплоту перехідних процесів з метою зменшення витрат теплової енергії при роботі термосорбційних компресорних установок.

4. Викладення основного матеріалу дослідження.

Як відомо, робота ТСК характеризується циклічністю, що пов'язано з необхідністю здійснення послідовного процесу підведення теплоти до генератора-адсорбера в період десорбції та відводу теплоти від нього в період сорбції. Це дозволяє провести певну аналогію з роботою регенеративних теплообмінників, що також має яскраво виражений періодичний характер. Тому одним з шляхів підвищення ефективності роботи ТСК може бути використання системи регенерації теплоти перехідних процесів за рахунок зменшення теплових втрат.

В ІПМаш НАНУ були запропоновані ряд схем ТСК з системами регенерації теплоти. В [3] описана схема компресорної установки із застосуванням

додаткових регенеративних теплообмінників ТО1, ТО2, встановлених у генераторах-абсорберах Г1, Г2 (рисунок). Вони утворюють циркуляційний контур, в який включений насос Н для перекачування проміжного теплоносія.

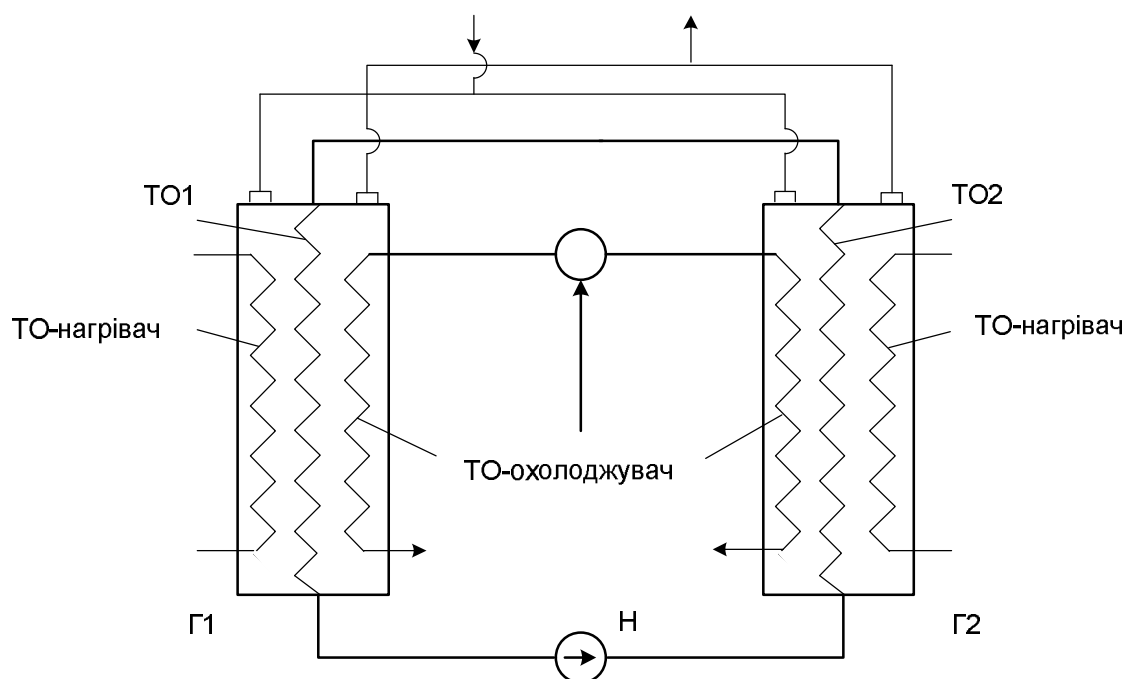


Рисунок – Схема ТСК із регенерацією теплоти та додатковим теплообмінним циркуляційним контуром

В [4] пропонується використовувати регенеративні ТО, розташовані на поворотно-розподільному механізмі між джерелами нагрівання й охолодження, які спільно утворюють циркуляційний контур між генераторами-адсорберами. До недоліків даної схеми варто віднести наявність додаткового розподільного пристрою, що значно ускладнює схему й збільшує вартість установки.

Вищенаведених недоліків позбавлена схема із застосуванням теплообмінних пристроїв з теплоакумулюючою нерухомою насадкою.

Одним із перспективних варіантів таких схем з використанням теплоти перехідних процесів є установка, у якій у додатковому контурі до і після генераторів-адсорберів встановлюються регенератори теплоти.

В якості теплоакумулюючого матеріалу пропонувалося використовувати подрібнений кварц, базальт або гофровану металеву стрічку [5].

Однак, як показали проведені дослідження, ці схеми виявилися надто складними або такими, що не забезпечили значного підвищення ефективності роботи ТСК із-за низької теплоакумулюючої здатності насадки регенера-

тивних теплообмінників.

Тому для вирішення цієї проблеми пропонується використання в якості насадки регенераторів речовин з фазовим переходом.

Теплообмінники подібної конструкції успішно застосовуються на геліо-станціях.

Вони являють собою корпус, в якому в певному порядку розташовані теплоакумуючі елементи.

В свою чергу теплоакумуючий елемент складається з корпусу, який може бути виготовлений з металу або вогнетривкого матеріалу в залежності від рівня температур та розташованого всередині акумулюючого середовища.

Холодний або гарячий теплоносій проходить в міжтрубному просторі, при цьому спостерігається процес передачі теплоти між ним та теплоакумуючою насадкою. Важливим питанням, що потребує вирішення, є вибір теплоакумуючого середовища.

Для цього потрібно розглянути ряд факторів, які можна розподілити на наступні групи: фізичні (ентальпія фазового переходу та густина; відповідна температура плавлення; теплопровідність у твердій і рідкій фазах; теплоємність у твердій і рідкій фазах; відсутність можливості переохолодження при затвердінні й перегріву при плавленні) та техніко-економічні (відсутність тенденції до розшарування, температурна стабільність; низьке термічне розширення й незначна зміна обсягу при плавленні; слабка хімічна активність; безпека; низька вартість). При переході з рідкого стану в газоподібне акумулюється найбільша кількість тепла. Однак об'ємна теплоємність парової фази досить низька, тому акумулювання на основі теплоти фазового переходу з рідкого стану в газоподібне не знайшло широкого застосування.

Тому під акумулюванням на основі теплоти фазового переходу в основному розуміють акумулювання теплоти плавлення, що відбувається звичайно з невеликими змінами обсягу.

Такі акумулятори відносяться до систем з постійними тиском і масою.

Для даного випадку збільшення ентальпії системи тверде тіло – рідина від температури $T_1 < T_{\text{тв}}$ до $T_2 > T_{\text{пл}}$ описується таким рівнянням:

$$\Delta i = c_{\text{р\тв}} (T_{\text{пл}} - T_1) + \Delta i_{\text{ф}} + c_{\text{р\рід}} (T_2 - T_{\text{пл}}),$$

де $\Delta h_{\text{ф}}$ – ентальпія фазового переходу (при температурі плавлення $T_{\text{пл}} = \text{const}$), кДж/кг; $c_{\text{р\рід}}$, $c_{\text{р\тв}}$ – питома теплоємність рідкої та твердої фаз, кДж/(кг·К).

Перший член рівняння відображає зміну внутрішньої енергії твердої фази, другий – теплоту фазового переходу, третій – зміну внутрішньої енергії рідкої фази.

При проектуванні термосорбційних компресорів з системами регенерації теплоти також виникає питання вибору проміжного теплоносія.

Вибір теплоносіїв визначається призначенням теплообмінника, умовами його експлуатації, а також теплофізичними властивостями теплоносіїв, їхньою доступністю, стабільністю в експлуатації.

Висновки.

Таким чином, достоїнством регенеративних ТО з фазовим переходом є висока теплова ємність, сталість температури та низький тиск.

Але в той же час ще остаточно не вирішені проблеми теплообміну із середовищем, що акумулює, та високої вартості теплообмінників.

Це потребує проведення додаткових розрахункових досліджень з метою узгодження режимів роботи регенераторів та генераторів-сорберів, а також вибору оптимальних конструктивних та режимних параметрів елементів системи регенерації теплоти перехідних процесів ТСК.

Список литературы: 1. Соловей В.В. Развитие водородгидридной техники и технологии / [В.В. Соловей, В.М. Кошельник, Ю.Ф. Шмалько, А.В. Кошельник] // Экотехнологии и ресурсосбережение – 2006. – № 1. – С. 31 – 37. 2. Соловей В.В. Применение термосорбционных компрессоров для компримирования водорода / В.В. Соловей, А.И. Ивановский, Н.А. Черная // Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ: 6 Межд. симпозиума (5-6 ноября 2009 г.): сб. материалов и документов. – Москва, 2009. – С. 79 – 92. 3. А.с. 694740 СССР, МКУ² F25B15/16. Компрессорная установка / [И.Л. Варшавский, В.В. Соловей, Ю.В. Черкашин и др.] (СССР); заявл. 04.05.78; опубл. 30.10.79, Бюл. № 40. 4. А.с. 832270 СССР. МКУ² F25B15/16. Компрессорная установка / [А.Н. Подгорный, И.Л. Варшавский, В.В. Соловей и др.] (СССР); заявл. 05.07.79; опубл. 23.05.81, Бюл. № 19. 5. А.с. 1019907 СССР. МКУ² F25B15/16, F04B37/02. Компрессорная установка / [И.Л. Варшавский, В.В. Соловей, Ю.В. Черкашин и др.] (СССР); заявл. 06.08.81; опубл. 22.01.83, Бюл. № 4.

Надійшла до редколегії 30.06.10

В.И. КОНДРАЩЕНКО, докт. техн. наук, проф.,

В.Д. КУДРЯВЦЕВА, научн. сотруду.,

А.В. КЕНДЮК, мл. научн. сотруду., **А.В. СЕМАК**, інженер,

Московский государственный университет путей сообщения, Россия

Е.В. КОНДРАЩЕНКО, докт. техн. наук, проф.,

Харьковская национальная академия городского хозяйства

ИМИТАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ МАКРОСТРУКТУРЫ БЕТОНА

Запропонована імітаційна модель бетону на макрорівні у вигляді двокомпонентної системи, що складається з матриці – цементно-піщаного каменю, і включень – зерен заповнювача, у вигляді опуклих багатокутників. На межі матриці і включень є контактна зона з відмінними від матриці і включень властивостями, а в об'ємі матеріалу (у матриці і включеннях) випадковим чином розташовані початкові дефекти структури – пори різних форм і розмірів. У важкому бетоні дефектністю включень нехтують і відносять її до зони контакту матриці з включеннями.

Предложена имитационная модель бетона на макроуровне в виде двухкомпонентной системы, состоящей из матрицы – цементно-песчаного камня, и включений – зерен заполнителя, в виде выпуклых многоугольников. На границе матрицы и включений имеется контактная зона с отличными от матрицы и включений свойствами, а в объеме материала (в матрице и включениях) случайным образом расположены начальные дефекты структуры – поры различных форм и размеров. В тяжелом бетоне дефектностью включений пренебрегают и относят ее к зоне контакта матрицы с включениями.

The simulation model of concrete is offered on a macrolevel as a double-base system, consisting of matrix – cement-sandy stone, and including - grains of filler, as protuberant polygons. On the border of matrix and including there is a pin area with different from a matrix and including properties, and in the volume of material (in a matrix and including) casual character is locate the initial defects of structure pores of different forms and sizes. In a heavy concrete imperfectness of including is ignored and attribute her to the area of contact of matrix with including.

На современном этапе развития строительного материаловедения значительное место в изучении взаимосвязи структуры со свойствами материала особенностей материала с его свойствами занимает вычислительный эксперимент (ВЭ), позволяющий не только сократить продолжительность исследований и повысить их достоверность, но и получить в ряде случаев результаты, трудно достижимые в натурном эксперименте (НЭ) [1]. При этом возникает проблема построения достоверной структурно-имитационной модели (СИ-модели) материала, отражающей основные особенности его поведения

под нагрузкой того или иного рода. В частности, определение наиболее эффективных путей получения высокопрочного бетона на пористых заполнителях может быть выполнено ранжированием параметров макроструктуры бетона по степени их влияния на его прочность путем варьирования в расчетной модели-аналоге бетона по результатам проведения ВЭ.

Модель-аналог бетона представляет собой СИ-модель, имеющую геометрические (размеры образца, начальных дефектов (НД), включений и др.) и физические (модули упругости матрицы, включений, свойства контактной зоны (к.з.), и др.) параметры, близкие натурному образцу. В свою очередь образцы бетона и его компонентов на уровне макроструктуры моделируются пластиной единичной толщины, ширина A и высота H которой равны стандартным размерам образцов. Физическими параметрами матрицы бетона являются: модуль упругости E_m , коэффициент Пуассона μ_m , критические коэффициенты интенсивности напряжений (КИН) при нормальном отрыве k_{ICm} и плоском сдвиге k_{IIcm} .

НД бетона и его компонентов на уровне макроструктуры – поры, моделируются круглыми отверстиями, на контур которых выходят две коллинеарные трещины, и имеют следующие геометрические параметры: радиус поры r_d , начальную длину трещин l_{0d} и их ориентацию α_d относительно нагрузки q , координаты дефектов на пластине x_d, y_d и их число N_d (рис. 1).

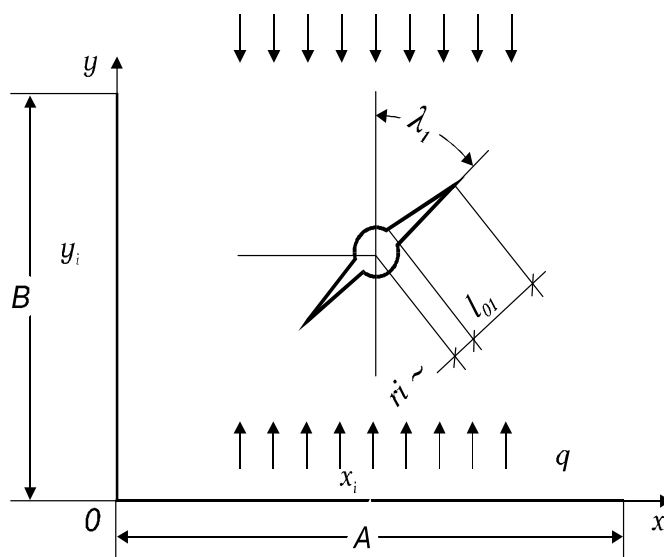


Рис. 1. Геометрические параметры НД макроструктуры бетона (пояснения в тексте)

Радиусы НД r_d в модели изменяются по заданному закону распределения пор по размерам. Начальная длина трещин l_{0d} фиксирована и составляет $l_{0d} = 0,184 r_d$ [2]. Ориентация НД относительно нагрузки q изменяется на ин-

тервале от 0 до 2π . Координаты центров *НД* x_{id} , y_{id} являются независимыми случайными величинами.

Включения моделируются выпуклыми многоугольниками и имеют следующие геометрические параметры (рис. 2): условный радиус $R_{\text{в}}$, число вершин $n_{\text{в}}$ и их угол $\theta_{\text{в}}$ относительно q , координаты центра $X_{\text{в}}$, $Y_{\text{в}}$, концентрацию $\varphi_{\text{в}}$ и коэффициент формы $\kappa_{\text{фв}}$ включений, а также физические параметры – модуль упругости $E_{\text{в}}$, коэффициент Пуассона $\mu_{\text{в}}$, критические *КИН* при нормальном отрыве $K_{\text{ICв}}$ и плоском сдвиге $K_{\text{IIСв}}$.

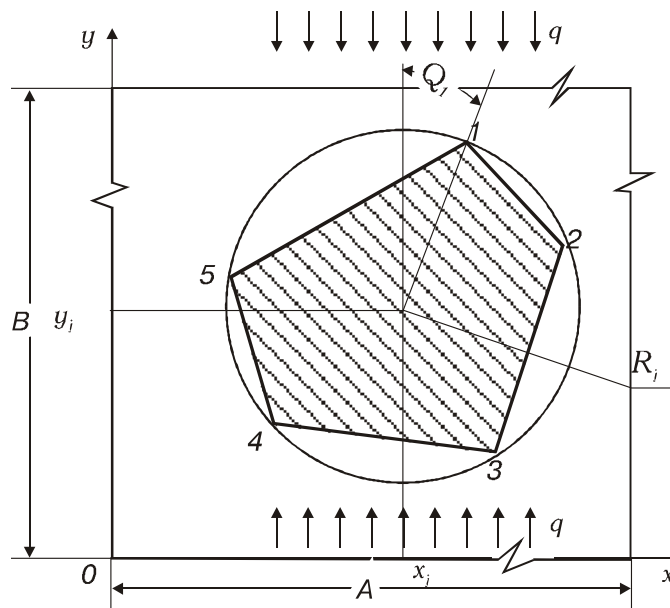


Рис. 2. Геометрические параметры включения (пояснения в тексте)

Условный радиус $R_{\text{в}}$, координаты центров $X_{\text{в}}$, $Y_{\text{в}}$, число вершин $n_{\text{в}}$ и их ориентация $\theta_{\text{в}}$, коэффициент формы $\kappa_{\text{фв}}$ ($\kappa_{\text{фв}} = L_{\text{max}}/L_{\text{min}}$ – рис. 3) включений изменяются случайным образом на интервалах соответственно $[R_{\text{вmin}}; R_{\text{вmax}}]$, $[A; H]$ [3;6], $[0; 2\pi]$ и $[\kappa_{\text{фmin}}; \kappa_{\text{фmax}}]$.

Концентрация включений в бетоне $\varphi_{\text{в}}$ является постоянной величиной. Значения физических параметров включений $E_{\text{в}}$, $\mu_{\text{в}}$, $K_{\text{ICв}}$ и $K_{\text{IIСв}}$ являются случайными величинами, изменяющимися в соответствии с законом распределения средней плотности пористых заполнителей.

Стороны многоугольников моделируют к.з. включений. Ее геометрическим параметром является ширина $\delta_{\text{к}}$, а физическими параметрами – критические *КИН* при нормальном отрыве $k_{\text{ICк}}$ и плоском сдвиге $k_{\text{IIСк}}$. Ширина к.з. $\delta_{\text{к}}$ (рис. 4) принимает постоянное или случайное значение.

Критические *КИН* для к.з. принимаются пропорционально аналогичным

параметрам для матрицы – $k_{ICk} = \Delta_m k_{ICm}$ и $k_{IICk} = \Delta_m k_{IICm}$, где Δ_m – коэффициент пропорциональности, являющийся случайной величиной и равной отношению микротвердости $k.z.$ к микротвердости матрицы.

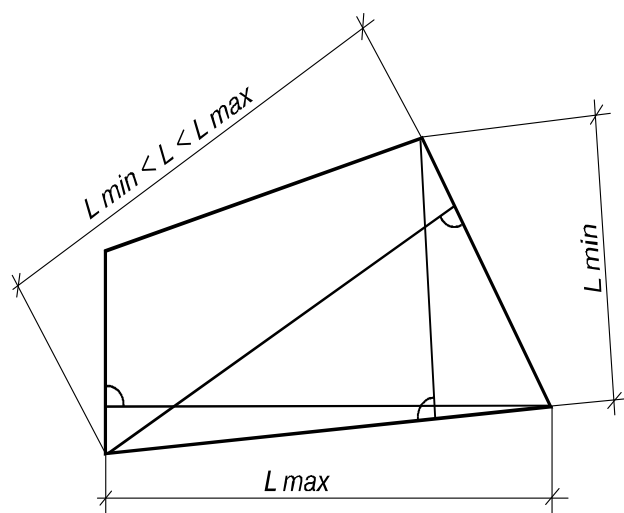


Рис. 3. Схема для определения коэффициента формы включения k_ϕ

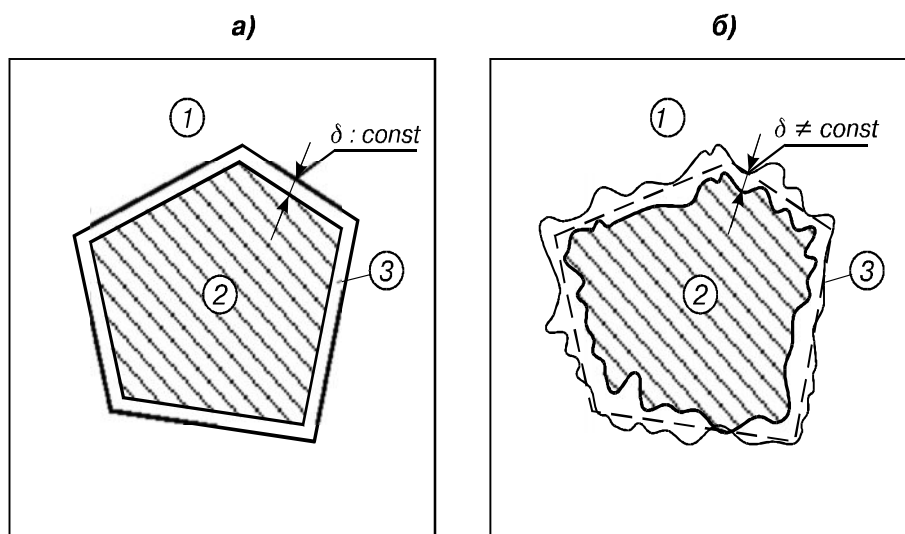


Рис. 4. Включения с постоянной (а) и переменной (б) шириной $k.z.$:

1 – матрица; 2 – включение; 3 – контактная зона

Таким образом, исходная макроструктура бетона моделируется пластиной единичной толщины (рис. 5), на поверхности которой расположены $НД$ и выпуклые многоугольники, стороны которых имитируют $k.z.$, а сами многоугольники – включения (рис. 5 а, б); для компонентов бетона на поверхности пластины расположены только $НД$ макроструктуры (рис. 5 в). Статистически независимые геометрические Γ и физические Φ параметры макроструктуры бетона и его компонентов характеризуются совместной функцией распределе-

ния вероятностей $F(\Gamma, \Phi)$ или плотностью вероятностей $f(\Gamma, \Phi)$.

Значения геометрических параметров макроструктуры бетона $\Gamma = \Gamma(r_{\partial}, l_{0\partial}, \alpha_{\partial}, x_{\partial}, y_{\partial}, N_{\partial}, R_{\partial}, n_{\partial}, \theta_{\partial}, X_{\partial}, Y_{\partial}, \kappa_{\partial\partial}, \delta_{\partial}, \Delta_M)$ и его компонентов $\Gamma = \Gamma(r_{\partial}, l_{0\partial}, \alpha_{\partial}, x_{\partial}, y_{\partial}, N_{\partial})$ принимаются постоянными или случайными, отвечающие заданному закону распределения.

Физические параметры в модели бетона $\Phi = \Phi(M, B, K)$ для матрицы $M = M(E_M, \mu_M, k_{ICM}, k_{IIIM})$ являются постоянными, в для включений $B = B(E_B, \mu_B, k_{ICB}, k_{IIIB})$ и к.з. $k = k(\Delta_M)$ могут приниматься в зависимости от условий конкретной задачи постоянными или случайными величинами.

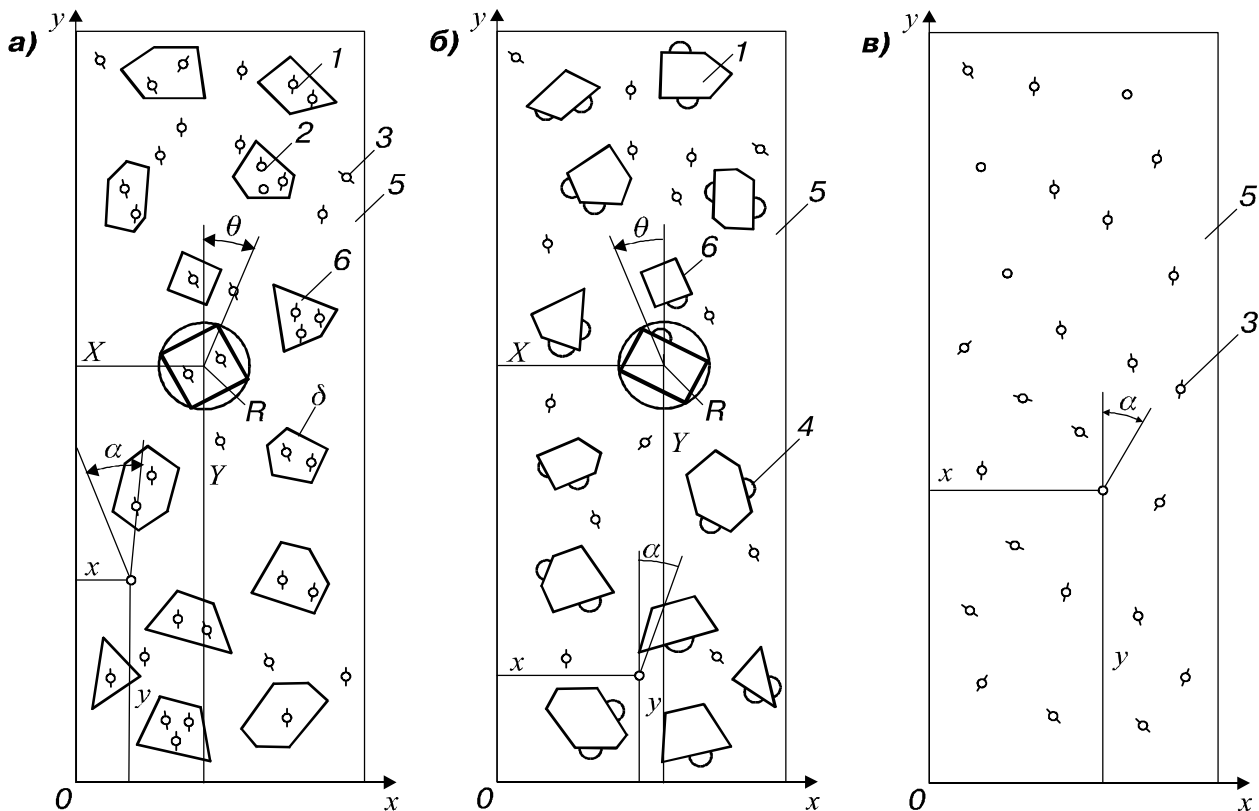


Рис. 5. Модель образцов бетона на пористых (а), плотных (б) заполнителях и компонентах их макроструктуры (в) – заполнителей и матрицы:

1 – включение; 2 – начальный дефект включения; 3 – то же матрицы;
4 – то же контактной зоны; 5 – матрица; 6 – к.з.

Присвоение элементам макроструктуры бетона и его компонентам значений параметров, подчиняющихся произвольному закону распределения, выполняется методом статистических испытаний (методом Монте-Карло).

Для этого кривая распределения, например, параметра C (рис. 6 а) представляется в виде гистограммы (рис. 6 б), которой ставится в соответствие шкала приведенных значений данного моделируемого параметра.

Шкала представляет собой интервал единичной длины, который разделен на отрезки $l_{i-1,i}$ прямо пропорциональные частотам моделируемого параметра C (рис. 6 в).

Далее по закону равномерного распределения случайных чисел на этом интервале единичной длины моделируют случайное число t , попадание которого на отрезок шкалы $l_{i-1,i}$ определяет значение параметра C^t .

Отметим, что значения моделируемого параметра C могут изначально задаваться не законом распределения, а в виде экспериментально установленной гистограммы распределения.

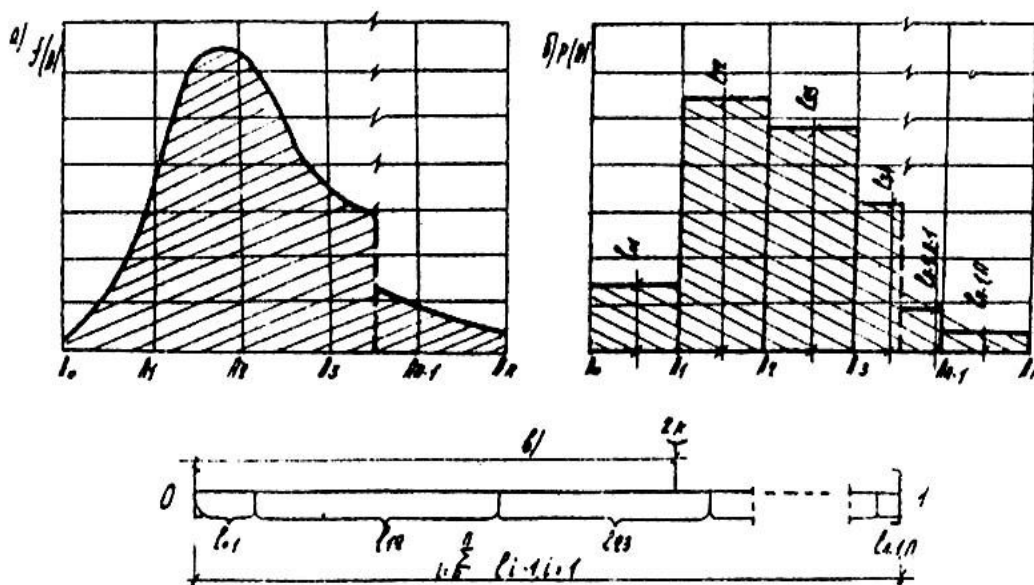


Рис. 6. Схема присвоения значений элементам макроструктуры бетона и его компонентам:
а – кривая распределения значений параметра структуры C ; б – то же гистограмма;
в – шкала приведенных значений параметра C

Геометрические характеристики параметров макроструктуры бетона устанавливали проведением НЭ. Форму крупного заполнителя – шлаковой пемзы, изучали на аншлифах бетона. Визуальными наблюдениями (рис. 7) было установлено, что практически все (около 96 %) контуры шлаковой пемзы выпуклы и, следовательно, могут быть описаны выпуклыми многоугольниками.

Статистическая обработка результатов четырехсот шестидесяти измерений показала, что 10 % сечений заполнителя могут быть описаны треугольниками, 50 % – четырехугольниками, 30 % – пятиугольниками и 10 % – шестиугольниками. На это соотношение практически не влияет вид, размер и

фракционный состав шлаковой пемзы.

Поровое пространство шлаковой пемзы характеризовали двумя показателями – распределением пор по условным диаметрам (диаметром $< 0,3$ мм – $42 \div 49$ %, $0,3 \div 0,5$ мм – $11 \div 15$ %, $0,5 \div 1,0$ мм – $21 \div 28$ %, $1,0 \div 2,0$ мм – $9 \div 14$ %, $2,0 \div 3,0$ мм – $0,1$ %, средний диаметр пор $0,55$ мм, пористость заполнителя – 28 %) и формой их сечения (содержание пор круглой формы – 28 %, эллиптической – 12 %, прямоугольной – 2 %, квадратной – $0,5$ %, треугольной – 4 %, гипоциклоидной с одной вершиной – 14 %, то же с двумя вершинами – 32 %, то же с тремя и более вершинами – $7,5$ %) на аншлифе.

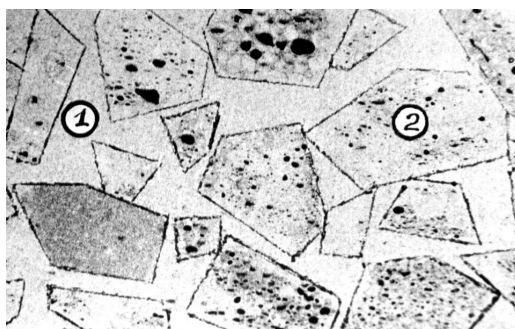


Рис. 7. Аншлиф бетона на пористом заполнителе:
1 – ЦПК; 2 – заполнитель

Аналогичные измерения выполнены для цементно-песчаного камня (ЦПК) для распределения пор по условным диаметрам (пор диаметром $1 - 25$ мкм – $7,4 \div 22,2$ %, $25 - 50$ мкм – $6,0 \div 28,0$ %, $50 - 100$ мкм – $35,1 \div 39,4$ %, $100 - 250$ мкм – $21,5 \div 27,8$ %, $250 - 500$ мкм – $3,7 \div 5,5$ %) и форме пор (содержание пор круглой формы – 9 %, эллиптической – 18 %, прямоугольной – 4 %, треугольной – 7 %, гипоциклоидной с одной вершиной – 19 %, то же с двумя вершинами – 24 %, то же с тремя и более вершинами – 19 %).

Из приведенных данных следует, что в основном (свыше 60 %) поры имеют форму окружности или гладкого контура с одним-двумя заостренными углами (типа гипоциклоиды).

Результаты измерений параметров к.з. шлаковой пемзы в бетоне показали, что ее ширина составляет в порах $18 - 640$ мкм, в межпоровых перегородках – $10 \div 5$ мкм, а ее прочность на $9 - 40$ % выше прочности ЦПК и ее параметры зависят как от химической активности поверхности заполнителя, так и от пористости: наличие сравнительно мощного контактного слоя цементного камня в порах шлаковой пемзы объясняется более благоприятными

(чем в межпоровых перегородках) условиями гидратации при скоплении в порах поглощенной влаги (рис. 8). При оценке дефектности структуры проведенные исследования показали, что в бетоне на гранитном щебне основная часть дефектов расположена в ЦПК и в месте его контакта с плотным заполнителем (рис. 9 а). В отличие от бетона на плотном заполнителе, в легком бетоне с приближением к поверхности пористого заполнителя наблюдается уменьшение пористости (дефектности) матрицы, которая в месте контакта в ультрафиолетовом свете просматривается в виде тонкой полоски, окаймляющей заполнитель. Основным дефектом таких бетонов являются поры, расположенные как в матрице, так и во включениях (рис. 9 б).

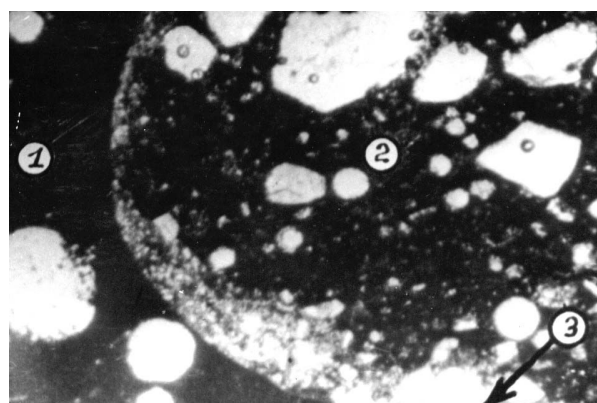
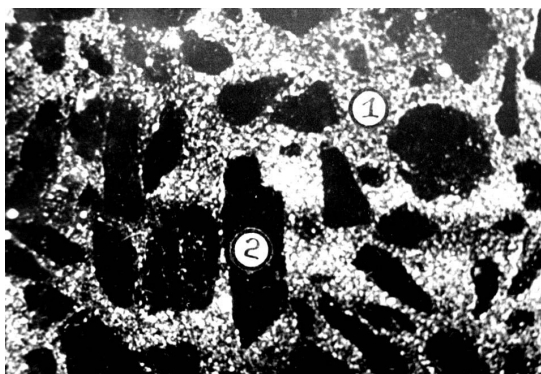
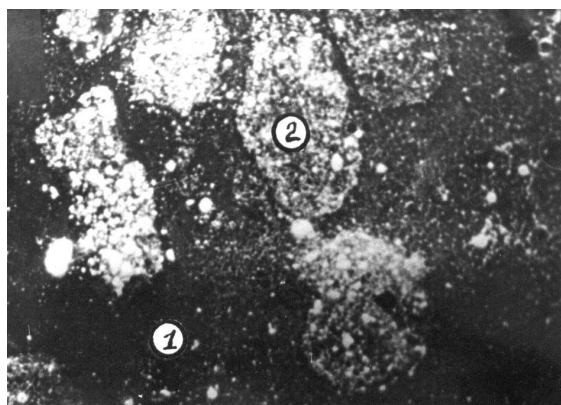


Рис. 8. К.з. в бетоне на пористом заполнителе (×25):

1 – заполнитель; 2 – ЦПК; 3 – высокоосновные гидраты кальция



а)



б)

Рис. 9. Люминисцентная дефектоскопия тяжелого (а) и легкого (б) бетона:

1 – ЦПК; 2 – заполнитель

Исследования зоны контакта шлаковой пемзы с ЦПК также подтверждают положение об отсутствии в ней дефектов, типичных для бетонов на плотных заполнителях. Как правило, из-за химического взаимодействия, ви-

зуально зона перехода “матрица-включение” в легком бетоне или трудно различима, или в ней наблюдается плотный контакт, обусловленный силами механического сцепления ввиду низкой химической активности участка шлаковой пемзы, или образование в поре своего рода буфера – скопления высокоосновных гидратов кальция.

Физические характеристики параметров модели бетона удобно представлять в виде полиномиальных моделей “состав – свойства” для ЦПК (матрицы) и регрессионных уравнений “средняя плотность – свойства” для шлакопемзового заполнителя (включений).

Математические модели (ММ) свойств ЦПК устанавливали методами планирования экспериментов с использованием в качестве варьируемых факторов: C – объемной концентрации цементного теста в растворе, отн. ед.; $(B/U)_{ист}$ – истинного водоцементного отношения, отн. ед., и R_a – активности цемента, МПа. Ниже приведены полученные полиномиальные модели свойств ЦПК при переменных в кодированном масштабе: прочности при сжатии R_M и растяжении R_{ppM} , начального модуля упругости E_M , коэффициента Пуассона μ_M , величины предельных относительных деформаций при сжатии $\varepsilon_{сжМ}$, критических КИИ при нормальном отрыве $k_{ИсМ}$ и плоском сдвиге $k_{ИсМ}$, угла внутреннего трения ρ_M и коэффициента сцепления k_M :

$$R_M = 30,78 + 14,42x_1 - 2,19x_2 + 4,82x_3 - 13,36x_1^2 - 2,45x_1x_2 + 3,04x_1x_3 + 4,99x_2^2 + 0,86x_3^2 \text{ (МПа);} \quad (1)$$

$$R_{ppM} = 2,615 + 1,003x_1 - 0,447x_2 + 0,163x_3 - 0,675x_1^2 - 0,236x_1x_2 + 0,135x_2^2 - 0,025x_3^2 \text{ (МПа);} \quad (2)$$

$$E_M \cdot 10^{-4} = 1,748 + 0,164x_1 - 0,221x_2 + 0,122x_3 - 0,344x_1^2 - 0,026x_1x_2 + 0,202x_2^2 - 0,124x_3^2 \text{ (МПа);} \quad (3)$$

$$\varepsilon_{сжМ} \cdot 10^{-5} = 243,4 + 99,2x_1 - 10,5x_2 + 2,7x_3 - 46,4x_1^2 - 5x_1x_2 - 14,5x_1x_3 + 13,1x_2^2 - 5,5x_2x_3 + 4,18x_3^2 \text{ (отн.ед.);} \quad (4)$$

$$\mu_M = 0,195 + 0,02x_1 - 0,015x_2 - 0,011x_3 + 0,001x_1^2 - 0,002x_1x_2 - 0,007x_1x_3 + 0,022x_2^2 + 0,009x_2x_3 - 0,006x_3^2 \text{ (отн.ед.);} \quad (5)$$

$$K_{ИсМ} = 0,466 + 0,088x_1 - 0,082x_2 + 0,012x_3 - 0,179x_1^2 - 0,030x_1x_2 - 0,015x_1x_3 + 0,024x_2^2 + 0,037x_2x_3 - 0,006x_3^2 \text{ (МН/м}^{3/2}\text{);} \quad (6)$$

$$K_{IIcM} = 8,518 + 4,548x_1 - 0,883x_2 + 1,643x_3 - 3,268x_1^2 + 0,485x_1x_3 + 1,322x_2^2 + 0,71x_3^2 \text{ (МН/м}^{3/2}\text{)}; \quad (7)$$

$$\rho_M = 54,52 + 5,66x_1 - 0,18x_2 + 1,17x_3 - 3,47x_1^2 - 0,45x_1x_2 - 0,59x_1x_3 + 2,83x_2^2 + 0,69x_2x_3 + 4,78x_3^2 \text{ (град.)}; \quad (8)$$

$$K_M = 5,28 + 1,95x_1 - 0,5x_2 + 0,28x_3 - 1,95x_1^2 - 0,24x_1x_2 + 0,53x_2^2 + 0,18x_3^2 \text{ (МПа)}; \quad (9)$$

ММ свойств включений бетона (шлаковой пемзы), полученные методами корреляционного анализа, приведены на рис. 10 (в числителе) с указанием числа единичных испытаний (в знаменателе).

Критический КИН при плоском сдвиге k_{IIc} для шлаковой пемзы определяли по уравнению [3]:

$$k_{IIc_B} = k_{Ic_B} R_{сжB} / 2 R_{ppB}, \quad (10)$$

после подстановки в которое k_{IcB} , $R_{сжB}$ и R_{ppB} окончательно находим:

$$k_{IIc_B} = 0,23 \rho_{mB}^{4,004} \cdot 10^{-12} \text{ (МН/м}^{3/2}\text{)}. \quad (11)$$

На рис. 10 д пунктирной линией показана зависимость модуля упругости включений при разрушении E_B^{np} , полученная из уравнения $E_B^{np} = R_{сжB} / \varepsilon_{сжB}^{np}$.

Видно, что разница между начальным модулем упругости E_B и E_B^{np} становится существенной при $\rho_{mB} > 1000 \text{ кг/м}^3$ и достигает 27 – 30 %.

Критические КИН k_{IcB} и k_{IIcB} характеризуют способность материала сопротивляться распространению в нем соответственно отрывных и сдвиговых трещин. По результатам экспериментов отношение этих коэффициентов k_{IIcB} / k_{IcB} для ЦПК составляет более 5 (уравнения 6 и 7), а для шлаковой пемзы – более 2 (оценка нижней границы – рис. 10 з), что определяет в основном отрывной механизм распространения трещин в бетоне.

С другой стороны, сравнение критических КИН при нормальном разрыве для шлаковой пемзы (рис. 10 з) и ЦПК (уравнение 6) показывает, что значения такого коэффициента для включений при $\rho_{mB} > 1500 \text{ кг/м}^3$ от 2 до 5 раз превышают аналогичный показатель для матрицы.

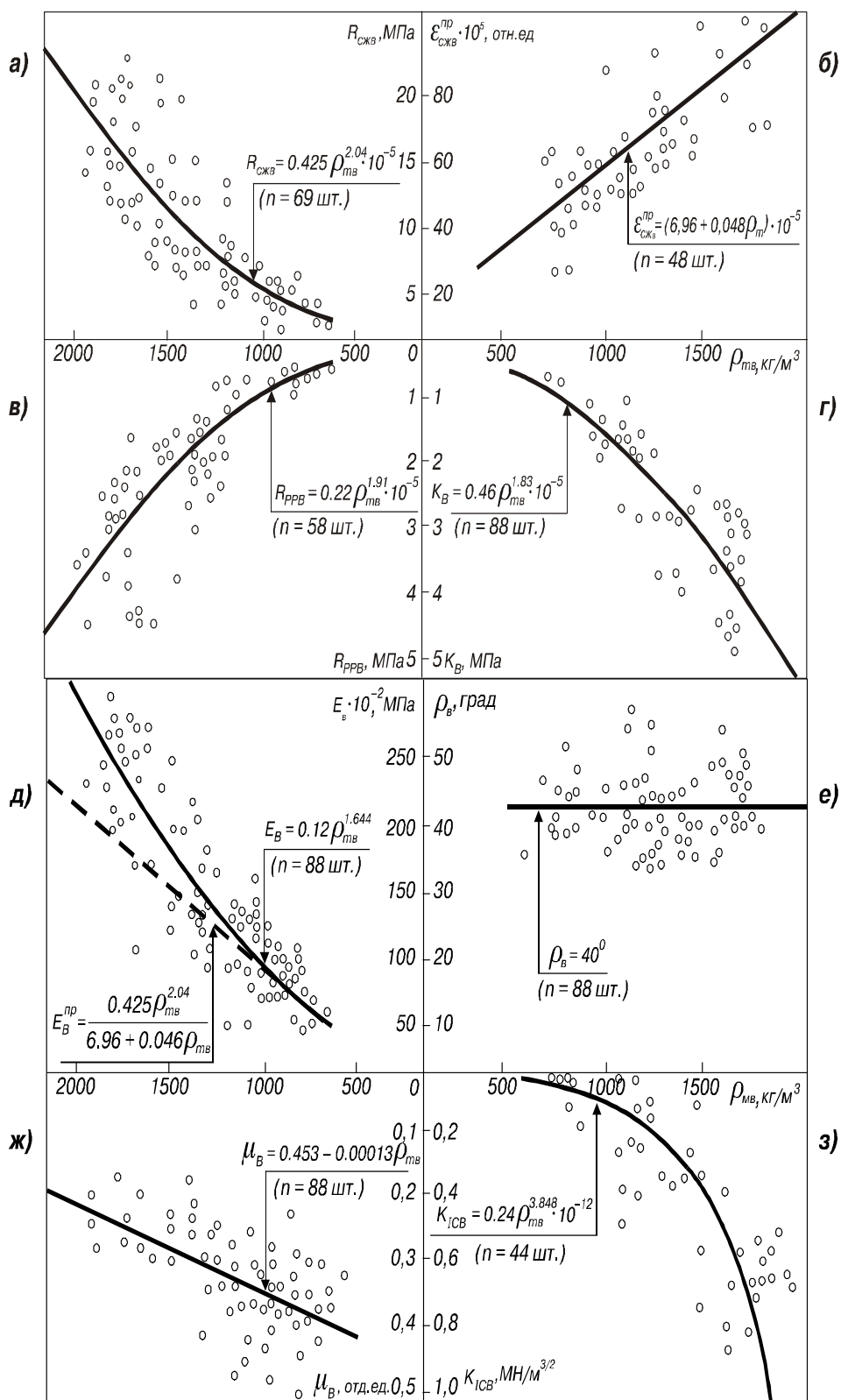


Рис. 10. Зависимость свойств включений от их средней плотности $\rho_{mв}$:

- а – прочность на сжатие; б – предельная сжимаемость;
 в – прочность на растяжение при раскалывании; г – коэффициент сцепления;
 д – модуль упругости; е – угол внутреннего трения; ж – коэффициент Пуассона;
 з – критический коэффициент напряжений при нормальном разрыве.

Следовательно, такие включения, являясь препятствием развивающимся трещинам, будут ими огибаться, что и приводит к образованию зигзаг-трещин.

На основании выполненных экспериментов структуру легкого бетона до приложения нагрузки (в статике) будем представлять в виде двухкомпонентной системы, состоящей из матрицы (ЦПК) и включений (зерен пористого заполнителя) – выпуклых многоугольников. На границе матрицы и включений имеется контактная зона с отличными от матрицы и включений свойствами, а в объеме материала случайным образом расположены начальные дефекты структуры – поры различных форм и размеров. В тяжелом бетоне дефектностью включений можно пренебречь, так как она представлена в основном нарушением контакта гранитного щебня с ЦПК вследствие седиментационных явлений. Однако под нагрузкой бетон проявляет уже свойства динамичной системы, состояние которой изменяется во времени с момента приложения нагрузки вплоть до разрушения образца. Это обусловлено появлением нового структурного элемента – микро- и макротрещин.

Явления, происходящие под нагрузкой в многократно структурированных динамичных системах, относятся к процессам формирования иерархии структур, в основе которых лежат следующие принципы:

а) при формировании структуры на некотором уровне определяющим является локальное поле напряжений структурного элемента этого уровня и структурного элемента, соответствующего структуре предшествующего уровня;

б) формирование иерархии структур завершается на уровне структуры, неустойчивые элементы которой ограничены естественными границами материальной системы [4].

Исходя из этих положений, процесс разрушения будем моделировать на самом высоком уровне – на уровне макроструктуры бетона с включением структурных элементов данного (матрица, включения, контактная зона, макротрещины) и предшествующего (поля матрицы и включений, макротрещины) уровней. Тогда разрушение бетонного образца будет соответствовать моменту образования неустойчивого структурного элемента – магистральной трещины, выходящей на стороны образца.

При моделировании процессов разрушения бетонный образец рассматривается в виде пластины единичной толщины. При одноосном сжатии это не приводит к существенным погрешностям в сравнении с действительным

объемным напряжением состоянием элементов [2]. Кроме того, принятое упрощение позволит использовать для описания напряженного состояния структурных элементов бетона известные решения теории упругости на плоскости [5].

Полученные ММ свойств матрицы и включений использовали при формировании расчетной модели-аналога бетона на пористых заполнителях.

В качестве такой модели принята пластина единичной толщины шириной $A = 100$ мм и высотой $H = 400$ мм со следующими геометрическими и физическими характеристиками структурных элементов (рис. 5 а): количество НД структуры $N = 50$; законы распределения размеров НД структуры для матрицы r_M и включений r_v , принимаются по таблице; случайные величины координат центров НД (x_d, y_d) и включений (X_v, Y_v) равномерно распределены для x_d и X_v на интервале $[0; A]$, а для y_d и Y_v – на интервале $[0; H]$; закон распределения размеров включений R_v принимается по таблице; случайные ориентации НД α_d и вершин включений θ_v относительно нагрузки q равномерно распределены соответственно на интервалах $[-\pi/6; \pi/6]$ и $[0; 2\pi]$; законы распределения числа вершин включений n_v и ширины к.з. δ_k принимаются по таблице; физические характеристики матрицы определяются по ММ свойств ЦПК (1) – (9) при основном уровне варьируемых факторов: $C = 0,625$; $(B/C)_{уст} = 0,23$ и $R_a = 39$ МПа; физические характеристики включений устанавливаем из корреляционных уравнений (рис. 10 и рис.11)) при законе распределения ρ_{mB} , приведенном в таблице (при $\rho_{mB} = 1060$ кг/м³ и $\vartheta\rho_{mB} = 25$ %); относительная величина микротвердости к.з. составляет значение $\Delta_M = 1,087$; коэффициент формы включений $k_{\varphi v}$, подчиняется закону равномерного распределения в интервале $[1,2; 1,4]$; концентрация включений φ_v составляет 0,35.

**Геометрические характеристики элементов структуры модели-аналога
бетона на пористых заполнителях**

Показатели	Ранги/частоты показателей				
r_M , мкм	1-25/0,15	25-50/0,17	50-100/0,37	100-250/0,25	250-500/0,06
r_v , мм	0,01-0,3/0,5	0,3-0,5/0,13	0,5-1/0,25	1-2/0,09	2-3/0,03
R_v , мм	10-15/0,5	15-18/0,3	18-20/0,2	–	–
n_v , шт	3/0,1	4/0,5	5/0,3	6/0,1	–
δ_k , мкм	10-50/0,5	50-640/0,5	–	–	–
$\rho_{mB} \cdot 10^2$, кг/м ³	6-8/0,22	8-10/0,18	10-12/0,30	12-14/0,18	14-16/0,12

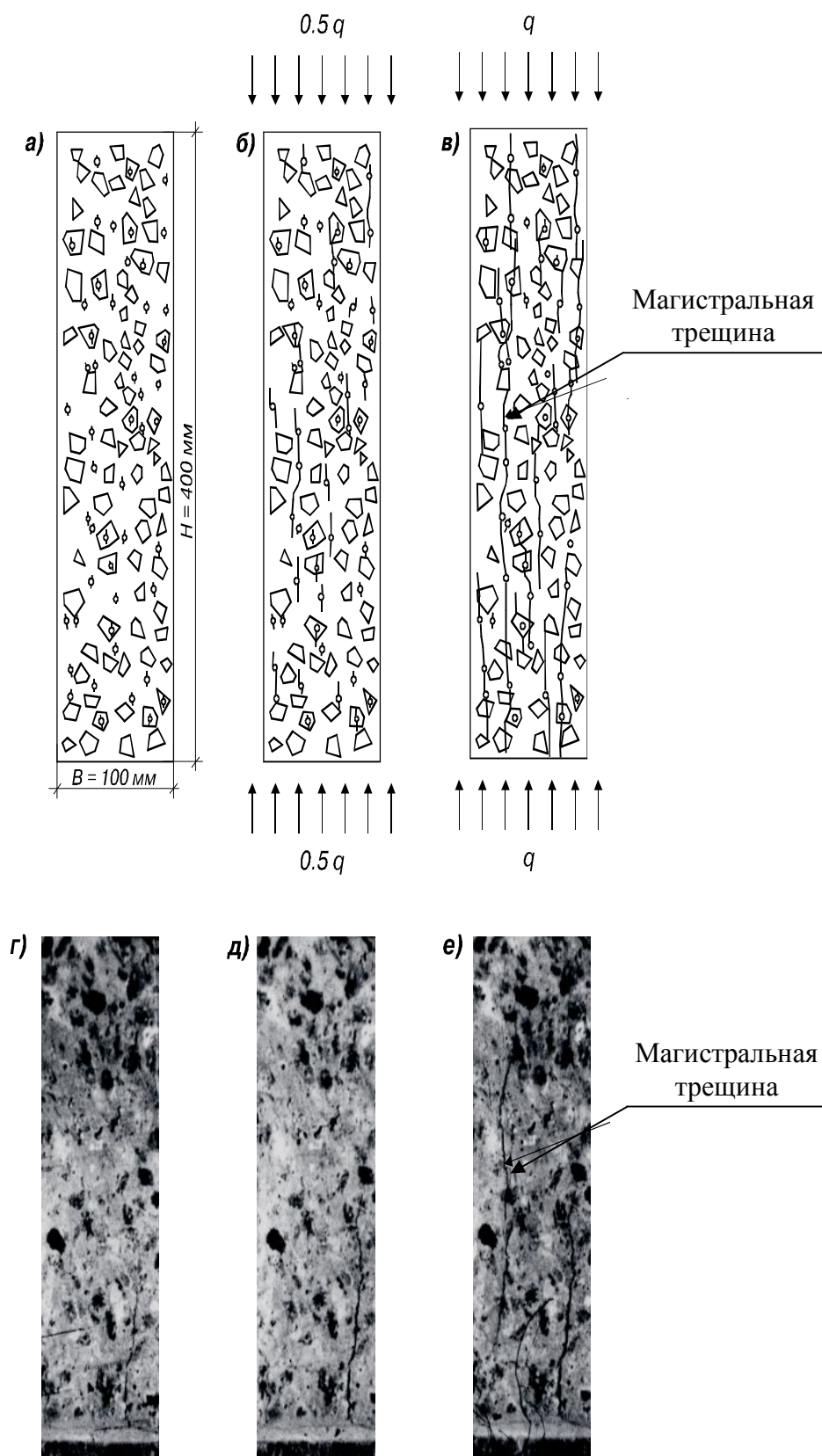


Рис. 11. Разрушение бетона на пористых заполнителях на модели-аналоге (а – в) и натурном образце (г – е)

Одна из реализаций развития трещин в модели-аналоге бетона на пористых заполнителях и, для сравнения, в натуральном образце приведена на рис. 11.

Таким образом, предложена имитационная модель бетона в виде двух-компонентной системы, состоящей из матрицы (*ЦПК*) и включений (зерен пористого заполнителя) – выпуклых многоугольников.

На границе матрицы и включений имеется контактная зона с отличными от матрицы и включений свойствами, а в объеме материала (в матрице и включениях) случайным образом расположены начальные дефекты структуры – поры различных форм и размеров.

В тяжелом бетоне дефектностью включений можно пренебречь и отнести ее к контактной зоне, так как она представлена в основном нарушением контакта гранитного щебня с *ЦПК* вследствие седиментационных явлений, проявляющихся при виброуплотнении бетонной смеси.

Под нагрузкой бетон проявляет свойства динамичной системы, состояние которой изменяется во времени с момента приложения нагрузки вплоть до разрушения образца, что обусловлено появлением нового структурного элемента – микро- и макротрещин.

Тем самым процесс разрушения моделируется на уровне макроструктуры бетона с включением структурных элементов данного (матрица, включения, контактная зона, макротрещины) и предшествующего (поля матрицы и включений, микротрещины) уровней. Тогда разрушение бетонного образца на модели в виде пластины единичной толщины соответствует моменту образования неустойчивого структурного элемента – магистральной трещины, выходящей на стороны образца, представляющих собой естественную границу для данной материальной системы на уровне макроструктуры.

Список литературы: 1. Чермашенцев В.М. Теоретические аспекты компьютерного моделирования эффективных композиционных материалов / В.М. Чермашенцев // Известия вузов. Строительство. – 2002. – № 3. – С. 33 – 40. 2. Зайцев Ю.В. Моделирование деформаций и прочности бетона методами механики разрушения / Ю.В. Зайцев. – М.: Стройиздат, 1982. – 196 с. 3. Черепанов Г.П. Равновесие откоса с тектонической трещиной / Г.П. Черепанов // Прикладная механика и математика. – 1976. – Т. 40, № 1. – С. 136 – 151. 4. Гольдштейн Р.В. Структуры разрушения. Условия формирования. Эшелоны трещин / Р.В. Гольдштейн, Н.М. Осипенко. – М.: ИПП АН СССР, 1978. – 59 с. – (Препринт / Институт проблем прочности АН СССР; ИПП АН СССР, 1978-110. 5. Мусхелишвили Н.И. Некоторые основные задачи математической теории упругости / Н.И. Мусхелишвили. – М.: Наука, 1966. – 707 с.

Поступила в редколлегию 23.06.10

Э.Б. ХОБОТОВА, докт. хим. наук, проф., ХНАДУ, Харьков, Украина,
И.В. ГРАЙВОРОНСКАЯ, ассистент, ХНАДУ, Харьков, Украина,
В.В. ДАЦЕНКО, канд. хим. наук, доц., ХНАДУ, Харьков, Украина,
О.И. ЮРЧЕНКО, докт. хим. наук, проф., ХНУ им. Каразина,
Харьков, Украина

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ НА ШЛАКОВОМ СОРБЕНТЕ

Показано, що адсорбція метиленового синього (МС) на шлаковому сорбенті є мономолекулярною. Порядок процесу адсорбції змінюється з часом і в залежності від співвідношення «МС : шлак». Оптимальною умовою сорбції є співвідношення «МС : шлак» 1 мг/г.

Показано, что адсорбция метиленового синего (МС) на шлаковом сорбенте является мономолекулярной. Порядок процесса адсорбции изменяется со временем и в зависимости от соотношения "МС : шлак". Оптимальным условием сорбции является соотношение "МС : шлак" 1 мг/г.

The adsorption of methylene blue (MB) on slag sorbent is monomolecular. The order of adsorption process changes in time and in dependence from "MB : slag" ratio. The optimal sorption condition is "MB : slag" ratio 1 mg/g.

Сорбция как метод очистки сточных вод от загрязнителей органической и неорганической природы широко используется на практике. В последнее время в качестве сорбентов широко применяются шлаки различных производств. Такая практика значительно повышает экономичность метода и одновременно решает две экологические проблемы: по очистке сточных вод и утилизации шлаков. В каждом случае необходимы предварительные исследования химического состава шлаков, их сорбционных характеристик и кинетических параметров.

В работе [1] приведены примеры использования металлургических шлаков, гальванических шламов, сталеплавильной пыли, керамической крошки, отходов водоподготовки тепловых электростанций, древесных, слюдopodobных и ряда других отходов для адсорбции из сточных вод органических веществ и тяжелых металлов.

Шлак электрометаллургического производства показал достаточно высокую эффективность очистки сточных вод от СПАВ – 70,6 % [2].

Авторами [3 – 5] определены количественные кинетические и сорбционные характеристики различных шлаковых сорбентов и изучен механизм сорбции.

В работах [6 – 8] нами исследован химический и минералогический состав шлаков производства ферросплавов и показано, что они могут использоваться в качестве сорбентов для органических красителей. Наивысшая сорбционная емкость шлакового сорбента из диопсида по отношению к красителю МС наблюдается при его предварительной активации в растворе 1 Н H_2SO_4 при 20 °С [8]. Поэтому данный вид активации был выбран основным.

Целью работы являлось изучение кинетических характеристик процесса сорбции красителя метиленового синего (МС) шлаковым сорбентом на основе диопсида и количественное описание процесса сорбции.

Проведены исследования по сорбции МС порошкообразным диопсидом во времени до достижения состояния равновесия. Сорбционные свойства тонкоизмельченного шлака изучались спектрофотометрическим методом с помощью SPEKOL 11.

На основе экспериментальных результатов построена изотерма адсорбции (рис. 1).

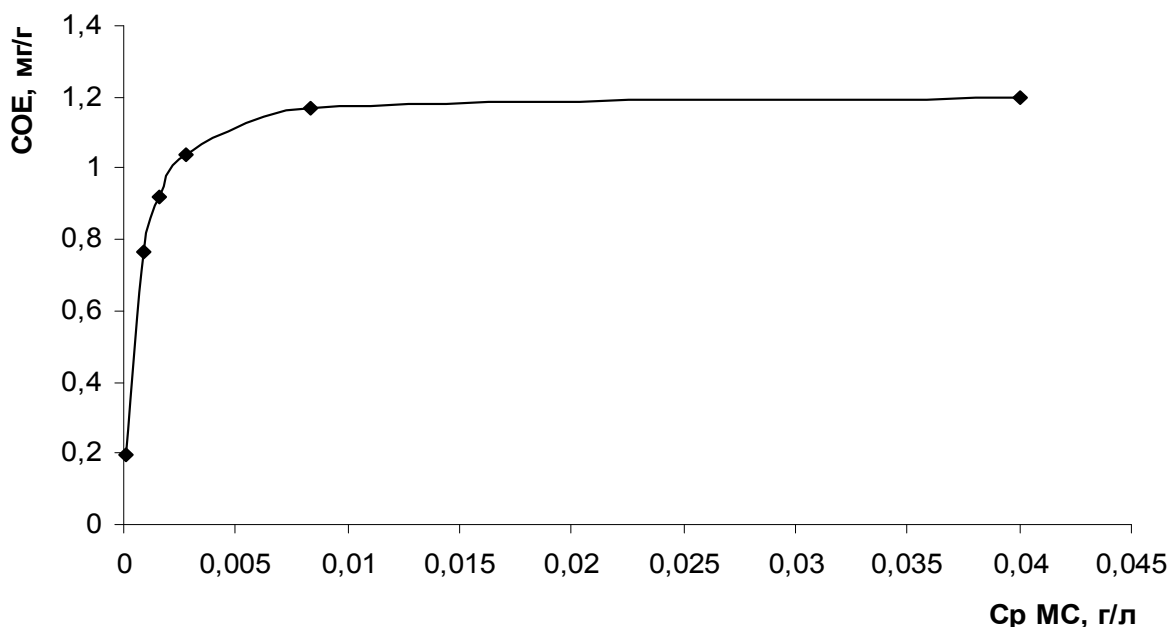


Рис. 1. Изотерма сорбции МС шлаковым сорбентом на основе диопсида при 18,6 °С

Внешний вид выпуклой изотермы является результатом проявления одного механизма сорбции, без его смены и образования мономолекулярного

слоя сорбата МС на поверхности диопсида. Сорбция имеет те преимущества, что при выпуклой изотерме возможно достичь высоких статических обменных емкостей при низких равновесных концентрациях; сорбция может протекать при образовании стационарного фронта сорбции. Отсутствие ступенчатого характера изотермы свидетельствует о наличии сорбционных центров с одинаковой активностью.

Для определения порядка реакции наиболее целесообразно использование графического метода.

Экспериментальные данные представляют в таких координатах, чтобы для кинетических реакций различных порядков получались прямые линии. Для реакции первого порядка должна наблюдаться линейность графической зависимости $\ln C_0/C - \tau$; для реакции второго порядка линейна зависимость $1/C - \tau$. Построение зависимостей в данных координатах показало, что их нельзя представить в виде прямой во всем исследованном временном интервале (рис. 2).

Следовательно, порядок процесса сорбции по МС диопсидовым шлаком меняется во времени и в зависимости от соотношения «МС (сорбат) : шлаковый сорбент».

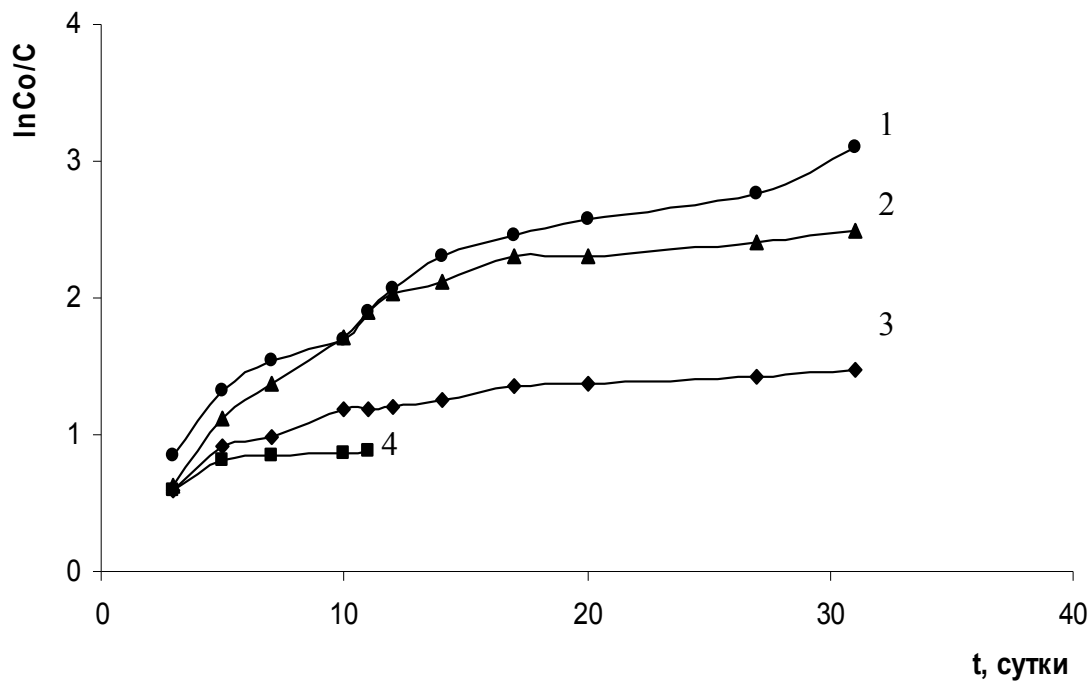
Изменение порядка процесса по МС во времени подтверждается линейностью графических зависимостей в координатах $\ln C_0/C - \tau$ и $1/C - \tau$ в различные интервалы времени. В начальный период времени линейны зависимости $1/C - \tau$, что подтверждает второй порядок сорбции МС (рис. 3 а).

Причем при соотношении «МС : шлак» = 0,8 (100 мл 0,02 г/л раствора МС и 2,5 г шлака) процесс сорбции имеет второй порядок по МС во всем временном интервале (рис. 3а, прямая 1).

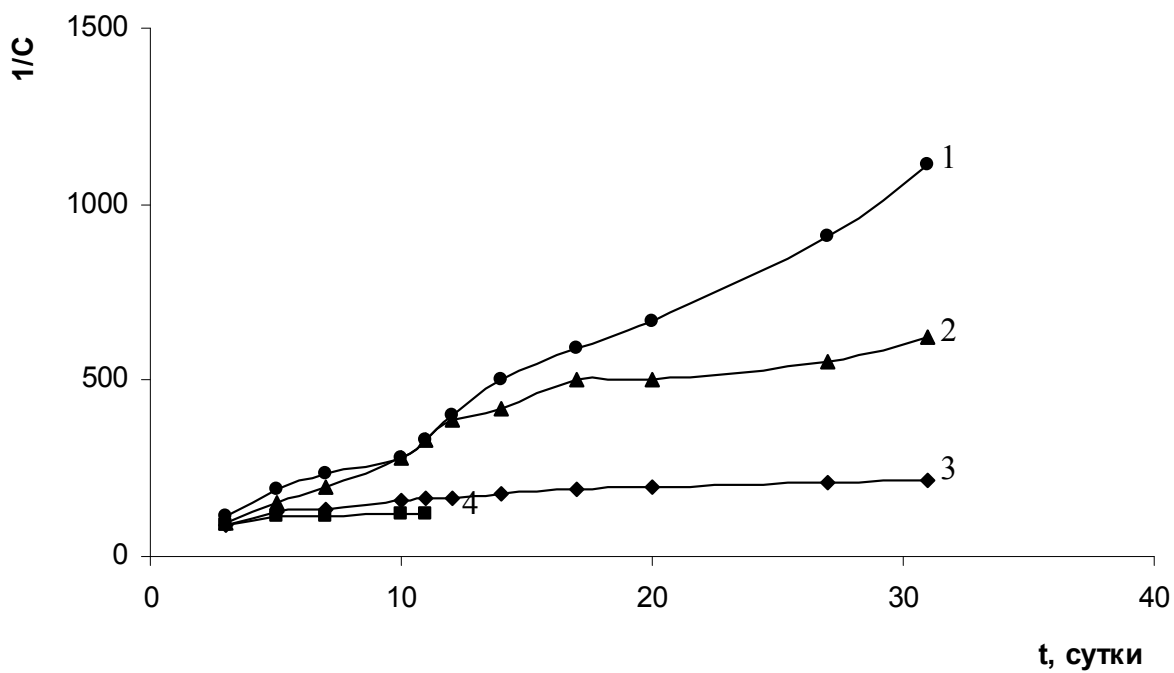
Для других соотношений зависимости $1/C - \tau$ линейны до наступления насыщения сорбента. На рис. 3а (прямая 2) представлена зависимость $1/C - \tau$ для соотношения «МС : шлак» = 1,0 (2 г шлака), которая линейна до момента времени 17 суток. Причем, чем больше отношение «МС : шлак», тем раньше во времени происходит смена порядка реакции со 2-го на 1-ый. Тангенс угла наклона графических зависимостей $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t$ позволяет определить константу скорости процесса сорбции $k_2 \approx 31 \text{ л/гсут.}$

При насыщении шлакового сорбента линейны зависимости $\lg C = \lg C_0 - k_1 t$ (рис. 3б).

Среднее значение константы скорости сорбции $k_1 = 0,0123 \text{ сут}^{-1}$.



а



б

Рис. 2. Графические зависимости изменения концентрации сорбата МС от времени для определения:
а – первого порядка реакции; б – второго порядка реакции при соотношениях «МС:шлак»:
1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,33; 4 – 2,0

Полученные значения констант скорости сорбции позволяют определить периоды полунасыщения, которые, соответственно равны для процессов 1-го порядка $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1} = \frac{0,693}{0,0123} = 56,3$ сут.;

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 k_2} = \frac{1}{0,02 \cdot 31} = 1,61 \text{ сут.}$$

Проведенные кинетические исследования позволяют описать процесс сорбции МС на шлаковом сорбенте с помощью уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра.

Количество сорбата, приходящегося на единицу масса сорбента, a рассчитывают согласно уравнению Фрейндлиха:

$$a = K C_p^{1/n},$$

где C_p – равновесная концентрация сорбата; K и $1/n$ – константы.

Линейная изотерма Фрейндлиха $\lg a = 1/n \lg C_p + \lg K$ позволяет графически определить константы уравнения.

Согласно экспериментальным данным (рис. 4) адсорбционный показатель $1/n$ равен 0,58. Он характеризует степень приближения изотермы к прямой.

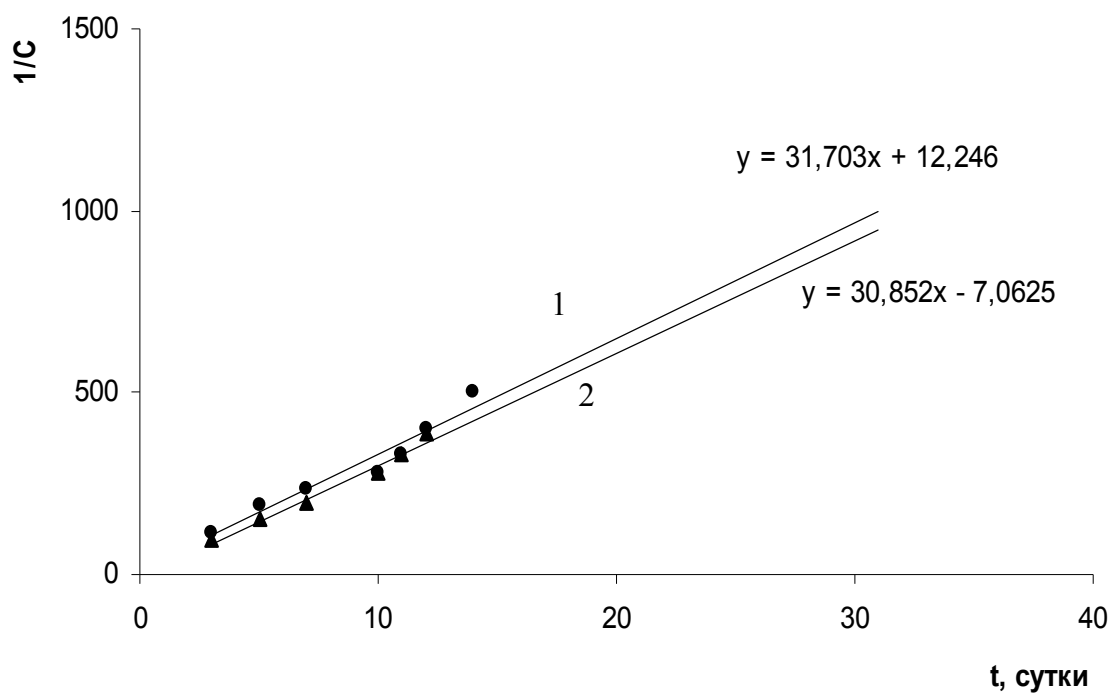
Величина $\lg K$ равна 0,57. Константа $K = 3,72$ моль/л представляет собой величину адсорбции при равновесной концентрации сорбата, равной 1 моль/л.

Таким образом, в интервале средних концентраций МС его сорбция шлаковым диоксидовым сорбентом описывается уравнением Фрейндлиха в следующем виде $a = 3,72 C_p^{0,57}$. Адсорбцию по всей концентрационной области МС можно описать с помощью уравнения Ленгмюра

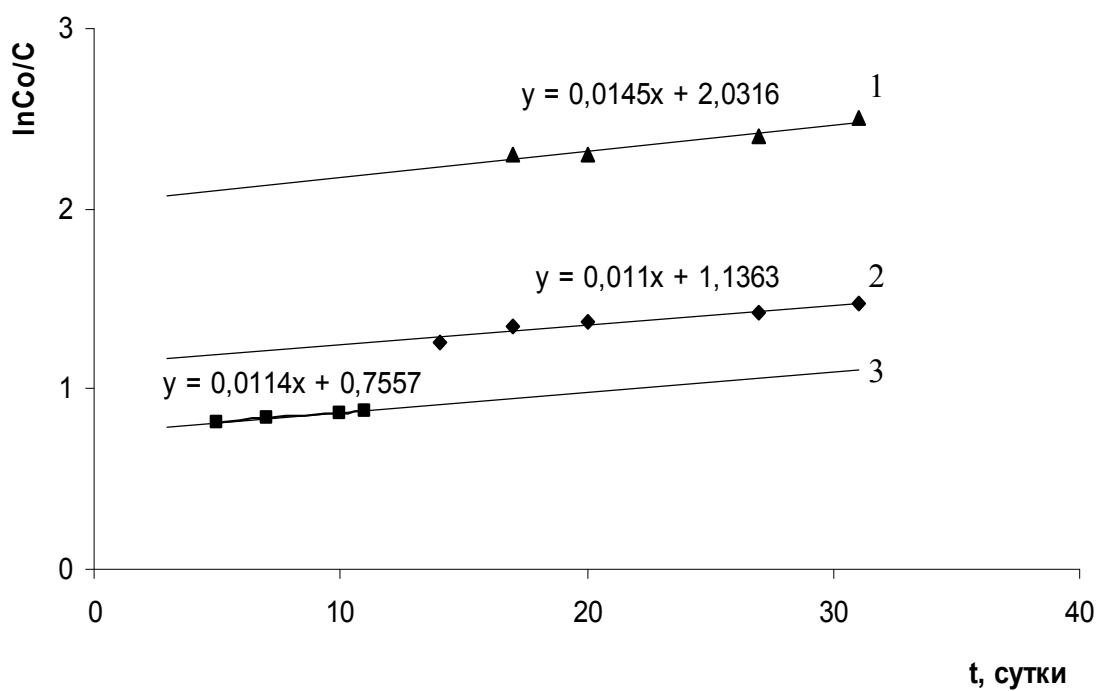
$$A = A_{\text{пред.}} \frac{KC}{KC + 1}$$

или в линейном виде (рис. 5)

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\text{пред.}}} + \frac{1}{A_{\text{пред.}} KC}.$$



а



б

Рис. 3. Графические зависимости изменения концентрации сорбата МС от времени для определения:

а – второго порядка реакции в начальный интервал сорбции; б – первого порядка реакции в период насыщения сорбента при соотношениях «МС : шлак»:

1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,33

График в координатах $\frac{1}{A} - \frac{1}{C}$ представляет собой прямую.

Отрезок оси ординат a равен величине, обратной $A_{\text{пред.}}$ или $A_{\text{пред.}} = \frac{1}{a} = \frac{1}{261,83} = 3,82 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г.

Вторая константа K уравнения Ленгмюра численно равна величине, обратной той равновесной концентрации, при которой молекулами адсорбата занята половина адсорбционных центров поверхности адсорбента.

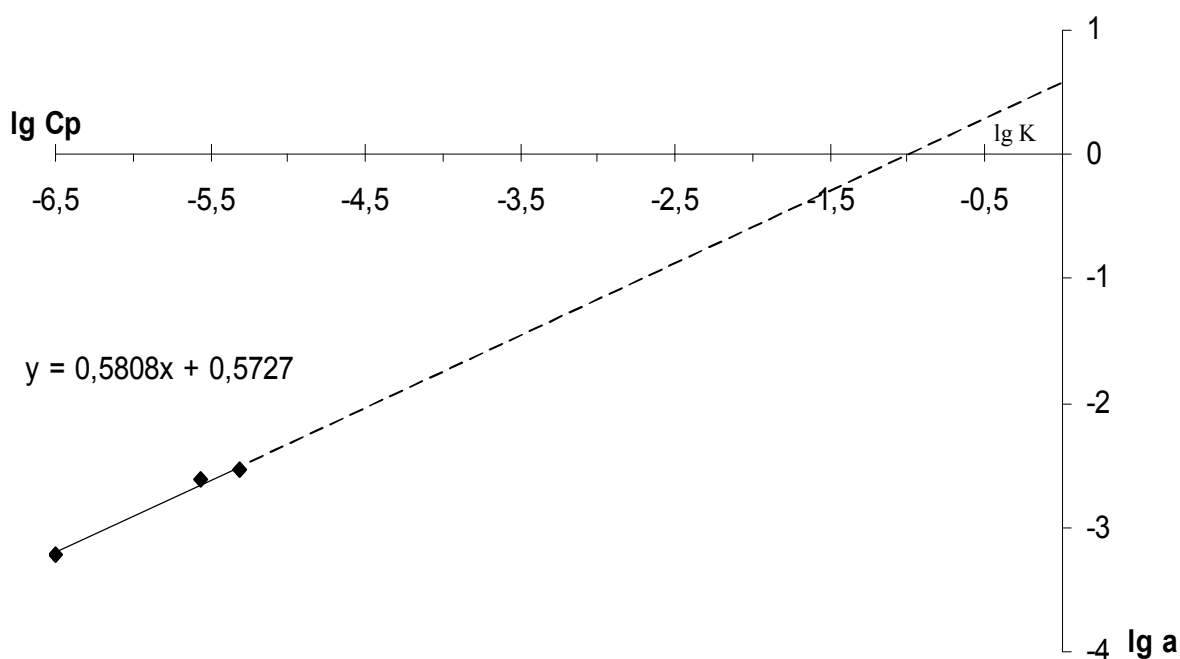


Рис. 4. Изотерма адсорбции в логарифмических координатах:
 $[C_p]$ = моль/л; $[a]$ = моль/г

Графически определенное значение $K = 6,54 \cdot 10^5$ л/моль. Тогда, уравнение Ленгмюра для адсорбции МС на шлаковом сорбенте можно записать в виде:

$$A = 3,82 \cdot 10^{-3} \frac{6,54 \cdot 10^5 C}{6,54 \cdot 10^5 C + 1}, \text{ ммоль/г.}$$

Согласно величине константы K можно рассчитать изобарно-изотермический потенциал процесса сорбции МС диопсидом:

$$\lg K = -\frac{\Delta G}{2,3R298},$$

отсюда $\Delta G = -2,3R298 \lg K = -3,31 \cdot 10^4$ Дж/моль.

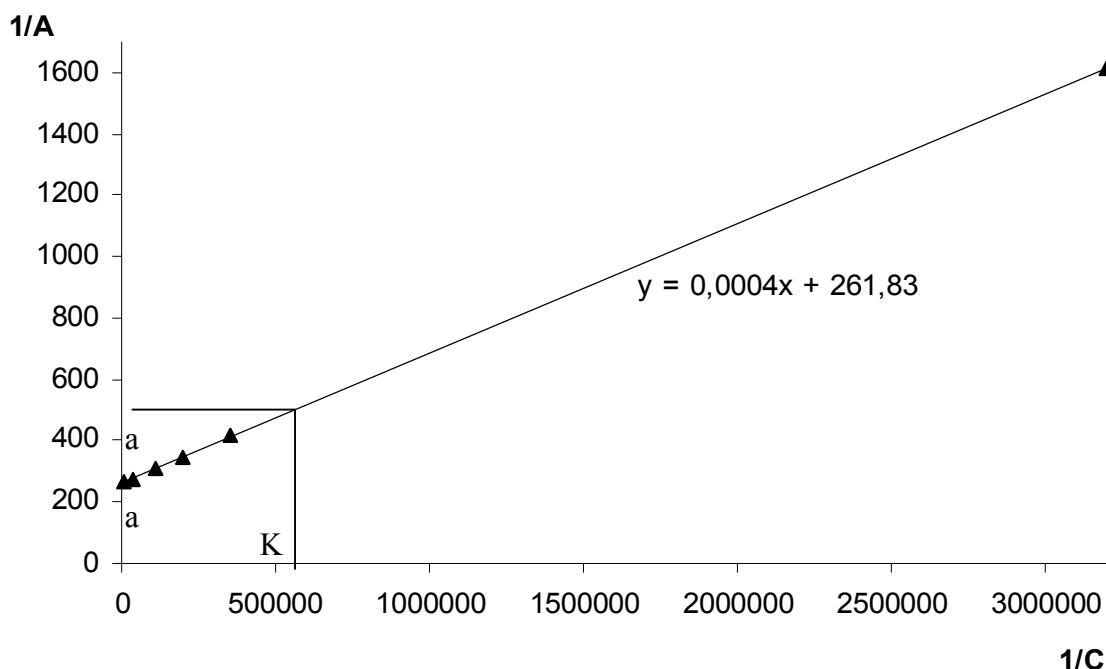


Рис. 5. Графическое определение констант уравнения адсорбции Ленгмюра:

$[A] = \text{ммоль/г}$; $[C] = \text{моль/л}$

Величина COE и эффективность сорбции МС зависит как от соотношения «МС : шлак», так и от времени сорбции (рис. 6, 7). С увеличением массы шлака эффективность сорбции увеличивается, однако, характер увеличения неодинаковый для разных интервалов сорбции (рис. 6). Для начального периода необходимо 5000-превышение массы шлака над количеством МС для достижения достаточной эффективности сорбции. За 5 суток аналогичная эффективность достигается при 1250-кратном превышении массы шлака. Кривые изменения эффективности сорбции от соотношения «МС : шлак», начиная с интервалов сорбции 10 суток, характеризуются нарастанием эффективности, начиная с 1000-кратного избытка сорбента.

При соотношении «МС : шлак» = 2мг/г (рис. 7, кривые 4, 4') спустя 11 суток начинается десорбция, поэтому данное соотношение нельзя рекомендовать для длительной сорбции.

В этом случае зарегистрирована наиболее высокая COE (1,17 мг/г на 11

сутки) при самой низкой эффективности очистки 58,5 %. Наиболее целесообразно использование соотношения «МС : шлак» = 1 мг/г (рис. 7, кривые 2, 2'), при котором в течение первых 12 суток СОЕ и эффективность очистки нарастают с наибольшей скоростью.

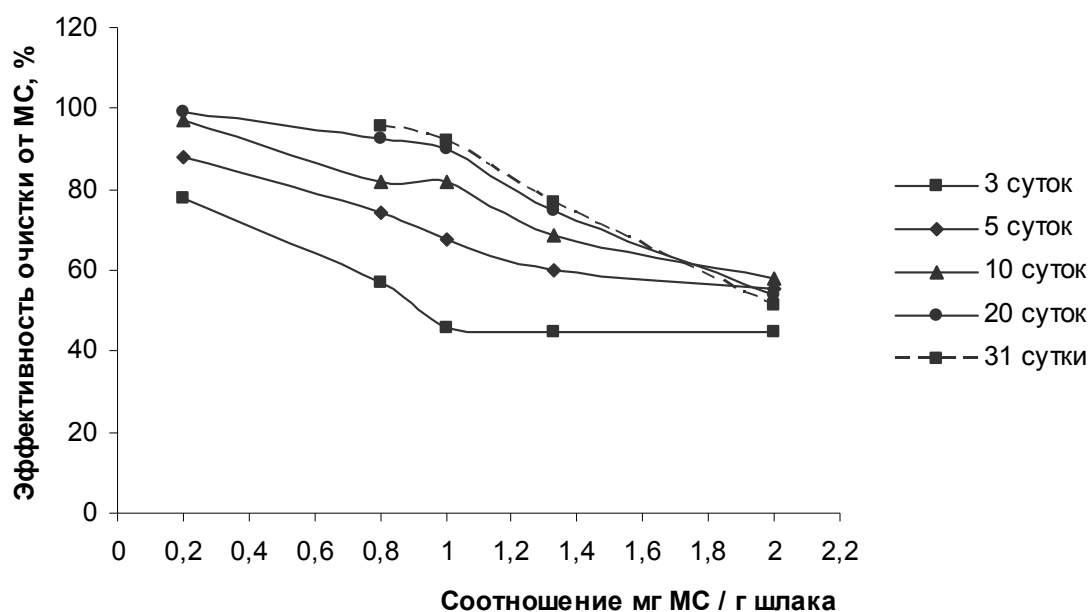


Рис. 6. Зависимость эффективности сорбции МС шлаковым сорбентом от соотношения «МС : шлак» в различные интервалы сорбции

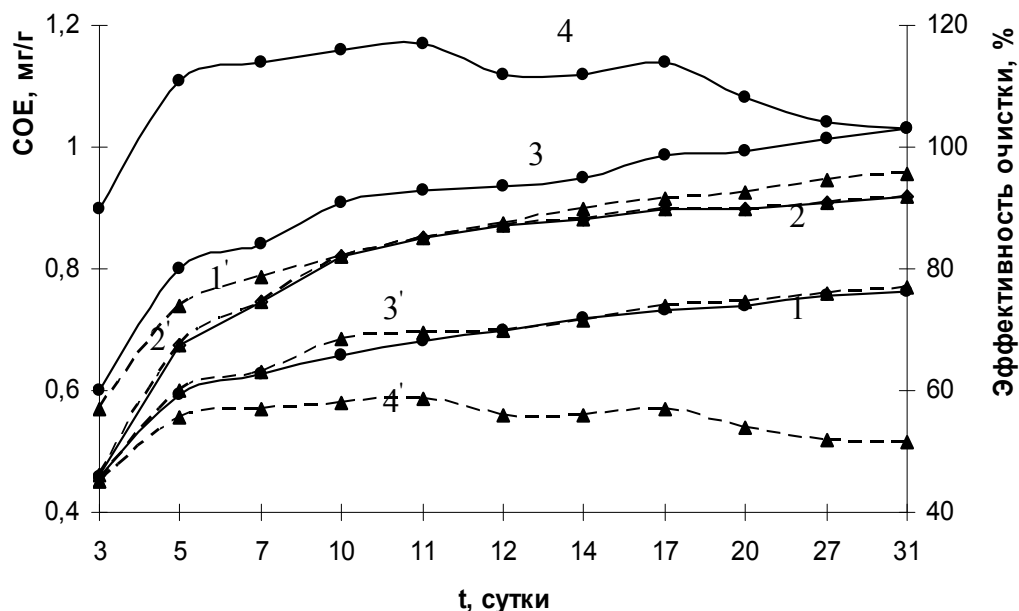


Рис. 7. Временные зависимости СОЕ (1-4) и эффективности очистки вод от МС (1'-4') при соотношениях «МС : шлак», мг/г:
1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,33; 4 – 2,0

Достаточно высокая СОЕ (0,92 мг/г) регистрируется при высокой эффективности очистки 92 %. В течение 30 суток не отмечено явления десорбции.

Исходя из экспериментальных данных, можно сделать следующие выводы:

- сорбция красителя метиленового синего на шлаковом сорбенте на основе диопсида имеет физическую природу, является мономолекулярной и протекает с участием сорбционных центров с одинаковой активностью;
- порядок процесса сорбции МС диопсидовым шлаком меняется во времени и в зависимости от соотношения «МС (сорбат) : шлаковый сорбент»;
- возможно количественное описание сорбции МС шлаковым сорбентом с помощью уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра;
- высокие значения статической обменной емкости и эффективности сорбции МС и наибольшая скорость их увеличения во времени отмечена при соотношении «МС : шлак» = 1 мг/г.

Список литературы: 1. Касиков А.Г. Очистка промышленных сточных вод с использованием отходов производства / А.Г. Касиков // Экология промышленного производства. – 2006. – № 4. – С. 28 – 36. 2. Свергузова С.В. Использование шлаков после очистки сточных вод / С.В. Свергузова, Т.А. Василенко // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов: XIII междунар. научно-практ. конф., 2005 г.: сб. научн. статей. – Х.: Райдер, 2005. – С. 54. 3. Лупандина Н.С. Загрязнение водных объектов соединениями тяжелых металлов и возможные пути очистки стоков / Н.С. Лупандина, С.В. Лупандина // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: XVII междунар. научно-практ. конф., 2009 г.: сб. научн. статей. – Х.: Райдер, 2009. – Т. 2. – С. 204 – 206. 4. Введенская Ю.С. Использование керамзитовой пыли для очистки сточных вод / Ю.С. Введенская, О.Н. Цыбуляк, Л.М. Смоленская // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: XVII междунар. научно-практ. конф., 2009 г.: сб. научн. статей. – Х.: Райдер, 2009. – Т. 2. – С. 331 – 332. 5. Бутенко Э.О. Сорбционное удаление фенолов из сточных вод слоистыми двойными силикатами / Э.О. Бутенко, R. Guegan, A.E. Капустин // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: XVII междунар. научно-практ. конф., 2009 г.: сб. научн. статей. – Х.: Райдер, 2009. – Т. 2. – С. 341 – 345. 6. Хоботова Э.Б. Исследование сорбционных свойств шлаков ферро-никелевого производства / [Э.Б. Хоботова, И.В. Грайворонская, В.В. Даценко, В.Н. Баумер] // Экология и промышленность. – 2009. – № 4. – С. 68 – 72. 7. Грайворонская И. Изучение возможности применения ферросплавных шлаков в качестве сорбентов / И. Грайворонская // Планета – наш дом: Международная молодежная научная конференция, 2010 г.: сборник статей. – С. 35 – 38. 8. Хоботова Э.Б. Изучение условий активации шлакового сорбента / [Э.Б. Хоботова, И.В. Грайворонская, В.В. Даценко, В.Н. Баумер] // Вісник Донецького національного університету. – 2009. – Вип. 2. – С. 400 – 406.

Поступила в редколлегию 30.06.10

О.М. ДУБОВЕЦЬ, канд. техн. наук, доц, УПА, м. Харків,

Б.Г. ЛЯХ, доц., УПА, м. Харків,

В.І. ТОШИНСЬКИЙ, докт. тех. наук, проф. НТУ "ХПІ"

М.О. ПОДУСТОВ, докт. тех. наук, проф. НТУ "ХПІ"

І.І. ЛИТВИНЕНКО, канд. тех. наук, проф. НТУ "ХПІ"

І.Г. ЛИСАЧЕНКО, канд. тех. наук, ст. научн. сотруд. НТУ "ХПІ"

С.Р. ЄНОКЯН, студент НТУ "ХПІ"

РЕГУЛЯТОР РІВНЯ – ДОЗАТОР

У статті приведені результати розробки регулювальника рівня - дозатора, який може одночасно регулювати рівень в технологічному об'єкті і здійснювати дозування заданої програми.

В статье приведены результаты разработки регулятора уровня – дозатора, который может одновременно регулировать уровень в технологическом объекте и осуществлять дозирование соответственно заданной программы.

The results of the designing the level comptroller – batcher, which can simultaneously adjust the level of technological objects and perform accordingly prescribed dosing program were describes in the article.

Постановка проблеми. Розроблений регулятор відноситься до пристроїв для регулювання рівня і об'ємного дозування рідких середовищ і може знайти широке застосування в різних галузях промисловості, де необхідно здійснювати об'ємне дозування рідких середовищ з постійною і зміною щільністю.

Відомий поплавцевий регулятор рівня – дозатор (пульпи) в машині фло-тації, що містить поплавець, встановлений на довгому плечі коромисла, коротке плече якого сполучене з пневматичним реле, виконавчим механізмом, що управляє, змінює витрату пульпи у флото-машину. Недоліками даного регулятора є залежність точності регулювання рівня від щільності пульпи, неможливість його використання для дозування рідких середовищ.

Найбільш близьким пропонованому регулятору рівня – дозатору по фізичній суті і конструктивному рішення є регулятор рівня, що містить П-подібне рівноплічне коромисло, встановлене на осі, на протилежних кінцях якого встановлені поплавці, що мають різну висоту і різні діаметри, датчик кута повороту, підсилювач, електричний привід і регулюючий орган, що

подає рідке середовище в об'єкт, в якому встановлені поплавці. Недоліками даного регулятора (прототипу) є неможливість його використання для дозування рідких середовищ, утримання рівня середовища в ємкості на декількох заданих межах і, особливо, в тих випадках, коли необхідно послідовно направляти в технологічні об'єкти рівні об'єми рідкого середовища.

Завданням даній корисній моделі є розробка регулятора рівня - дозатора, що забезпечує можливість заповнення об'єкту (або мірній ємкості) рідким середовищем до рівня (у тому числі і максимального), при якому в об'єкті знаходитиметься задана кількість доз середовища і подальшого дозування вказаного середовища рівними і нерівними дозами в технологічні апарати (або тару) в необхідні проміжки часу.

Вказане завдання досягається новим технічних рішенням, за рахунок того, що у відомого регулятора рівня, що містить чутливий елемент, датчик кута повороту, блок посилення, електропривод і регулюючий орган, чутливий елемент виконаний у вигляді ареометричних вагів з поплавцями рівних об'ємів і різних діаметрів, закріплених на протилежних плечах П-образного коромисла, встановленого на осі, а датчик кута повороту сполучений з мікропроцесором підсилювачем системи регулювання подачі середовища в об'єкт, що дозволяє регулювати тільки один рівень рідкого середовища в об'єкті (або мірній ємкості), виключає можливість здійснювати багатократне дозування рідкого середовища без повного перезавантаження (мірній ємкості), в якому встановлений чутливий елемент регулятора, а згідно корисної моделі коромисло ареометричних вагів чутливого елементу пропонованого регулятора рівня – дозатора виконане у вигляді лінійного рівноплечного важеля із закріпленими на його кінцях втулками, усередині яких встановлені з можливістю переміщення і закріплення вертикальні штоки однакової довжини і рівних діаметрів із закріпленими на них конструктивно ідентичними буйками, виготовленими у вигляді двох конусів із загальною підставою, розміщені на протилежних штоках буйки, зміщені щодо один одного по вертикалі на висоту буйка, при цьому на одному з штоків верхній буйок встановлений на відмітці максимального рівня контролюваного середовища в об'єкті, датчик кута повороту чутливого елементу сполучений з мікропроцесорним блоком, що виконує функції завдання числа циклів дозування, визначення фази сигналу датчика кута повороту, рахунку циклів, формування вимірювального сигналу, пропорційного зміні рівня середовища в об'єкті у межах кожного циклу і формування сигналів, що управляють, на відкриття

або на закриття регулюючих органів, встановлених на живлячому і розвантажувальному трубопроводах.

Результати розробок. Регулятор рівня – дозатор (рисунок) містить чутливий елемент, що складається з рівноплічного лінійного коромисла 1, встановленого на осі 2, втулок 3 і 4, встановлених на кінцях плечей коромисла, штоків 5,6, встановлених усередині втулок з можливістю переміщення і закріплення гвинтами 7, 8, буйків 9 – 12, з яких 9 і 10 встановлені на штоку, закріпленому у втулці 3, 11 і 12 – на штоку, закріпленому у втулці 4, фазочутливий датчик кута повороту 13, мікропроцесорний блок 14, вимірювальний прилад 15, блок посилення 16, регулюючий орган 17, встановлений на живлячому трубопроводі 18, через який в ємність (мірник) 19 подається контрольоване середовище, і регулюючий орган 20, встановлений на витратному трубопроводі 21, через який середовище розвантажується (дозується) з ємності 19.

При цьому буйки на протилежних штоках встановлені так, що зміщені щодо один одного на висоту буйка, мікропроцесорний блок здійснює (вибраний з функціями) визначення фази сигналу датчика кута повороту, рахунок циклів, відповідних рівноважним положенням (станам) чутливого елемента, формування вимірювального сигналу, що сприймається вимірювальним приладом – індикатором, за шкалою якого оцінюється рівень контрольованого середовища в об'єкті усередині кожного циклу, і формування сигналів, що управляють, на відкриття – закриття регулюючих органів, встановлених на живлячому і витратному трубопроводах. Штоки ідентичні (мають рівну довжину і діаметр) і встановлені в ємності так, що занурені в неї на однакову глибину.

Закріплення штоків 5, 6 у втулках 3, 4 з можливістю їх переміщення і закріплення усередині втулок дозволяє при необхідності від'єднувати штоки з буйками від коромисла, наприклад, для очищення буйків, встановити на штоках більшу або меншу кількість буйків або замінити буйки на великих або менших за об'ємом або висоті.

Регулятор рівня – дозатор працює таким чином. Відповідно до програми мікропроцесорного блоку 14 при закритому регулюючому органі 20, встановленому на витратному трубопроводі 21, відкривається регулюючий орган 17 на живлячому трубопроводі 18, унаслідок чого в ємність 19 поступає безперервно контрольоване рідке середовище (далі середовище). При збільшенні рівня середовища впливає одночасно на буйок 12 і нижній кінець штока 5, в

результаті коромисло повертається проти годинникової стрілки, в датчику кута повороту 13, виникає сигнал, фаза якого визначає рахунок циклам (положень рівноваги) чутливого елементу, що досягається при горизонтальному положенні важеля 1. Кількість необхідних циклів встановлюється на шкалі задатчика (задаючого пристрою), що знаходиться в мікропроцесорному блоці. Якщо, наприклад, заданий один цикл, то при зануренні штоків 5 і 6 з буйками 10 і 12 на глибину $H_1 = 2H_6$ досягається рівновага чутливого елементу, вихідний сигнал датчика 13 стає рівним 0, мікропроцесорний блок формує сигнал на закриття регулюючого органу 17, встановленого на живлячому трубопроводі 18, що реалізує блок посилення 16.

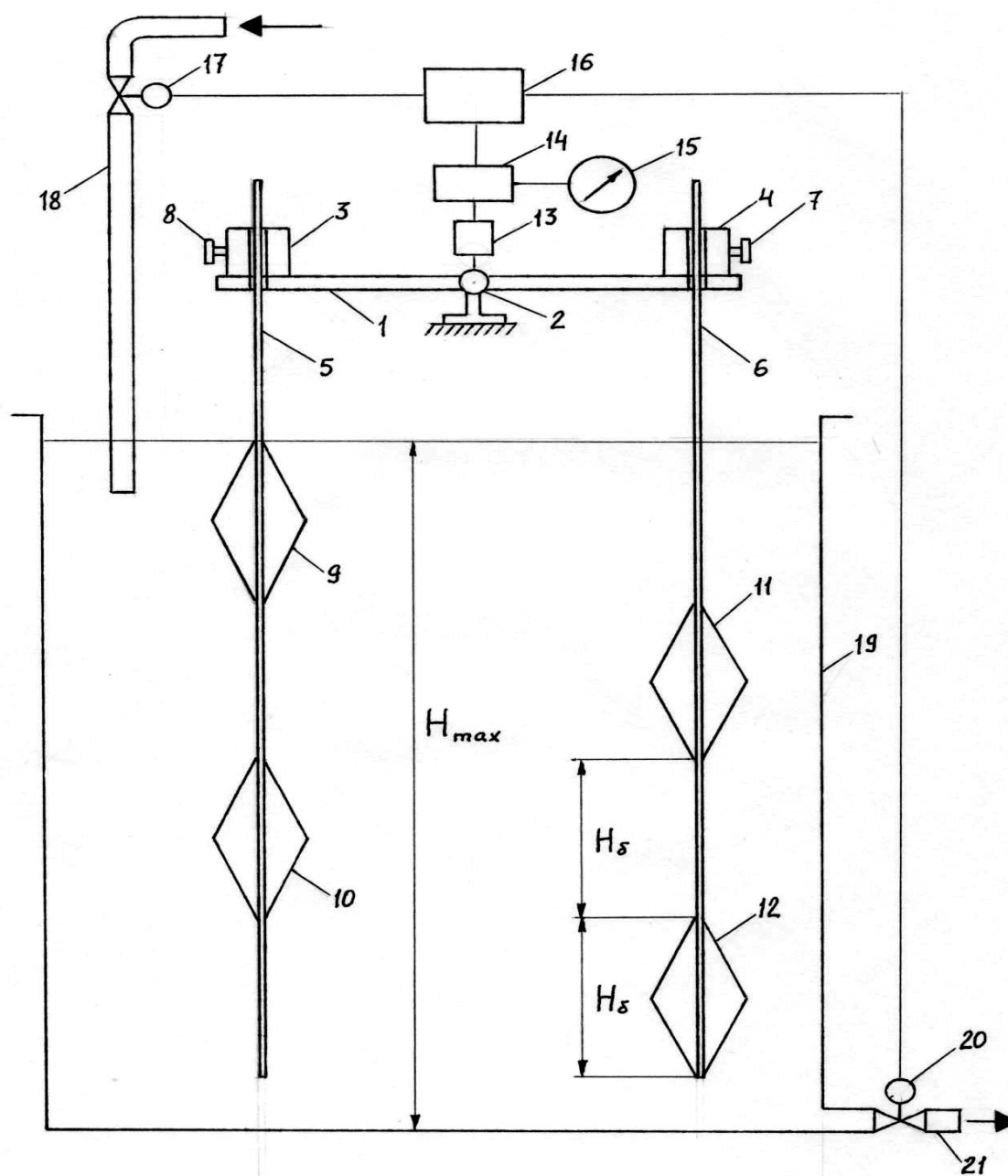


Рисунок – Регулятор рівня – дозатор

Далі можливі два варіанти.

Перший варіант, коли на задатчику встановлюється більше число циклів (наприклад, 2). У вказаному випадку реалізується попередня програма, що забезпечує відкриття регулюючого органу 17, на живлячому трубопроводі 18, подачу середовища в ємність 19, відстежування приріст її рівня в ємності за шкалою приладу 15, досягнення нового рівноважного стану чутливого елементу (горизонтального положення коромисла 1) і відключення подачі середовища в ємність при досягненні середовищем рівня $H_{\max} = 4H_6$.

Другий варіант, коли на задатчику встановлюється число циклів, рівне нулю. В цьому випадку мікропроцесорний блок формує команду на відкриття регулюючого органу 20 на витратному трубопроводі 21. Зменшення рівня середовища в ємності відстежується за шкалою приладу 15. У момент одночасного досягнення середовищем нижнього кінця штока 5 і буйка 12 досягається рівноважний стан чутливого елементу, реалізується команда на закриття регулюючого органу 20 (припинення витрати середовища з ємності через витратний трубопровід 21).

З приведеного опису виходить, що пропонований регулятор-дозатор може одночасно регулювати рівень рідкого середовища в технологічному об'єкті і здійснювати дозування середовища відповідно до заданої програми.

Число буйків на штоках і їх геометричні параметри вибираються, виходячи з необхідного числа циклів рівноваги – числа доз, які необхідно після заповнення об'єкту (або мірній ємності) направити потім в технологічні апарати або розподілити в готову тару.

Таким чином, розроблений регулятор рівня – дозатор дозволяє:

- задати необхідне число доз рідини за допомогою установки необхідного числа буйків на штоку;
- задати об'єми кожної дози за допомогою вибору висоти буйків;
- завантажити в ємність будь-яке число доз (як дозатор);
- здійснювати дозування рівних доз рідкого середовища в об'єкти;
- здійснювати дозування двох, трьох і кратніших доз в об'єкти.

При цьому вказані операції не порушують незалежності об'ємного дозування від щільності контролюваного рідкого середовища.

Список літератури: 1. Зубков Г.А. Автоматизация процессов обогащения цветных металлов / [Г.А. Зубков, В.Л. Забелин, Г.В. Корндясев и др.]; под ред. Г.А. Зубкова. – М.: «Недра», 1967. – 484 с. 2. А.С. СССР № 216972 Кл.42е, 31/01 МПК G 01f. Оpub. 26.04.1968. Бюл. № 15.

Надійшла до редколегії 25.06.10

А.А. ПЕСТИНА, канд. техн. наук, доц. ХГУПТ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМЫ «АЛЬГИНАТ НАТРИЯ – CaCO_3 – D-ГЛЮКОНО- δ -ЛАКТОН» В ТЕХНОЛОГИИ РЕСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В статті розглянуто закономірності гелеутворення в системі «альгінат натрію – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон», на основі чого розроблено технологію реструктурованого продукту з дині. Доведено можливість використання цієї системи при розробці технологій реструктурованих продуктів з інших видів рослинної сировини, близьких за фізико-хімічними властивостями до дині.

В статье рассмотрены закономерности гелеобразования в системе "альгинат натрия – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон", на основе чего разработана технология реструктурированного продукта из дыни. Доказана возможность использования этой системы при разработке технологий реструктурированных продуктов из других видов растительного сырья, близких по физико-химическим свойствам к дыне.

In the article conformities to law of gelation in the system «sodium alginate – CaCO_3 – D-glucono- δ -lactone» are considered, on the basis of it technology of the restructured product from a melon is developed. Possibility of the use of this system at development of technologies of the restructured products from other types of digister, near on physical and chemical properties to the melon is rotined.

Постановка проблемы в общем виде. Производство реструктурированных пищевых продуктов из мяса, рыбы, морепродуктов, зерновых, а также овощей, плодов и ягод является распространенной практикой в пищевой промышленности США и стран Западной Европы.

Известны различные способы производства таких продуктов [1, 2]. Все они предусматривают формование измельченного сырья с добавлением различных гелеобразующих веществ, в том числе, путем экструзии или другим механическим методом, а также могут включать термическую обработку, такую как нагревание или охлаждение. Многие из этих способов основаны на использовании гелеобразующих систем, включающих альгинат натрия и бивалентный катион, такой как ион кальция. Основные преимущества реструктурированных продуктов с использованием альгинатов заключаются в том, что им можно придавать необходимую форму и текстуру, они устойчивы при нагревании и охлаждении, имеют высокие вкусовые достоинства и характе-

ризуются лечебно-профилактическими свойствами. При этом состав и концентрации рецептурных компонентов выбирают в соответствии с особенностями конкретной пищевой системы и поставленной технологической целью. Особый интерес для настоящего исследования представляет опыт переработки продуктов на основе растительного сырья, в частности овощей, плодов и ягод.

Анализ последних исследований и публикаций. Путем аналитических исследований установлено, что это наименее разработанное направление в области реструктурированных продуктов. Связано это с тем, что химический состав сырья в данном случае может быть самым разнообразным, что значительно осложняет создание единой теории гелеобразования в таких системах. Все существующие в настоящее время разработки имеют в основном эмпирический характер [3]. В Украине разработки в этой области практически отсутствуют, что делает подобные исследования особенно актуальными.

Цель и задание статьи. Цель данной статьи – на примере разработанного нами реструктурированного продукта из дыни показать возможность использования гелеобразующей системы «альгинат натрия – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон» в технологии реструктурированных продуктов на основе растительного сырья.

Изложение основного материала исследования. Для получения реструктурированных продуктов на основе растительного сырья предлагается использовать химическую систему «альгинат натрия – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон». Преимущество этой системы заключается в том, что именно в трехкомпонентной системе возможно протекание гелеобразования альгината натрия при контролируемых условиях растворения карбоната кальция без изменения кислотности среды, что важно для продуктов с нейтральными или близкими к нейтральным значениями pH, к которым относится и дыня.

Важность обеспечения нейтральных значений pH определяется условиями растворимости альгината натрия, максимум растворимости которого приходится на область $5,5 < \text{pH} < 7,0$, в то время как CaCO_3 ($K_s^0 = 3,8 \cdot 10^{-9}$) характеризуется максимальной растворимостью при $\text{pH} < 5,5$.

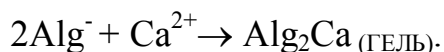
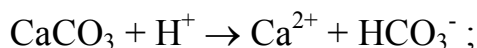
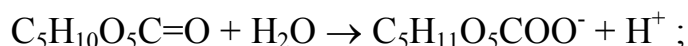
Для совмещения условий растворимости альгината натрия и CaCO_3 и обеспечения перехода кальция в ионную форму обосновано ведение в систему инициатора гелеобразования D-глюконо- δ -лактона, что обеспечивает растворимость CaCO_3 , не уменьшая растворимости альгината натрия.

Обоснован порядок введения компонентов в систему, который заключа-

ется в диспергировании CaCO_3 в растворе альгината натрия, после чего в систему вводится D-глюконо- δ -лактон ($\text{pK}_a = 3,70$). Именно при таких условиях создается возможность появления в системе ионов Ca^{2+} и стабилизации значений pH до $6,8 \pm 0,1$, которое соответствует pH пюре дыни, что достигается на принципах буферного действия компонентов системы.

Установлено, что увеличение концентрации D-глюконо- δ -лактона с $0,4 \cdot 10^{-1}$ до $2,4 \cdot 10^{-1}$ моль/л в пересчете на зафиксированную массу CaCO_3 ($m = 1,0$ г) при температуре 20°C обеспечивает переход в раствор $78 \pm 2\%$ карбоната кальция при постоянном значении $\text{pH} = 6,8 \pm 0,1$. Установлено, что выполнение условия превышения концентрации ионов Ca^{2+} над концентрацией D-глюконо- δ -лактона по стехиометрическому соотношению H^+ и Ca^{2+} обеспечивает условия растворимости альгината натрия, стабильность нейтральных значений pH технологической системы и ее структурирование. Введение избытка D-глюконо- δ -лактона в раствор альгината натрия приводит к накоплению ионов H^+ и изменению значений pH до $4,5 \dots 5,5$, что существенно ухудшает условия растворимости альгината натрия и, несмотря на наличие в системе ионов Ca^{2+} , ухудшает гелеобразование, снижая значение модуля мгновенной упругости для $1,5\%$ раствора альгината натрия с $(15,43 \pm 0,02) \cdot 10^4$ Па ($\text{pH} = 7,0$) до $(2,34 \pm 0,02) \cdot 10^4$ Па ($\text{pH} = 5,5$).

Теоретически обоснована и экспериментально определена область рациональных значений $\text{pH} = 5,5 \dots 7,0$, обеспечивающая контролируемое протекание системы реакций, которые обеспечивают гелеобразование системы:



Исходя из условий стехиометрии реакций, протекающих в системе, обоснованы рациональные концентрации компонентов: AlgNa – $1,5\%$; CaCO_3 – $0,04$ моль/л; D-глюконо- δ -лактон – $0,08$ моль/л и их рациональные соотношения: массовое соотношение AlgNa : $\text{CaCO}_3 = 4 : 1$ (г/г); молярное соотношение CaCO_3 : D-глюконо- δ -лактон = $1 : 2$ (моль/моль); массовое соотношение AlgNa : CaCO_3 : D-глюконо- δ -лактон = $1,5 : 0,4 : 1,4$ (г/г/г), которые закреплены как параметры модельных систем для получения реструктурированных продуктов из дыни.

Установлены факторы, которые влияют на гелеобразование и структурно-механические свойства образующихся гелей. Изучена кинетика гелеобразования, на основании чего обоснован порядок введения реагентов в реакционную смесь. Установлено, что D-глюконо- δ -лактон необходимо вводить в последнюю очередь, чтобы обеспечить медленное протекание реакции и однородную структуру геля.

Показано, что снижение pH системы с 7,0 до 5,5 увеличивает скорость гелеобразования в 2,4 раза, однако существенно уменьшает упругость гелей, что диктует необходимость контроля значений pH. При $\text{pH} = 6,8 \pm 0,1$ гелеобразование завершается через $(6...8) \cdot 60^2$ с, результатом чего является формирование геля с рациональными значениями $G_{\text{упр.}}^0 = 15,41 \cdot 10^4$ Па и $G_{\text{эл.}} = 8,95 \cdot 10^4$ Па, соответствующими натуральной дыне.

С применением методов математического моделирования обоснован рецептурный состав и определены рациональные параметры процесса производства реструктурированного продукта из дыни.

Анализ полученных результатов позволил обобщить закономерности гелеобразования и показал, что при дальнейшей доработке возможно использование предлагаемого метода структурирования для получения реструктурированных продуктов на основе других видов растительного сырья, обладающего сходными с дыней физико-химическими свойствами, такими как pH, содержание свободной влаги, пектиновых и минеральных веществ.

Выводы.

В результате проведенных исследований установлены закономерности гелеобразования в системе «альгинат натрия – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон» и возможности ее использования при получении реструктурированных продуктов на основе растительного сырья. Внедрение этого метода позволит рационально использовать отечественное сезонное сырье, расширить ассортимент кулинарной продукции высокого качества и тем самым улучшить структуру питания населения Украины.

Список литературы: 1. *Бреславец Т. В.* Технология структурированных аналогов филе рыбного и кулинарной продукции на их основе: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.16 / Бреславец Татьяна Витальевна. – Х.: 2004. – 362 с. 2. *Пивоваров Е. П.* Технология гелеобразной десертной продукции с использованием систем крахмал – функциональный полисахарид: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.16 / Пивоваров Евгений Павлович. – Х: 2003. – 329 с. 3. *Нечаев А. П.* Пищевые добавки / А. П. Нечаев, А. А. Кочеткова, А.И. Зайцев. – М.: Колос, 2001. – 255 с.

А.О. МАЙЗЕЛІС, аспірант, НТУ «ХПІ»

Б.І. БАЙРАЧНИЙ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»

Л.В. ТРУБНІКОВА, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., НТУ «ХПІ»

РОЗЧИНЕННЯ МІДНИХ І НІКЕЛЕВИХ АНОДІВ У ПІРОФОСФАТНО-АМІАЧНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ

Представлені результати дослідження кінетичних закономірностей анодних процесів при розчиненні нікелю й міді зі змішаних пірофосфатно-аміачних розчинів. Встановлено, що необхідне для постачання іонів нікелю в електроліт розчинення нікелевого аноду відбувається в присутності іонів хлору. Однак їх концентрація має бути обмежена із-за прискорення розчинення мідного аноду у вигляді небажаних сполук Cu (I).

Представленные результаты исследования кинетических закономерностей анодных процессов при растворении никеля и меди из смешанных пирофосфатно-аммиачных растворов. Установлено, что необходимо для снабжения ионов никеля в электролит растворения никелевого анода происходят в присутствии ионов хлора. Однако их концентрация должна быть ограничена из-за ускорения растворения медного анода в виде нежелательных соединений Cu (I).

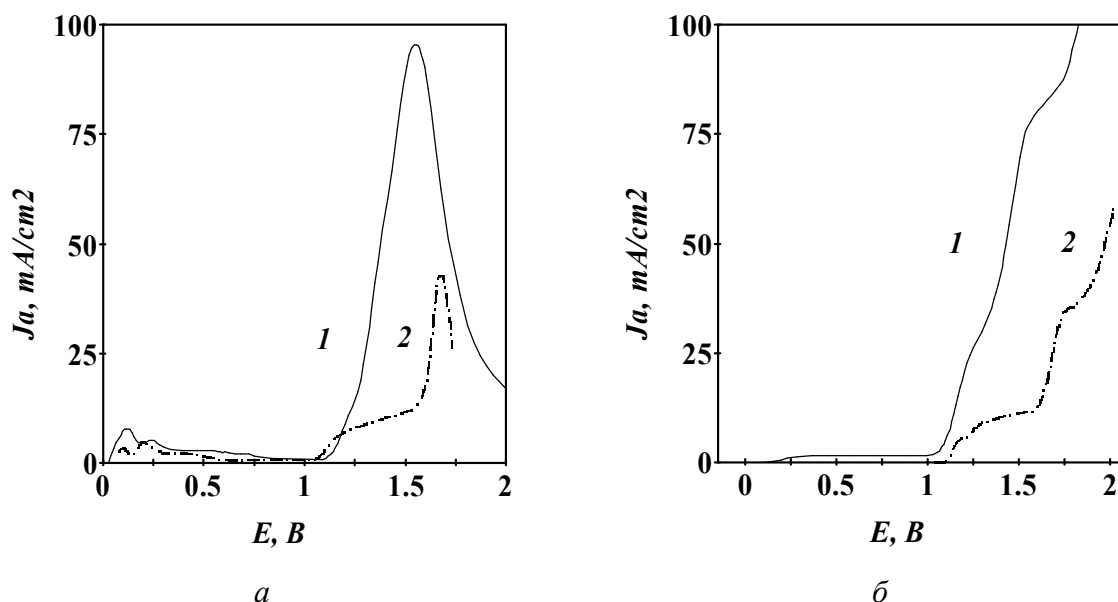
We study the kinetic laws of anodic processes taking place in dissolution of nickel and copper from the mixed pyrophosphate-ammonia solutions. It is established that the dissolution of the nickel anode, necessary for replenishing of nickel ions in electrolyte, takes place in the presence of chlorine ions. However their concentration should be restricted because of acceleration of the copper anode dissolution in the form of undesirable Cu (I).

Вступ. При електроосажденні покриттів міддю, нікелем та їх сплавами важливе значення має вибір і умови експлуатації розчинних анодів [1, 2]. У лужному середовищі мідь і нікель розчиняються з утворенням окисно-сольових плівок, що ускладнює функціонування електроліту. Тому при використанні відповідних електролітів необхідні дослідження анодних процесів.

Анодну поведінку міді і нікелю досліджували в пірофосфатно-аміачних розчинах, в яких утворюються якісні покриття сплавами мідь-нікель.

Методика досліджень. Кінетичні закономірності анодних процесів на міді і нікелі вивчали шляхом аналізу вольтамперограм. Виміри проводили в триелектродній ячейці за допомогою потенціостату ПІ-50.1. Площа поверхні робочих електродів з міді і нікелю становила 1 см². Як електрод порівняння використовувався насичений хлоридсрібний електрод. Потенціали наведено відносно хлоридсрібного електроду.

Результати досліджень. У досліджуваному пірофосфатно-аміачному електроліті для електроосадження сплаву мідь-нікель [3] ми спостерігаємо сольову пасивацію й мідного (рис. 1 *а*), і нікелевого анодів (рис. 1 *б*), що згодом підсилюється: вже при зменшенні швидкості розгортання потенціалу в 10 разів припустима густина струму знижується в 2 рази.



Швидкість розгортання потенціалу, мВ/с: 1 – 10; 2 – 1. рН 10.

Рис. 1. Вплив швидкості розгортання потенціалу на анодні поляризаційні залежності розчинення міді (*а*) і нікелю (*б*) в електроліті для осадження сплаву

Область потенціалів розчинення міді у вигляді Cu (II) в електроліті для осадження сплаву при підкисленні стає негативніше на 500 мВ.

Обі ділянки граничних густин струму пасивації зніжуються (рис. 2 *а*).

При тривалому електролізі вихід за струмом розчинення міді в пірофосфатно-аміачному електроліті при густині 10 mA/cm^2 становить 98,5 %, нікелю – 9,7 %. Тобто для поповнення вмісту іонів нікелю в електроліті необхідно прискорити розчинення нікелевих анодів.

Іони хлору, відомого депасиватора нікелевого аноду в кислому середовищі, зменшують перенапругу розчинення нікелевого аноду і в лужному середовищі. У присутності іонів хлору підкислення зміщує область потенціалів активного розчинення нікелю у бік менш позитивних значень.

Але припустима анодна густина струму зменшується, оскільки знижується струм піку. Струм пасивації також зменшується (рис. 2 *б*).

Введення ж іонів хлору в електроліт, що містить іони міді, активує первинний процес розчинення міді у вигляді іонів зі ступенем окиснення +1.

Накопичення Cu(I) в електроліті призводить до включення нерозчинних сполук в покриття.

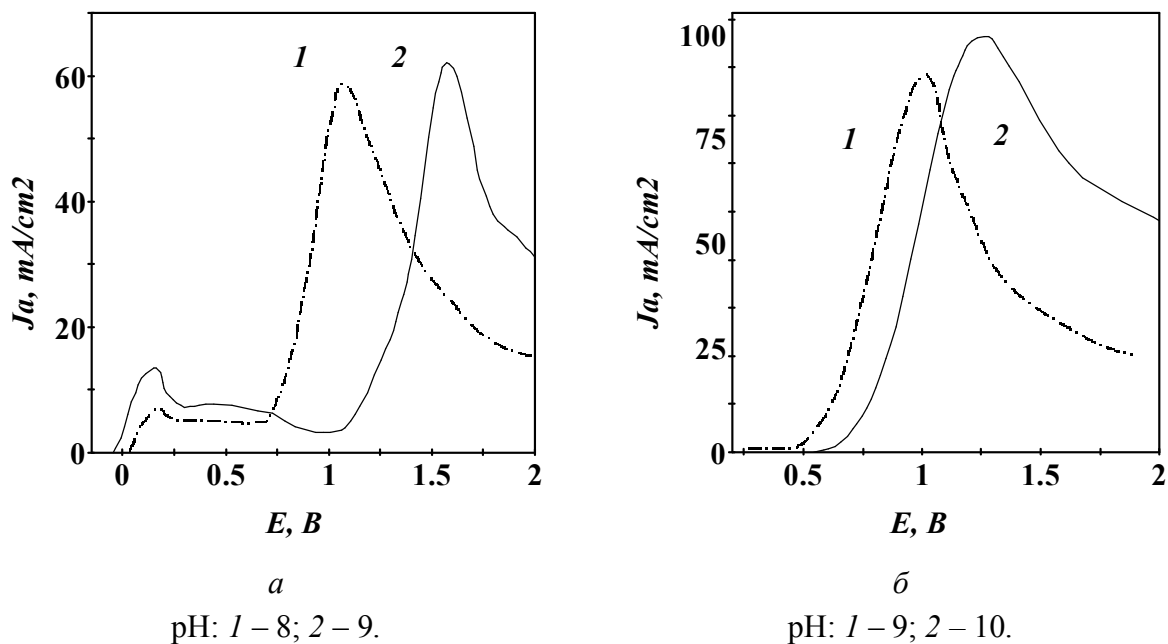


Рис. 2. Вплив значення рН електроліту на анодні поляризаційні залежності на міді (а) в електроліті для осадження сплаву і нікелі (б) в електроліті нікелювання

Припустима густина струму розчинення міді у вигляді іонів Cu(II) з додаванням в електроліт іонів хлору знижується (рис. 3), більшою мірою при підкисленні (порівняти *a* и *б*).

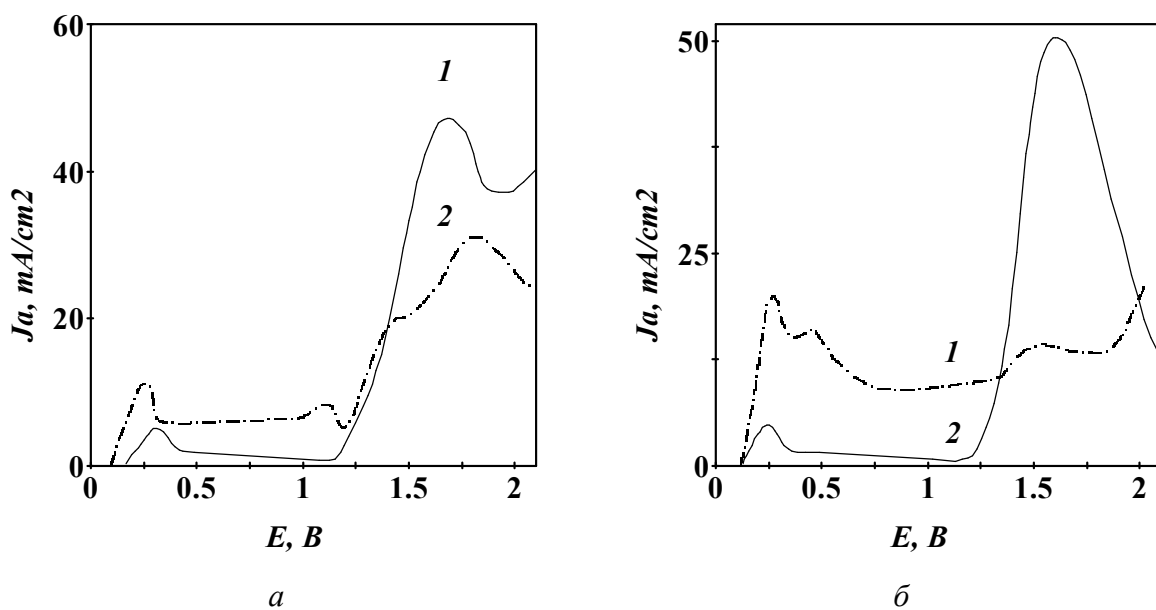
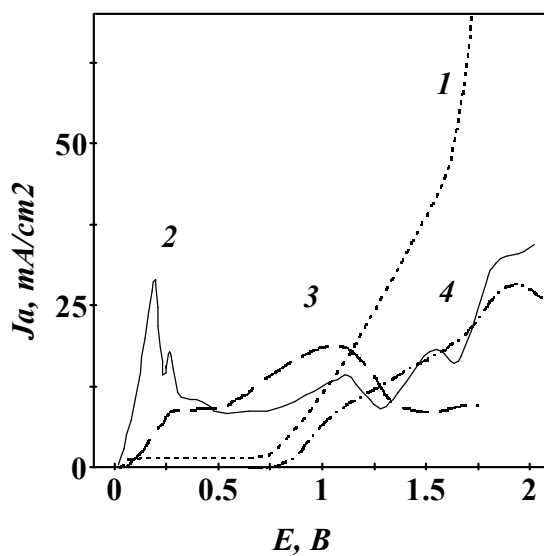


Рис. 3. Вплив Cl^- і значення рН електроліту на анодні поляризаційні залежності на міді в електроліті міднення.

Перемішування полегшує катодний процес виділення й міді, і сплаву при різних рН і співвідношеннях компонентів електроліту, практично не змінюючи форму поляризаційних залежностей.

При цьому розчинення міді полегшується при перемішуванні тільки в області струму первинної пасивації (кр. 2 і 3 рис. 4).

Розчинення ж нікелю при накладенні перемішування полегшується у всьому діапазоні потенціалів (кр. 1 и 4 рис. 4).



2, 4 – без перемішування; 1, 3 – з перемішуванням.

Рис. 4. Вплив перемішування на анодні поляризаційні залежності на нікелі (1, 4) і міді (2, 3) в електроліті для осадження сплаву.

Висновок.

Отримані дані оптимізації вибору параметрів електролізу при експлуатації комбінованих мідно-нікелевих анодів в пірофосфатно-аміачному електроліті для осадження сплаву мідь-нікель.

Встановлено, що необхідне для постачання іонів нікелю в електроліт розчинення нікелевого аноду відбувається в присутності іонів хлору. Однак їх концентрація має бути обмежена із-за прискорення розчинення мідного аноду у вигляді небажаних сполук Cu(I) .

Список літератури: 1. Якименко Г.Я. Гальванічні покриття. Аспекти вибору, функціональні властивості і технологія одержання: навч. посіб. для студ. ВНЗ / Г.Я. Якименко, В.М. Артеменко; за ред. Б.І. Байрачного. – Харків: НТУ «ХПІ», 2009. – 148 с. 2. Якименко Г. Я. Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва: підручник / Г.Я. Якименко, В.М. Артеменко; за ред. Б.І. Байрачного. – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – 272 с. 3. Деклар. патент на корисну модель 48590 України, МПК C25D 3/56, C25D 5/10, C25D 7/00. Спосіб електроосадження нікель-мідного по-

Надійшла до редколегії 26.04.10

УДК 622.279:556.3 (477.6)

І.В. УДАЛОВ, канд. техн. наук, доц. ХНУ ім. В.Н. Каразіна, м. Харків
Д.Ю. НЕТИМЕНКО, мол. наук. співроб., УНДІГаз НАК "Нафтогаз України", м. Харків

МОЖЛИВІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ ГАЗОГЕОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРИ АНАЛІЗІ ТА ОЦІНЦІ ЕКОЛОГІЧНОГО РИЗИКУ

У роботі розглянуто можливість використання результатів газогеохімічних досліджень при оцінці екологічного ризику.

В работе рассмотрена возможность использования результатов газогеохимических исследований в оценке экологического риска.

The paper considers the possibility of using the results gas geochemical studies to assess environmental risk.

В умовах швидкого розвитку суспільства екологічна безпека становить необхідну складову національної безпеки держави [1, 2]. Згідно із Законом України “Про основи національної безпеки України” поняття національної безпеки містить в собі захищеність життєво важливих інтересів людини і громадянина, суспільства і держави, за якої забезпечуються сталий розвиток суспільства, своєчасне виявлення, запобігання і нейтралізація реальних та потенційних загроз національним інтересам [3].

Вагомий компонент, від надійної роботи якого залежить рівень екологічної безпеки нашої країни – це паливно-енергетичний комплекс, що включає розвідку, видобуток, зберігання, переробку і транспортування нафти та газу.

Паливно-енергетичний комплекс є одним з базових складових розвитку економіки України, проте його діяльність істотно впливає на екологічний стан земельних ділянок та суміжні компоненти природи, в першу чергу сіль-

госпугідь, лісів та водойм. Виробничі об'єкти нафтової та газової промисловості є потенційно небезпечними і перебувають в безпосередній близькості з багатьма промисловими і цивільними об'єктами.

Практична потреба в проведенні газогеохімічних досліджень на об'єктах нафтової та газової промисловості викликана тим, що навіть за нормальних умов роботи існує ризик забруднення або аварії, що зумовлено технологічними процесами, типом обладнання, та ін.

Приповерхневі і атмосферні ореоли вуглеводневої загазованості, особливо при техногенному утворенні, коли досягаються високі концентрації вуглеводнів у складі газо-повітряних сумішей, негативно впливають на екологічний стан території [4].

Вуглеводні метанового ряду в певних пропорціях з повітрям утворюють вибухонебезпечні суміші, а окремі вуглеводневі сполуки токсично впливають на живі організми.

За недостатньою кількістю кисню в повітрі вони викликають задиху і за відповідних умов діють як сильні наркотичні речовини. Робота персоналу і експлуатація об'єктів в ореолах аномально високої вуглеводневої загазованості стає неможливою. Саме ці факти зумовили проведення газогеохімічних досліджень для гарантування екологічно безпечних умов експлуатації територій газоконденсатних родовищ та для запобігання виникненню аварійних ситуацій.

Метою нашої роботи було вивчення можливості використання газогеохімічних досліджень при проведенні аналізу та оцінки екологічного ризику.

Для встановлення диференційованої оцінки ступеня загазованості вуглеводневих осередків, їх технологічних та екологічних умов розміщення і впливу на газову безпеку експлуатації досліджуваних територій, використовується еколого-технологічна класифікація ореолів загазованості приповерхневих відкладів, яка узгоджена з органами Держгірнагляду та затверджена ВО "Укргазпром" і Державним Комітетом України з геології та використанню надр [5].

Метою проведення даних робіт є оцінка поточного стану герметичності, приповерхневої загазованості та впливу на газову безпеку експлуатації родовищ.

Визначаються зони з аномально підвищеними концентраціями вуглеводнів, у межах яких існує або може виникнути екологічно- і вибухонебезпечна обстановка.

При цьому основна увага приділяється приповерхневим ореолам, оскільки атмосферні не сталі у часі і можуть формуватися лише при потужному надходженні газу або при сильних розливах рідких вуглеводнів.

За результатами газогеохімічних робіт, що виконує „УкрНДІгаз” встановлюються ступені загазованості, їх генезис, причини та шляхи надходження вуглеводнів у приповерхневі відклади; також визначено, що ореоли приповерхневої загазованості на території родовищ приточені до ділянок біля устя свердловин різного призначення та площадок збору і підготовки газу.

Оскільки існує ризик забруднення або аварії на об'єктах газового комплексу та враховуючи реалізацію ситуацій, які вважались малоімовірними (водо-газопроявлення на свердловині 58 Тимофіївського НГКР) та особливо сучасні вимоги до розв'язування екологічних проблем, актуальним і доцільним можна вважати використання даних і результатів газогеохімічних досліджень на родовищах ДК „Укргазвидобування“ для оцінки та аналізу екологічних ризиків.

Одним із методів визначення екологічних ризиків є метод експертних оцінок, що застосовується для вирішення завдань, які зв'язані з керуванням ризиком (наприклад, планування систем гарантування технологічної, екологічної безпеки певного об'єкту) в тих випадках, коли точний розрахунок неможливий, якщо є принципові невизначеності.

Разом з іншим методом – методом графів – метод експертних оцінок широко використовується якщо існує потреба приймати пов'язане з ризиком рішення.

Наприклад, за даними геохімічних досліджень встановлено вибухонебезпечний рівень концентрації метану в повітрі біля шлейфу магістралі газопроводу.

Якщо змодельовати надзвичайну ситуацію, яка пов'язана з витоком газу, використання метода графів дозволяє розрахувати ймовірність реалізації певного сценарію з декількома подіями.

Розроблена імовірнісна модель такої аварії, являє собою граф сценаріїв розвитку надзвичайної ситуації з урахуванням можливих наслідків (рисунок).

Моделюючи надзвичайну ситуацію, імовірність умовно прийнято за одиницю.

Експертне оцінювання ймовірностей наслідків проводилось розглядаючи попарно кожне розгалуження графа.

Для кожної пари подій (процесів) визначалась умовна ймовірність.

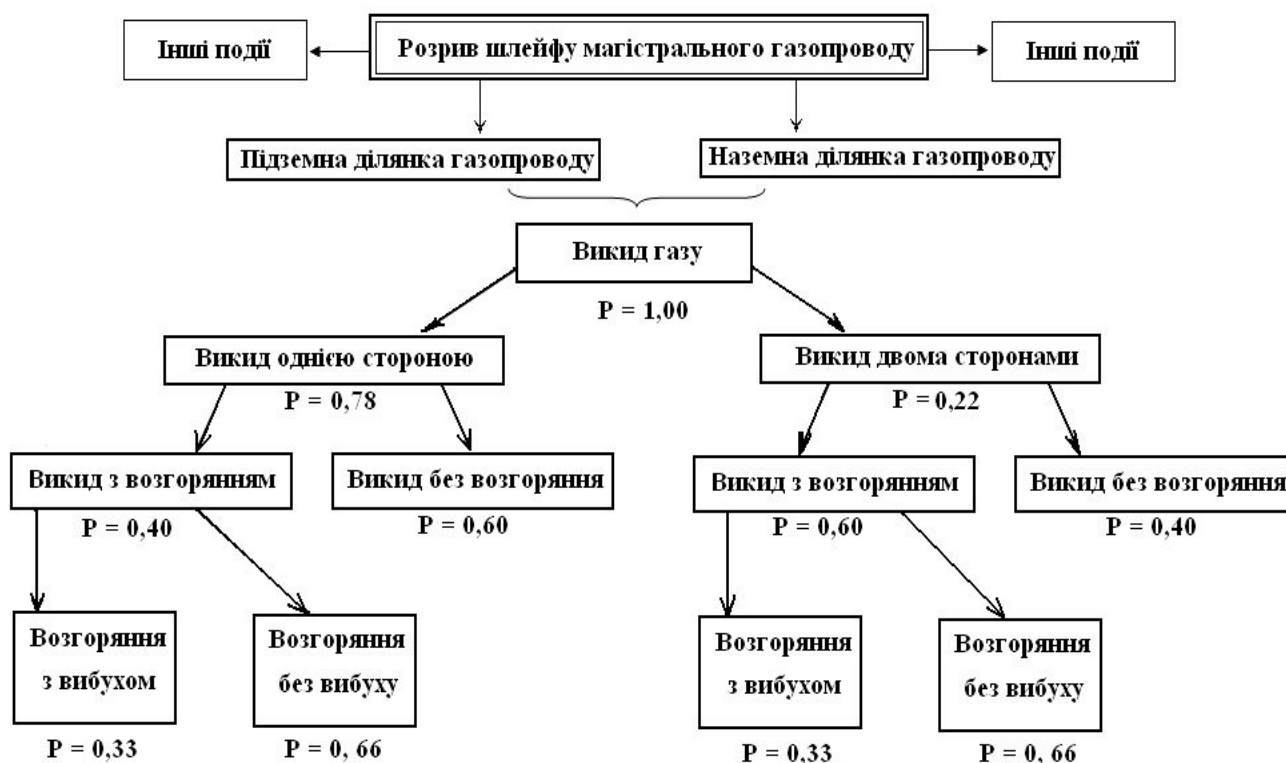


Рисунок – Можливі сценарії розвитку процесу витоку газу під час розриву шлейфу магістрального газопроводу з викидом газу та його наслідками (ймовірна модель)

Для кожної пари сукупностей подій (процесів) визначалася умовна ймовірність, причому кожна така пара розглядалася як повна група подій, тому сума відповідних умовних ймовірностей дорівнювала одиниці.

Так, розгалуження на „виток однією стороною” і „виток двома сторонами” було охарактеризовано умовними ймовірностями, які дорівнювали відповідно 0,78 і 0,22.

Ймовірність здійснення ланцюга подій визначається шляхом помноження ймовірностей подій, що складають цю ланцюг.

Так, ймовірність того, що викид газу буде характеризуватися витком однією стороною, і при цьому відбудуться спалах і вибух, визначається добутком $0,78 \times 0,40 \times 0,66$ і дорівнює 0,21 [6].

Кожна гілка, тобто кожен сценарій, характеризується власною ймовірністю. Відповідно до загального визначення, ризик визначається добутком величини збитку в результаті реалізації сценарію на його ймовірність.

Якщо розмір матеріальної шкоди при здійсненні різних сценаріїв є постійною і не залежить від причин розвитку надзвичайної ситуації, то відносні оцінки ризику будуть дорівнювати отриманим оцінками ймовірностей.

У тому випадку, коли величина збитку змінюється від одного сценарію до іншого, необхідно виконати експертні оцінки збитку з використанням того ж дерева, за яким робилися наведені оцінки ймовірностей [6].

Експерти дають відносні оцінки збитку, зважені по факторах виникнення надзвичайної ситуації, при цьому вони виходять із сумарної величини збитку, в якій враховані всі фактори. Відносні оцінки ризику отримують шляхом перемноження відносних величин кожного компонента збитку і його ймовірності.

Іншим сценарієм подій може бути наявність біля устя свердловини вибухонебезпечних концентрацій метану, які були встановлені газогеохімічними дослідженнями. Визначимо показник техногенного ризику (ризiku впливу об'єкта на атмосферу) (формула 1):

$$R = A \cdot e^{B \cdot e^D} \quad (1)$$

де R – ризик; A та B – константи ($A = 4,99 \times 10^{-6}$, $B = -7,557$); D – величина, що розраховується за формулою (2):

$$D = -e^{I-1} \quad (2)$$

де I – індекс забруднення (для атмосфери $0,25 \cdot КП$). $КП$ (кратність перевищення), припустімо, що $КП$ лежить у межах $5 < КП < 8$ (інтервал «недопустимий», ступінь небезпечності «небезпечний» [п. 8. 16. Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами) (ДСП-201-97) (Із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства охорони здоров'я № 30 від 23.02.2000) . – Міністерство охорони здоров'я України.]).

Розрахований таким чином техногенний ризик для санітарної зони радіусом до 300 м становить:

$$6 \cdot 10^{-7} < R < 4 \cdot 10^{-6}$$

Отже, згідно з п. 21 Методики визначення ризиків та їх прийнятних рівнів для декларування безпеки об'єктів підвищеної небезпеки (затверджено

Мінпраці та соціополітики України від 04.12.2002 № 268), розрахований ризик лежить в межах між прийнятним та неприйнятним рівнем.

Отже, проведення подібних розрахунків дозволить дати відповідь на питання: оскільки існує ризик, то наскільки він може бути безумовно прийнятним, прийнятним або неприйнятним.

Результати газогеохімічних досліджень на певному етапі аналізу ризику можуть дати більше інформації для встановлення ступеня ризику і його адекватної оцінки.

Наведені приклади використання результатів газогеохімічних досліджень, безумовно, не вичерпують усіх можливих підходів до оцінки ризику.

Проте, результати газогеохімічних досліджень, які точно визначають приповерхневі, атмосферні ореоли вуглеводневої загазованості, їх склад, концентрацію і радіус поширення, а також дають можливість слідкувати за їх динамікою у часі, доцільно використовувати для оцінки та аналізу ризиків що виникають на газоконденсатних родовищах.

Список літератури: 1. *Bartley T.* World-system studies of the environment / *T. Bartley, A. Bergesen* // *Journal of World-Systems Research*. – 1997. – Vol. 3, Is. 3. – P. 369 – 380. 2. *Holling C.S.* From complex regions to complex worlds / *C.S. Holling* // *Ecology and Society*. – 2004. – Vol. 9, Is. 1. – P. 268 – 276. 3. Про основи національної безпеки України // *Відомості Верховної Ради України*. – 2003. – № 39. – С. 128. 4. Смыслов И.Г. Газогеохимические исследования как складовая мониторингу влияния разработки нефтегазоконденсатных родовищ на навколишнє середовище / *И.Г. Смыслов* // *Проблеми нафтогазової пром-ті*. – К.: 2005. – Вип. 2. – С 400 – 403. 5. Газогеохімічні дослідження приповерхневих відкладів на вуглеводневих родовищах, підземних сховищах газу та на ділянках, забруднених нафтопродуктами: методичні вказівки. – К.: Держкомгеологія, 1993. – 32 с. 6. *Ваганов П.А.* Экологические риски / *П.А. Ваганов, Ман-Сунг Им*. – С-Пб.: Изд-во С.-Пб. ун-та, 2001. – 152 с.

Надійшла до редколегії 14.09.10

О.В. ШОВКОПЛЯС, аспірант, ДВНЗ «УДХТУ», м. Дніпропетровськ,
О.В. ЗАЙЧУК, канд. техн. наук, доц., ДВНЗ «УДХТУ»,
Я.І. БІЛИЙ, докт. техн. наук, проф., ДВНЗ «УДХТУ»

ВИКОРИСТАННЯ ГРАНУЛЬОВАНОГО ДОМЕННОГО ШЛАКУ ДЛЯ СИНТЕЗУ КЕРАМІЧНИХ ПІГМЕНТІВ СИНЬОЇ КОЛІРНОЇ ГАМИ

В роботі експериментально встановлені особливості зміни забарвлення кобальтвмісних композицій системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, отриманих на основі гранульованого доменного шлаку. Розроблені практичні склади керамічних пігментів синьої колірної гами та вивчен їх фазовий склад. Введення синтезованих пігментів при помелі глазурних та емалевих фрит забезпечує отримання склопокриттів з високими якісними та стабільними оптико-колірними показниками.

В работе экспериментально установлены особенности изменения расцветки кобальтсодержащих композиций системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, полученных на основе гранулированного доменного шлака. Разработанные практические составы керамических пигментов синей цветовой гаммы и изучен их фазовый состав. Введение синтезированных пигментов при помоле глазурных и эмалевых фритт обеспечивает получение стеклопокрытий с высокими качественными и стабильными оптико-цветовыми показателями.

In the work experimentally obtained the peculiarities of staining cobalt-contain compositions of the system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, obtained based on granulated blast furnace slag. Practical storage pigments blue color scheme, and studied their phase composition. Introduction of the synthesized pigments glass and enamel coatings provides a high quality and stable optical-color indicators.

При виробництві керамічних пігментів синьої колірної гами в якості основного забарвлюючого компоненту застосовують оксид кобальту сумісно зі значною кількістю технічно чистих компонентів, зокрема кальційалюмосилікатної системи [1]. Зазначене викликає інтерес до можливого розширення сировинної бази для виготовлення керамічних пігментів за рахунок використання оксидів вказаної системи із вторинної сировини, що обумовлює можливість одночасного зниження як матеріальних, так і енергетичних витрат на їх виробництво. На наш погляд дослідження в такому напрямку як з наукової, так і практичної точки зору, безумовно, є актуальними [2]. В той же час в літературі практично відсутні дані щодо застосування у пігментній технології вторинних матеріалів металургійного комплексу і, зокрема, гранульованого доменного шлаку.

Варто зазначити, що даний різновид металургійних шлаків відрізняється достатньо високою стабільністю хімічного складу, а основні оксиди, що в ньому містяться (табл. 1), згідно літературних та патентних даних [1, 3, 4], є базовими компонентами багатьох відомих практичних складів керамічних пігментів синьої колірної гами.

Таблиця 1

Хімічний склад дослідного доменного шлаку, мас. %

Найменування матеріалу	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Доменний гранульований шлак	38,46	7,16	46,04	4,91	0,49	0,28	0,22	0,51	0,32	1,61

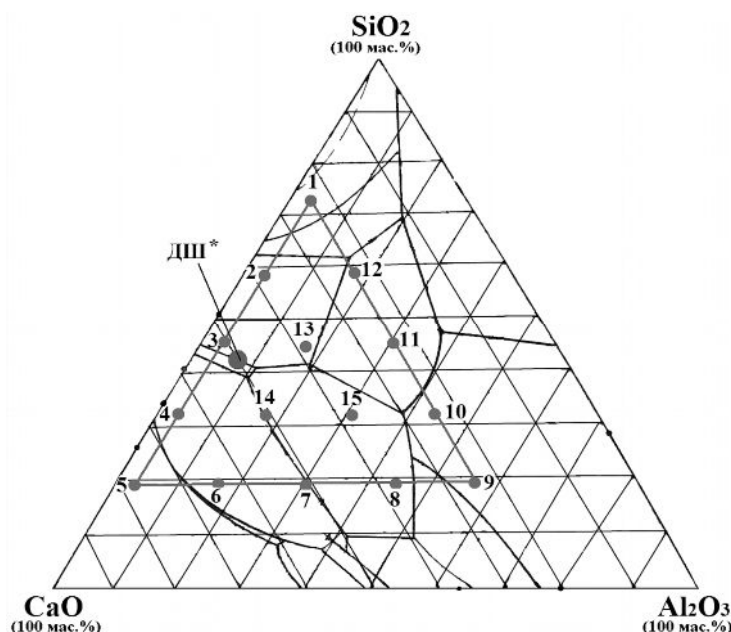
Дослідженнями, проведеними нами раніше [5], були вивчені закономірності зміни забарвлення кобальтвмісних композицій базової кальційалюмосилікатної системи, отриманих на основі технічно чистих сировинних матеріалів. При цьому встановлено, що насиченість синього та бузкового забарвлення синтезованих композицій в значній мірі залежить від їх кислотно-основних властивостей та температурних умов випалу.

Саме тому виник інтерес до вивчення особливостей зміни забарвлення при випалі кобальтвмісних композицій, отриманих з використанням в якості базової сировини доменного шлаку, з подальшим отриманням практичних складів таких пігментів синьої колірної гами. Область дослідних складів в кальційалюмосилікатній системі була обмежена вмістом шлаку не менше 50 мас. % при відповідній додатковій підшихтовці компонентів чистими сировинними матеріалами: кварцовим піском, технічним глиноземом і крейдою. Вміст оксиду кальцію в дослідних шихтах в цілому варіювався у межах 23,02 – 77,19 мас. %, оксиду алюмінію – 3,58 – 57,75 мас. %, а діоксиду кремнію – 19,23 – 73,40 мас. %. Розміщення експериментальних точок в базовій трьохкомпонентній системі наведено на рис. 1. Оксид кобальту вводили до складу дослідних шихт у кількості 2,5 мас. ч., що дозволило досить чітко оцінити тенденцію та особливості зміни забарвлення композицій дослідних шихт. Випал останніх проводили в електропечі в інтервалі температур 1050 – 1150 °C з шагом в 50 °C і витримкою протягом однієї години.

Характеристика синтезованих композицій наведена в табл. 2.

Експериментально встановлено, що для композицій, які знаходились в області псевдопотрійної системи з постійним вмістом Al₂O₃, і випалом

при 1050 °С, зі збільшенням концентрації оксиду кальцію в їх складі до 36,33 мас. % відмічено поступове зниження чистоти бузково-синього забарвлення дослідних порошків, яке переходить в синювато-сіре.



ДШ* – точка, яка відповідає складу доменного шлаку у перерахунку на основні компоненти базової системи

Рис. 1. Розташування експериментальних точок у дослідній області системи CaO – Al₂O₃ – SiO₂

Відзначене супроводжується переходом значень колірному тону з фіолетової (400 нм – для складу 1) у пурпурну частину спектру ($\lambda = 576'$ нм – для складу 2), а також зниженням КДВ від 33,17 до 32,48 %. Подальше зростання вмісту оксиду кальцію (склади 3 – 5) обумовлює формування сірого забарвлення, яке переходить у бежево-сіре, що підтверджується зміщенням домінуючої довжини хвилі (560 нм) у більш довгохвильову частину спектру – жовтогарячу (591 – 597 нм) і одночасним збільшенням показника дифузного відбиття до 46,18 % (табл. 2).

Підвищення температури випалу в зазначеній області системи до 1150⁰С викликає суттєву інтенсифікацію твердофазових реакцій, пов'язаних з утворенням фаз-носіїв кольору, про що свідчить посилення ступеню насиченості і чистоти синього забарвлення дослідних композицій. При цьому гранична концентрація оксиду кальцію, що забезпечує отримання композицій синьої колірної гама зміщується в область, що відповідає складу 4. Це підтверджується як візуальною оцінкою кольору отриманих композицій, так і зміною оптико-колірних показників (табл. 2).

Характеристики дослідних композицій на основі доменного шлаку з додаванням оксиду кобальту

Номер складу	Харктеристика шихт		Температури випалу і характеристики дослідних композицій											
			1050 °C					1100 °C					1150 °C	
	λ, нм	КДВ, %	λ, нм	КДВ, %	Колір (візуально)	λ, нм	КДВ, %	λ, нм	КДВ, %	Колір (візуально)	λ, нм	КДВ, %	Колір (візуально)	
1	600	34,56	575'	33,17	Світлий бузково-синій з сірим відтінком	574'	38,31	Світлий бузково-синій зсірим відтінком	575'	40,45	Світлий бузково-синій	575'	40,45	Світлий бузково-синій
2	570	42,38	576'	32,48	Світлий сірчавато-синій з бузковим відтінком	576'	32,25	Світло-синій з бузковим відтінком	576'	26,40	Світло-синій з насиченим бузковим відтінком	577'	28,26	Бузково-блакитний з сірим відтінком
3	590	47,15	560	36,15	Сірий з рожевим відливом	550'	37,13	Сірий з бузковим відтінком	577'	33,70	Насичений бузково-блакитний	577'	33,70	Насичений бузково-блакитний
4	510	52,34	597	39,05	Бежево-сірий з рожевим відтінком	595	37,93	Бежево-сірий з насиченим рожевим відтінком	577'	38,60	Сірий з рожевим відтінком	577'	38,60	Сірий з рожевим відтінком
5	585	57,75	591	46,18	Світлий бежево-сірий з рожевим відтінком	594	43,19	Бежево-сірий з рожевим відтінком	620	32,75	Сірий з рожевим відтінком	620	32,75	Сірий з рожевим відтінком
6	575'	53,44	594	42,71	Світлий бежево-сірий з рожевим відтінком	596	39,73	Бежево-сірий з рожевим відтінком	510'	32,53	Сірий з легким блакитним відтінком	510'	32,53	Сірий з легким блакитним відтінком
7	595	47,10	620	36,80	Бежевато-сірий з рожевим відтінком	605	35,59	Бежево-сірий	580'	29,94	Світлий бузково-блакитний з сірим відтінком	580'	29,94	Світлий бузково-блакитний з сірим відтінком
8	589	40,96	574'	35,75	Сірий з блакитним відтінком	577'	31,65	Світлий синьо-блакитний	578'	25,35	Блакитно-синій	577'	29,59	Світлий синьо-блакитний
9	580	33,94	577'	32,35	Світлий синьо-блакитний	577'	28,78	Світлий блакитно-синій	577'	23,12	Синій з насиченим бузковим відтінком	577'	23,12	Синій з насиченим бузковим відтінком
10	593	33,11	577'	29,16	Світлий блакитно-синій	576'	35,09	Світло-синій з бузковим відливом	576'	22,01	Насичений синій з бузковим відтінком	576'	22,01	Насичений синій з бузковим відтінком
11	591	34,03	578'	29,93	Світло-синій з легким сірчавато-бузковим відтінком	576'	30,53	Світло-синій з блакитним відтінком	576'	26,18	Синій з блакитним відливом	576'	26,18	Синій з блакитним відливом
12	581	32,62	575'	29,98	Світло-синій з сірчавато-бузковим відтінком	576'	36,46	Блакитно-сірий	576'	34,19	Блакитно-сірий	576'	34,19	Блакитно-сірий
13	591	31,24	577'	27,29	Світло-синій з сірчавато-блакитним відтінком	577'	25,29	Синій	577'	17,79	Насичений синій	577'	17,79	Насичений синій
14	594	41,10	573'	30,48	Темно-сірий з бежевим відливом	577'	28,31	Блакитно-синій з сірим відтінком	577'	28,31	Блакитно-синій з сірим відтінком	577'	28,31	Блакитно-синій з сірим відтінком
15	590	32,20	576'	28,31	Блакитно-синій з сірим відтінком	576'	28,31	Блакитно-синій з сірим відтінком	576'	28,31	Блакитно-синій з сірим відтінком	576'	28,31	Блакитно-синій з сірим відтінком

При випалі композицій, які характеризуються постійним вмістом кремнезему (склади 5 – 9, при температурі 1050 °С) зі збільшенням концентрації оксиду алюмінію в їх складі відбувається поступова зміна кольору від світлого бежево-сірого з рожевим відтінком до світлого синьо-блакитного; зростання кількості Al_2O_3 в таких пігментах до 28,59 мас. % (композиція складу 7) призводить до підвищення інтенсивності їх бежево-сірого забарвлення, що також корелюється із зміною оптико-колірних показників отриманих порошків. При цьому має місце зростання значень λ до 620 нм при одночасному падінні КДВ до 36,80 %. Подальше зростання температури випалу композиції складу 7 до 1150 °С призводить до утворення блакитного відтінку основного сірого кольору, що обумовлює перехід довжини хвилі з жовтогарячої (620 нм) у пурпурну область спектру з $\lambda = 510$ нм та зниження показника дифузного відбиття відповідно від 36,80 до 32,53 %. Збільшення концентрації оксиду алюмінію до максимальної (54,66 мас. %) в складах композицій з постійним вмістом SiO_2 викликає утворення світлого синьо-блакитного забарвлення, яке характеризується довжиною хвилі 577 нм і при підвищенні температури випалу до 1150 °С стає більш насиченим, що проявляється у певному зниженні значень КДВ від 32,35 до 29,59 %.

Синтез композицій, в яких варіювався вміст кремнезему і глинозему при постійній концентрації оксиду кальцію (склади 9 – 12), в температурному інтервалі 1050 – 1150 °С викликає формування синього їх забарвлення з різними відтінками і інтенсивністю в усьому діапазоні концентрацій зазначених компонентів. Так, збільшення кількості діоксиду кремнію до 35,07 мас. % (склад 10) викликає утворення блакитно-синього кольору порошку, інтенсивність якого збільшується зі зростанням температури їх синтезу до 1150 °С, що підтверджується зниженням КДВ з 29,16 до 25,35 %. Колірний тон таких композицій знаходиться у межах 577' – 578' нм, що відповідає пурпурній області спектру. Подальше зростання концентрації SiO_2 в зазначеній системі (склади 11, 12) обумовлює насичення основного синього кольору бузковим відтінком, який посилюється при підвищенні температури випалу дослідних композицій до 1150 °С. При цьому має місце зростання їх КДВ до 29,98 – 35,09 % (для температурного інтервалу синтезу 1050 – 1100 °С) і, навпаки, падіння до 22,01 % – для температури 1150 °С. Колірний тон для таких композицій знаходиться в межах 575' – 577' нм.

При одночасному варіюванні трьох компонентів у складі шихт в багатокальцієвій частині дослідної області базової системи (склад 14) при темпера-

турі 1050 °С утворюється темно-сірий колір, який переходить у блакитно-сірий зі збільшенням температури випалу до 1150 °С. Така зміна колірного відтінку супроводжується зміною значень домінуючої довжини хвилі з 573' до 576' нм (пурпурна область спектру) та зростанням КДВ від 30,48 до 34,19 – 36,46 %.

У висококремнеземистій частині дослідної області (склад 13) має місце синє забарвлення, насиченість якого зростає з підвищенням температури синтезу, а блакитний відтінок при цьому майже повністю невідчується зі збільшенням температури випалу до 1150 °С. Колірний тон таких пігментів знаходиться у межах 505' – 576' нм, а КДВ – 26,18 – 30,53 %.

Зі зростанням кількості глинозему у складі вказаних шихт (склад 15) колір випалених порошків змінюється найбільш суттєво: з світлого блакитно-синього на насичений синій при відповідному зростанні температури випалу до максимальної. Відзначене підтверджується падінням показника дифузного відбиття з 28,31 до 17,79 % при колірному тоні 575' – 576' нм.

Таким чином, в результаті проведених досліджень в цілому встановлено, що найбільш перспективною для отримання практичних складів керамічних пігментів синьої колірної гами на основі доменного шлаку є область дослідної системи, яка характеризується високим вмістом кремнезему і глинозему.

Крім того, порівнюючи вище відмічені експериментальні дані, слід також відмітити, що композиції, які містили в якості основного компоненту промисловий доменний шлак, відрізняються більш насиченим та яскравим синім забарвленням при більш низьких температурах випалу на відміну від композицій, отриманих з технічно чистої сировини [5]. Таку особливість формування забарвлення шлаквмісних композицій можна пояснити переважним вмістом скловидної фази у зазначеному відході металургійного виробництва, що обумовлює його високу реакційну здатність в процесі синтезу пігментів.

З метою отримання практичних складів керамічних пігментів для подальших досліджень із зазначеної області базової системи були обрані склади 1, 9 – 13 та 15. В таких композиціях збільшували вміст CoO до 30 мас. ч., що обумовлює формування максимально насиченого та чистого кольору пігментів при температурі випалу 1150 °С.

Введення синтезованих пігментів на помел промислової фритованої глазури, призначеної для нанесення на фаянсову плитку, не забезпечило одержання задовільної якості склопокриттів за рахунок утворення дефекту у вигляді спучення склошару, який обумовлений взаємодією пігментів з його

розплавом в процесі випалу. У зв'язку з відміченим, з метою утворення більшої кількості стійких до дії високотемпературного розплаву глазурі кобальтвмісних кристалічних фаз в подальшому збільшували температуру випалу дослідних композиційних шихт до 1200 – 1300 °С. Експериментальними даними при цьому встановлено, що найбільш стійкими по відношенню до дії базової фритованої глазурі були пігменти, синтезовані у висококремнеземистій (склад 1) та високоглиноземистій (склад 9) областях дослідної трьохкомпонентної системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, оптимальні температури синтезу яких становлять відповідно 1200 та 1300 °С. При цьому керамічний пігмент складу 1 характеризується синьо-бузковим забарвленням з КДВ 14,82 % та λ 574 нм.

За даними проведеного рентгенофазового аналізу (рис. 2а) носієм кольору в такому пігменті переважно виступає силікат кобальту (Co_2SiO_4), присутність якого підтверджується наявністю основних рефлексів на дифрактограмі, які відповідають цій сполуці ($d \cdot 10^{-10} = 3,69, 2,45, 2,51$ і $2,29$ м). Крім того, внаслідок ізоморфного заміщення катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} іони кобальту ($2+$) також можуть входити до структури діопсиду ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) і воластоніту ($\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$), які є продуктами взаємодії меліліту, що викристалізовується з склофази доменного шлаку, і β -кварцем, який вводиться як підшихтовочний матеріал.

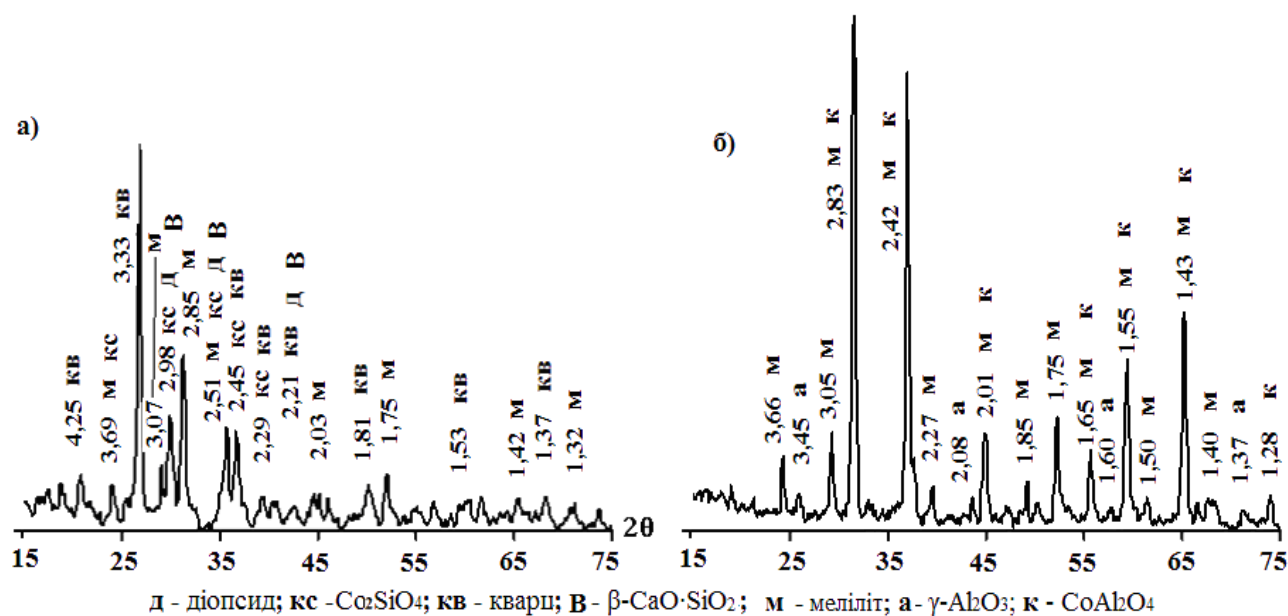


Рис. 3. Дифрактограми дослідних керамічних пігментів складу 1 (а) та 9 (б) з вмістом 30 мас. ч. CoO

Пігмент складу 9 відрізняється темним синьо-блакитним забарвленням ($\lambda = 575' - 576'$ нм, КДВ = 9,95 – 10,07 %) та згідно з даних рентгенофазового

аналізу (рис. 2б) в якості основної забарвлюючої фази містить алюмінат кобальту з характерними для нього дифракційними максимумами при $d \cdot 10^{-10} = 2,83, 2,42, 2,01$ і $1,28$ нм.

Введення синтезованих пігментів на помел глазурної та емалевої фрит у кількості 8 мас. ч. забезпечило отримання якісних склопокриттів зі стабільними оптико-колірними показниками, наведеними в табл. 3

Таблиця 3

Характеристика пігментовмісних склопокриттів

Номер пігменту	Кількість пігменту, що вводився мас. ч.	Глазурні				Емалеві			
		Температура випалу покриття, °С	Візуальна оцінка кольору	λ , нм	КДВ, %	Температура випалу покриття, °С	Візуальна оцінка кольору	λ , нм	КДВ, %
1	8	1100	Синє з бузковим відливом	575'	5,21	820	Бузково-синє	573'	13,07
9			Темно-синє	575'	3,96		Темно-синє	574'	4,28

Таким чином, за результатами експериментальних досліджень була встановлена можливість, доцільність та перспективність використання доменного шлаку в якості базової сировини для синтезу керамічних пігментів синьої колірної гама, а також синтезовані практичні склади керамічних пігментів зі стабільними оптико-коліриметричними характеристиками як самих пігментів, так і склопокриттів з їх введенням.

Список літератури: 1. Пиц И.В. Керамические пигменты / И.В. Пиц, Г.Н. Масленникова. – Минск: Высшая школа, 1987. – 132 с. 2. Производство керамических пигментов с использованием техногенных отходов // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: V Международной конференции студентов и аспирантов: сб. докладов. – Донецк, 2006. – С. 66 – 67. 3. Пат. 1821447 SU, МПК С 03 С 1/04. Керамический пигмент синий / Азимов Ш.Ю., Кодиров А.Я., Байшева А.Р.; заявитель и патентообладатель Ташкентский политехнический ин-т им. А.Р. Беруни. – № 4917344/33; заявл. 05.03.91; опубл. 15.05.93, Бюл. № 22. 4. Пат. 2304088 RU, МПК С 03 С 1/04. Керамический пигмент / Щепочкина Ю. А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю.А. – № 2006111175/03; заявл. 05.04.06; опубл. 10.08.07, Бюл. № 22. 5. Білий Я.І. Дослідження особливостей зміни забарвлення кобальтовмісних композицій системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, як базової для синтезу пігментів синьої колірної гама / Я.І. Білий, О.В. Зайчук, О.В. Шовкопляс, В.О. Глуховська // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 3. – С. 198 – 202.

Надійшла до редколегії 02.09.10

А.А. САЛЕЙ, докт. техн. наук, проф., ГВУЗ УГХТУ, м. Дніпропетровськ,
Л.В. ЗАХАРОВА, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ УГХТУ,
О.Ф. ШЕВЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ УГХТУ,
А.А. СИГУНОВ, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ УГХТУ,
Н.П. ПЕСКОВА, аспірант, *Р.П. ПЕСКОВ*, студент, ГВУЗ УГХТУ

СИНТЕЗ КАЛЬЦИЕВО-БАРИЕВЫХ СУЛЬФОФЕРРИТНЫХ КЛИНКЕРОВ И СВОЙСТВА ВЯЖУЩИХ КОМПОЗИЦИЙ С ИХ ПРИМЕНЕНИЕМ

Приведено результати вивчення процесів мінералоутворення, що протікають при синтезі клінкерів в системі $\text{CaCO}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$. Вивчено кінетику та встановлено послідовність мінералоутворення при синтезі кальцієво-барієвих сульфоферритних клінкерів та можливість сумісного синтезу двохбарієвого фериту та високоосновного сульфофериту кальцію. На основі отриманих клінкерів були отримані в'язучі композиції, які характеризуються відсутністю усадки та розширенням при твердненні.

Приведены результаты изучения процессов минералообразования, которые протекают при синтезе клинкеров в системе $\text{CaCO}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$. Изучена кинетика и установлена последовательность минералообразования при синтезе кальциево-бариевых сульфогерритных клинкеров и возможность совместного синтеза двухбариевого феррита и высокоосновного сульфогеррита кальция. На основе полученных клинкеров были получены вяжущие композиции, которые характеризуются отсутствием усадки и расширением при затвердеваемости.

The results of study of processes of mineralogenesis, which flow at the synthesis of clinkers in the system $\text{CaCO}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$, are resulted. Kinetics is studied and the sequence of mineralogenesis is set at a synthesis calcium-barium sulfoferrite clinkers and possibility of compatible synthesis of twobarium ferrite and high-basic sulfoferrite calcium. On the basis of the received clinkers astringent compositions which are characterized absence of contraction and expansion at a solidifiability were obtained.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых видов цементов специального назначения [1, 2].

Современная наука и техника широко использует источники ионизирующих излучений, поэтому актуальным является создание радиационно-стойких цементов с низкой степенью разупрочнения при повышенных температурах, сульфатостойкостью, отсутствием усадочных деформаций при твердении и др. [3 – 6].

Для сооружения объектов радиационной защиты применяют штучные

стенные материалы с последующим их омоноличиванием цементирующими веществами.

Авторами [7] разработаны составы барийсульфоферритных вяжущих композиций, которые могут быть применены в качестве таких связующих материалов и обладающих повышенным объемным весом, отсутствием усадочных деформаций и расширением при твердении, что позволит получать плотные стыки конструктивных элементов сооружений и повысить их водо- и воздухопроницаемость.

Получение таких вяжущих композиций возможно путем совместного помола портландцементного клинкера, двухбариевого феррита, высокоосновного сульфферрита и гипсового камня.

При этом в исследованиях влияния указанных компонентов на свойства вяжущих применялись отдельно синтезированные двухбариевый феррит и сульфферрит кальция, что с технологической и экономической точки зрения является неэффективным.

Целью данной работы явилось исследование возможности совместного синтеза двухбариевого феррита и высокоосновного сульфферрита кальция в системе $\text{CaCO}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$ и изучение последовательности и кинетики процессов минералообразования в указанной системе.

В качестве сырьевых материалов использовались барий и кальций углекислые, оксид железа (III) и кальция сульфат классификации х.ч.

Соотношение указанных материалов было выбрано из расчета получения в конечных продуктах синтеза 50 масс. % высокоосновного сульфферрита кальция ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$) и 50 масс. % двухбариевого феррита ($2\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Приготовление сырьевой смеси осуществлялось совместным помолом указанных выше материалов до полного прохода через сито № 0063.

Обжигу в лабораторной силитовой печи в температурном интервале 800 – 1100 °С подвергались образцы в виде таблеток диаметром 0,015 м и высотой 0,012 м.

В исследованиях использовались комплексный термический, химический и рентгенофазовый методы анализа.

Применяя метод неизотермической кинетики [8], была изучена кинетика декарбонизации и рассчитаны "кажущиеся" энергии активации процесса разложения карбонатного компонента исследуемых материалов.

Составы сырьевых смесей и рассчитанные значения ”кажущихся” энергий активации процесса разложения карбонатного компонента исследуемых материалов приведены в таблице, а результаты термогравиметрического анализа – на рис. 1.

Таблица

Составы сырьевых смесей и значения ”кажущихся” энергий активации процессов термического разложения их карбонатных компонентов

№ состава	Составы сырьевых смесей, масс. %				Продукты обжига	E _a , кДж/моль
	CaCO ₃	BaCO ₃	Fe ₂ O ₃	CaSO ₄		
1	0,4	35,2	30,5	13,9	50 мас.% 2BaO·Fe ₂ O ₃ ; 50 мас.% 2CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₄	137,1
2	100,0	–	–	–	CaO	161,6
3	55,6	–	44,4	–	2CaO·Fe ₂ O ₃	143,7
4	–	71,2	28,8	–	2BaO·Fe ₂ O ₃	166,5

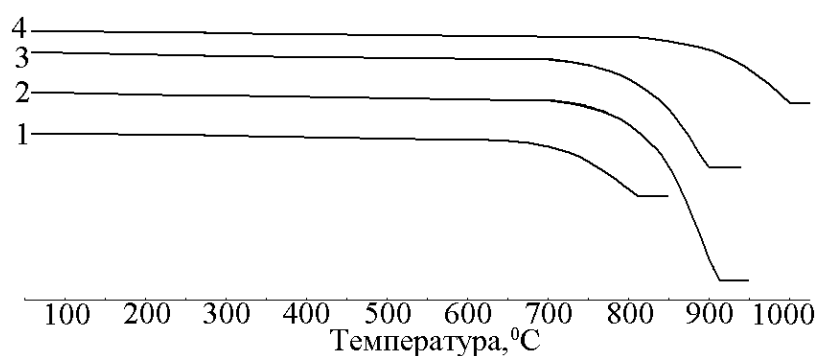


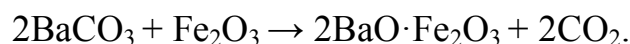
Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа сырьевых смесей (номера соответствуют составам в табл. 1)

Результаты расчетов показывают, что энергия активации процесса термического разложения карбонатных компонентов в сырьевых смесях, рассчитанных на получение двухкальциевого и двухбариевого ферритов меньше, чем карбоната кальция.

На наш взгляд, снижение энергии активации при синтезе двухкальциевого феррита по сравнению с карбонатом кальция объясняется тем, что одновременно с эндотермической реакцией разложения карбоната кальция протекает экзотермическая реакция образования феррита кальция, эффект от которых и проявляется в снижении суммарной энергии активации.

В случае же с дибариевым ферритом эффект снижения энергии активации процесса декарбонизации носит иной характер.

Несмотря на то, что карбонат бария в исследуемом температурном интервале практически не разлагается, комплексный термический анализ сырьевой смеси, состав которой обеспечивал получение указанного минерала, показал отсутствие потерь при прокаливании при 1000 °С, что свидетельствует о каталитическом действии оксида железа (III) на процесс разложения карбоната бария с непосредственным их взаимодействием по следующему суммарному уравнению реакции:



Декарбонизация сырьевой смеси на получение в равных количествах в продуктах синтеза двухбариевого феррита и высокоосновного сульфферрита кальция начинается уже при 610 °С, а заканчивается при 810 °С.

Энергия активации процесса декарбонизации указанного состава составила 137,1 кДж/моль, что ниже, чем для смесей, рассчитанных на получение $2\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, а также CaCO_3 .

Кинетика минералообразования изучалась путем определения в продуктах обжига свободного оксида кальция этилово-глицератным способом [9] при 900, 1000 и 1100 °С и изотермической выдержке 15, 30 и 60 мин.

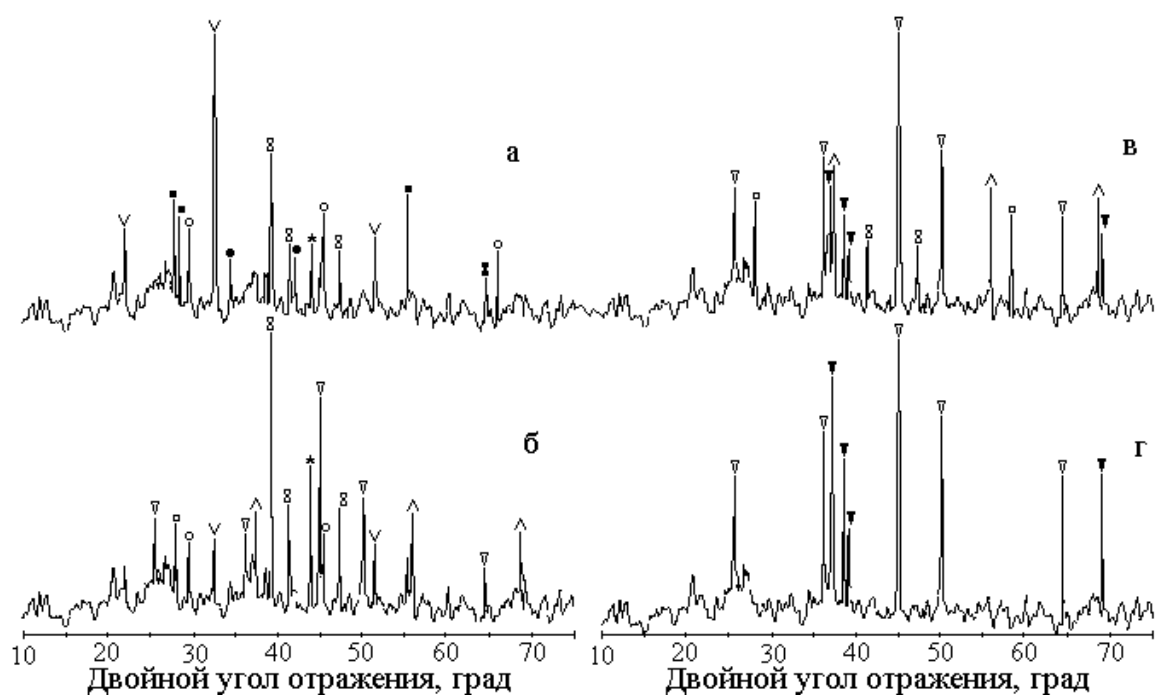
С целью стабилизации образовавшегося в результате обжига высокоосновного сульфферрита кальция обожженные образцы подвергались резкому охлаждению на воздухе.

В зависимости от стадии, лимитирующей скорость реакции, кинетика взаимодействия твердых веществ описывается разными видами кинетических уравнений [10].

Анализ зависимостей скорости реакции от времени показал, что кинетика процесса синтеза кальциево-бариевого сульфферритного клинкера удовлетворительно описывается уравнением Таммана-Фишбека, что характерно для переходной области, где скорость процесса лимитируется диффузией, образованием зародышей новой фазы, собственно химическим взаимодействием и др.

Последовательность минералообразования изучалась с применением рентгенофазового анализа продуктов обжига сырьевой смеси при температуре 800 – 1100 °С, состав которой обеспечивал получение в равных количествах двухбариевого феррита и высокоосновного сульфферрита кальция (рис. 2).

Установлено, что первично образующимися минералами в системе $\text{CaCO}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$ является монокальциевый и монобариевый феррит. По мере повышения температуры до $900\text{ }^\circ\text{C}$ интенсивность линий, характерных для $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ увеличивается, а $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ уменьшается вследствие образования $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$.



● – CaCO_3 ; ■ – BaCO_3 ; * – CaO ; ○ – CaSO_4 ; ▣ – Fe_2O_3 ; ☒ – $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; ∇ – $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$;
 □ – $3\text{CaO}\cdot3\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$; ▲ – $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; ▽ – $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; ▼ – $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$;

Рис. 2. Дифрактограммы кальцево-бариевого сульфферритного клинкера, полученного обжигом изотермической выдержкой 60 мин при температурах, $^\circ\text{C}$:
 а – 800 ; б – 900 ; в – 1000 ; г – 1100 .

При температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ интенсивность дифракционных максимумов $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ возрастает, появляются линии $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. В результате взаимодействия монокальциевого феррита с сульфатом кальция образуется низкоосновный сульфферрит кальция $3\text{CaO}\cdot3\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$.

Высокоосновный сульфферрит кальция $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ начинает появляться при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и его количество растет по мере увеличения температуры и времени изотермической выдержки.

Продукты обжига, полученные при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ с изотермической выдержкой 60 мин представлены в основном высокоосновным сульфферритом кальция и двухбариевым ферритом.

Таким образом, в результате исследований процессов минералообразования в системе $\text{CaCO}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$ установлено, что скорость взаимодействия оксидов данной системы лимитируется параллельно протекающими процессами, характерными для переходной области, и удовлетворительно описываются уравнением Таммана-Фишбека.

Установленная последовательность минералообразования согласуется с термодинамическими исследованиями в данной системе.

Полученные результаты кинетических исследований процессов минералообразования в указанной системе свидетельствуют о сосуществовании в конечных продуктах обжига двухбариевого феррита и высокоосновного сульфферрита кальция, синтез которых завершается при 1100 °С и изотермической выдержке 60 мин.

Полученные клинкера были испытаны в составе композиций, включающих портландцементный клинкер и гипсовый камень.

Результаты испытаний показали, что в зависимости от соотношения указанных материалов возможно получение вяжущих с линейным расширением при твердении от 0,05 до 0,83 % при прочности от 72 до 45 МПа соответственно.

Список литературы: 1. Рояк С.М. Специальные цементы: учебное пособие для вузов / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1983. – 279 с. 2. Кузнецова Т.В. Специальные цементы: учебное пособие для вузов / [Т.В. Кузнецова, М.М. Сычев, А.П. Осокин и др.]. – С.-Пб.: Стройиздат С.-Пб., 1997. – 314 с. 3. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе / Г.Н. Шабанова. – Х.: НТУ “ХПИ”, 2006. – 279 с. 4. Романова В.В. Специальные вяжущие на основе системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / В.В. Романова, В.В. Тараненкова, Г.Н. Шабанова. // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 6. – С. 66 – 69. 5. Шабанова Г.Н. Исследование субсолидусного строения системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / Г.Н. Шабанова, В.В. Дейнека, В.В. Тараненкова // Сб. научн. трудов ОАО “УкрНИИ Огнеупоров им. А.С. Бережного”. – 2004. – № 104. – С. 100 – 106. 6. Дейнека В.В. Оценка температур и составов эвтектик в области $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / В.В. Дейнека, Г.Н. Шабанова // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2008. – № 41. – С. 117 – 122. 7. Салей А.А. Физико-механические свойства барийсульфферритных вяжущих композиций / А.А. Салей, А.А. Сигунов, Н.П. Пескова // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 10. – С. 137 – 139. 8. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 526 с. 9. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов: учебное пособие / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с. 10. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов: учебник для хим.-технол. спец. вузов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.

Поступила в редколлегию 20.09.10

Е.А. СВЕТИЧНЫЙ, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., ННЦ «ХФТИ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФЛОКУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА СВОЙСТВА ШЛИКЕРА ZrO_2 , СТАБИЛИЗИРОВАННОГО 3 МОЛ. % Y_2O_3

Наведено результати дослідження впливу дефлокулянтів DOLAPIX марок FF 1 та FF 7 виробництва компанії "ZSCHIMMER & SCHWARZ GMBH & Co KG" (Німеччина) на властивості шликеру із нанодисперсного ZrO_2 , стабілізованого 3 мол. % Y_2O_3 . Показано, що шликери, які приготовані із застосуванням досліджених дефлокулянтів FF 1 та FF 7, мають аналогічні показники реологічних властивостей. Встановлено оптимальний вміст дефлокулянтів, при якому шликери характеризуються задовільною текучістю та стійкістю, що забезпечує формування якісних відливок.

Приведены результаты исследования влияния дефлокулянта DOLAPIX марок FF 1 и FF 7 производства компании "ZSCHIMMER & SCHWARZ GMBH & Co KG" (Германия) на свойстве шликера из нанодисперсного ZrO_2 , стабилизированного 3 мол. % Y_2O_3 . Показано, что шликеры, которые приготовлены с применением исследованных дефлокулянтов FF 1 и FF 7, имеют аналогичные показатели реологических свойств. Установлено оптимальное содержимое дефлокулянта, при каком шликера характеризуются удовлетворительной текучестью и стойкостью что обеспечивает формирование качественных отливок.

The research results of the influence of DOLAPIX deflocculants FF 1 and FF 7 produced by company "ZSCHIMMER & SCHWARZ GmbH & Co KG" (Germany) on slip properties of nanosized ZrO_2 , stabilized 3 mol. % Y_2O_3 , have been set forth. It has been shown that slips produced with the help of researched deflocculants FF 1 and FF 7 have the same indices of rheological properties. The optimal content of deflocculants at which the slips are characterized by satisfactory flowing and resistance, this provides forming the qualitative castings, has been determined.

Введение.

В связи с необходимостью решения различных научно-технических задач с использованием высокотемпературных конструкционных материалов, в настоящее время наблюдается интенсивное развитие новых технологий получения технической керамики.

Одно из ведущих мест среди этих материалов занимает керамика на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

Такая керамика характеризуется высокой прочностью, твердостью, трещиностойкостью и обладает рядом других ценных физико-химических свойств, благодаря чему находит широкое применение [1 – 4].

При изготовлении изделий из диоксида циркония применяют практически все известные методы керамической технологии [5 – 7].

Для изготовления керамики из диоксида циркония весьма рациональным способом является шликерное литье в гипсовые формы.

Достоинством этого способа является экономичность и возможность получения более высокой плотности частиц в сырце по сравнению с другими методами формования, а также возможность изготовления тонкостенных изделий, в том числе весьма сложной конфигурации [8].

Качественное формование отливок при шликерном литье достигается только при удовлетворительной текучести и устойчивости шликера.

Эти свойства шликеров определяются их реологическими характеристиками [9, 10]. Изучение реологических свойств шликеров позволяет выявить особенности, связанные со строением, характером взаимодействия частиц и среды и, в конечном итоге, установить литьевые параметры, при которых достигаются наибольшая плотность и прочность отливок.

Для регулирования литьевых характеристик шликеров применяют различные добавки (дефлокулянты).

В последнее время достаточно широкое распространение в мире получили дефлокулянты на основе полимеров карбоновых кислот производства компании "ZSCHIMMER & SCHWARZ GmbH & Co KG" (ФРГ) – DOLAPIX марок FF 1 и FF 7 [11].

Исследования влияния дефлокулянтов на основе полимеров карбоновых кислот на свойства шликера на основе ZrO_2 , стабилизированного 3 % мол. Y_2O_3 , являются актуальными.

Экспериментальная часть.

В качестве основного сырьевого материала использовали порошок ZrO_2 – 3 мол. % Y_2O_3 с размером частиц 20 – 50 нм, производства компании "Stanford Materials Corporation" (США).

В качестве дефлокулянтов использовали DOLAPIX марок FF 1 и FF 7.

По данным производителя дефлокулянты представляют собой вещества на основе полимеров карбоновых кислот и применяются для дефлокуляции водных суспензий оксидных сырьевых материалов.

Рекомендуемое количество дефлокулянтов – 0,1 – 0,5 %.

DOLAPIX FF 1 представляет собой порошок бежевого цвета, растворяющийся в воде, pH (1 %) ~ 3.

По данным химического анализа, %: $S = 6,5$; $Na_2O \leq 9,0$; $\Delta m_{прк} = 84,5$

DOLAPIX FF 7 представляет собой порошок светло-желтого цвета, растворяющиеся в воде, $pH(10\%) \sim 8$. По данным химического анализа, %: $S = 1,0$; $Na_2O \leq 40,0$; $\Delta m_{прк} = 59,0$

Для проведения исследований из порошка $ZrO_2 - 3$ мол. % Y_2O_3 готовили шликер с традиционно применяемой влажностью 40 % путем добавления к нему дистиллированной воды и дефлокулянтов в рекомендуемом производителем количестве 0,1 – 0,5 % (сверх 100 % от веса сухого материала).

Поскольку при содержании дефлокулянтов в количестве $< 0,3$ % шликер не обладал текучестью, то исследования проводили при содержании дефлокулянтов в количестве 0,3; 0,4 и 0,5 %.

Изучение реологических свойств шликеров проводили на цифровом вискозиметре Брукфильда LVDV-II+ Pro.

На этом приборе снимали реологические кривые шликеров в интервалах скорости вращения шпинделя 0,1 – 100 об/мин и в соответствии с [12, 13] изучали зависимости вязкости шликера и напряжения сдвига от скорости сдвига.

Степень тиксотропии определяли отношением вязкости при минимальной скорости сдвига в начальный момент испытаний к вязкости при этой же скорости в конечный момент испытаний.

Концентрацию ионов водорода определяли лабораторным pH-метром типа pH 673.

Скорость набора отливки определяли в соответствии с [14] методом тигельков, который заключается в заполнении шликером гипсовой формы в виде тигля.

Для заданной продолжительности набора определяли отношение массы набранного слоя к поверхности гипсовой формы.

Плотность отливки определяли на образцах в форме цилиндров диаметром 20 мм и высотой 20 мм.

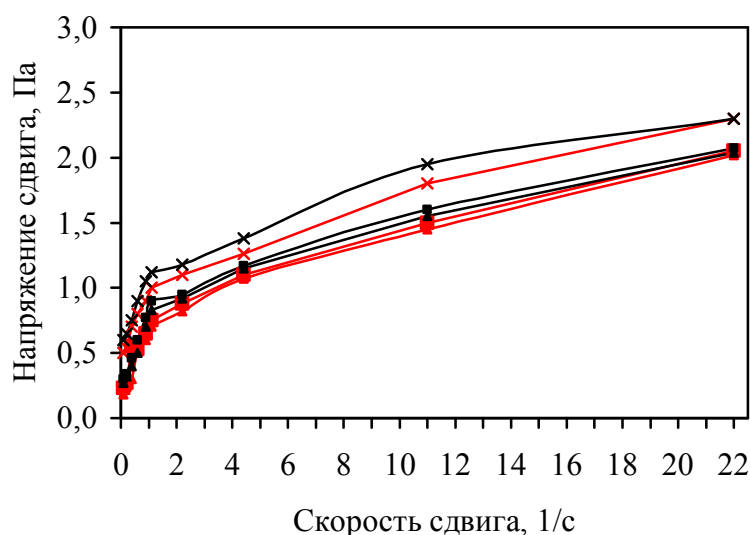
Результаты и обсуждение.

Результаты исследований влияния дефлокулянтов DOLAPIX FF 1 и FF 7 на свойства шликера приведены на рисунке и в таблице.

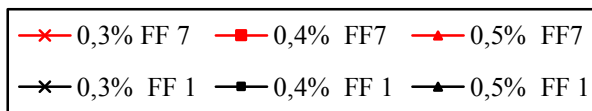
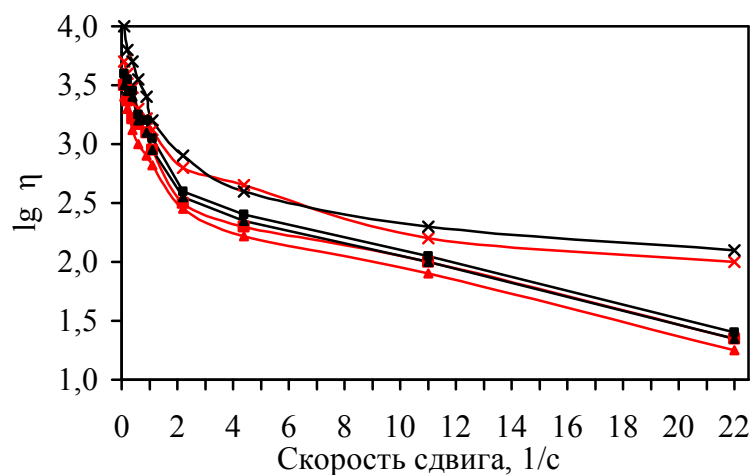
Из рисунка видно, что шликера, приготовленные с одинаковым содержанием дефлокулянтов FF 1 и FF 7, характеризуется подобными значениями вязкости ($\lg \eta$) при всех исследованных значениях скорости сдвига.

При этом наибольшими значениями вязкости при всех исследованных скоростях сдвига обладают шликера с содержанием 0,3 % FF1 и 0,3 % FF7. С увеличением содержания в шликерах дефлокулянтов как FF 1, так и FF 7 от 0,3 до 0,4 % наблюдается существенное снижение вязкости.

Дальнейшее увеличение содержания дефлокулянтов FF 1 и FF 7 до 0,5 % не оказывает значительного влияния на вязкость.



a



б

Рисунок – Зависимости напряжения сдвига (а) и логарифма вязкости (б) шликера от скорости сдвига

Шликера, приготовленные с одинаковым содержанием дефлокулянтов FF 1 и FF 7, характеризуются также подобной склонностью к структурообразованию, о чем свидетельствуют аналогичные значения напряжения сдвига у этих шликеров при соответствующих значениях скорости сдвига.

При этом наибольшей склонностью к структурообразованию обладают шликера с содержанием дефлокулянтов FF1 и FF7 – 0,3 %.

Таблица

Свойства шликера в зависимости от применения дефлокулянтов DOLAPIX FF 1 и FF 7

Свойства шликера	Вид дефлокулянта					
	FF 1, %			FF 7, %		
	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5
Напряжение сдвига при наибольшей скорости сдвига, Па	2,3	2,1	2,1	2,3	2,1	2,1
Вязкость шликера при наибольшей скорости сдвига, мПа·с	115	27	23	110	25	22
Степень тиксотропии	1,45	1,24	1,22	1,40	1,22	1,20
Скорость набора отливки, г/см ² ·мин	0,44	0,32	0,30	0,41	0,31	0,30
Плотность отливки, г/см ³	2,10	2,28	2,30	2,12	2,30	2,30

Увеличение содержания дефлокулянтов от 0,3 до 0,4 % приводит к значительно меньшей склонности к структурообразованию, которая фактически не изменяется при дальнейшем увеличении содержания дефлокулянтов до 0,5 %.

Степень тиксотропии у шликеров, приготовленных с применением дефлокулянтов FF1 и FF7, изменяется аналогично характеру изменения вязкости.

При увеличении содержания дефлокулянтов от 0,3 до 0,4 % степень тиксотропии шликера, приготовленного с FF1, снижается с 1,45 до 1,22; шликера, приготовленного с FF7, снижается от 1,40 до 1,20.

Дальнейшее увеличение содержания обоих дефлокулянтов до 0,5 % в шликерах не оказывает влияния на степень тиксотропии.

Наибольшая склонность к структурообразованию у шликеров, приготовленных с применением FF1 и FF7 в количестве 0,3 %, обуславливает получение отливок с невысокой плотностью – 2,10 г/см³ и 2,12 г/см³ соответственно (таблица).

С увеличением содержания в шликерах FF1 и FF7 до 0,4 % возрастают плотности отливок до 2,28 г/см³ и 2,30 г/см³ соответственно.

Увеличение же содержания в шликерах как FF1, так и FF7 до 0,5 % значительного влияния на плотность отливок не оказывает.

Одним из важных технологических параметров при формировании отливки также является скорость ее набора.

Из таблицы видно, что скорость набора отливки из шликеров, приготовленных с применением FF1 и FF7, уменьшается с увеличением содержания дефлокулянтов от 0,3 до 0,5 %.

Образование менее плотных отливок из шликеров, приготовленных с применением FF1 и FF7 в количестве 0,3 %, повышает способность диффузии дисперсионной среды через отливку и определяет наибольшую скорость ее набора – 0,44 и 0,41 г/см²·мин, соответственно, которая в конечном итоге уменьшается до 0,30 г/см²·мин с увеличением содержания FF1 и FF7 до 0,5 %.

Таким образом, проведенные исследования показали, что увеличение содержания дефлокулянтов FF1 и FF7 в шликерах от 0,3 до 0,4 % усиливает процесс дефлокуляции в системе и позволяет достичь достаточно высоких значений плотности отливок.

Согласно [8] можно предположить, что дефлокуляция происходит в результате снижения сил молекулярного притяжения между частицами за счет образования сольватно-адсорбционных слоев, препятствующих сближению частиц.

Поскольку увеличение содержания дефлокулянтов FF1 и FF7 в шликерах от 0,4 до 0,5 % существенного влияния на литьевые свойства шликеров и плотность отливок не оказывает, то содержание дефлокулянтов в шликерах в количестве 0,4 % является рациональным.

Полученные результаты будут использованы в технологии изготовления конструкционной керамики на основе диоксида циркония методом шликерного литья в гипсовые формы.

Выводы.

Проведенные исследования показали, что шликера из нанодисперсного ZrO₂, стабилизированного 3 % Y₂O₃, приготовленные с применением дефлокулянтов DOLAPIX FF 1 и FF 7, характеризуется близкими показателями реологических свойств.

Установлено оптимальное содержание дефлокулянтов – 0,4 %, при котором шликера характеризуются удовлетворительной текучестью и устойчивостью, что обеспечивает формирование качественных отливок с плотностью 2,3 г/см³.

Список литературы: 1. *Medvedovski E. Oxide ceramics for abrasion and erosion resistance applications / E. Medvedovski, R.J. Liewellyn // Interceram. – 2002. – Vol. 51, № 2.*

– P. 120 – 126. **2.** *Hannink R.H.J.* Transformation toughening in zirconia - containing ceramics / *R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle* // J. Amer. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83, № 3. – P. 461 – 487. **3.** *Прохоров И.Ю.* Стабильность конструкционных материалов на основе ZrO_2 / *И.Ю. Прохоров, Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко* // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – № 6. – С. 2 – 11. **4.** *Дубок В.А.* Биокерамика – вчера, сегодня, завтра / *В.А. Дубок* // Порошковая металлургия. – 2000. – № 7/8. – С. 69 – 87. **5.** *Прохоров И.Ю.* Холодное изостатическое прессование как способ получения высокопрочных керамических материалов на основе ZrO_2 / [*И.Ю. Прохоров, Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко и др.*] // Огнеупоры и техническая керамика. – 1997. – № 8. – С. 12 – 17. **6.** *Караулов А.Г.* Влияние некоторых технологических факторов на свойства керамики из частично стабилизированного диоксида циркония / *А.Г. Караулов, Е.Б. Процак, Э.Л. Карякина* // Зб. наук. пр. ВАТ "УкрНДІВ ім. А.С. Бережного". – 2002. – № 102. – С. 53 – 56. **7.** *Караулов А.Г.* Коллоидно-химические и реологические свойства водных суспензий ZrO_2 и взаимосвязь их со свойствами отливок и изделий / *А.Г. Караулов* // Огнеупоры. – 1991. – № 9. – С. 10 – 15. **8.** *Добровольский А.Г.* Шликерное литье / *А.Г. Добровольский*. – М.: Металлургия, 1977. – 240 с. **9.** *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии / *С.С. Воюцкий*. – М.: Химия, 1976. – 512 с. **10.** More solutions to sticky problems / under a release Brookfield engineering laboratories. – Middleboro, 2005. – 54 p. **11.** *Dakscobler A.* Weakly flocculated aqueous alumina suspensions prepared by the addition of Mg (II) ions / *A. Dakscobler, T. Kosmac* // J. Amer. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83, № 3. – P. 666 – 668. **12.** Test methods for rheological properties of Non-Newtonian materials by rotational (Brookfield) viscometers: D 2196-99. – Philadelphia: ASTM Committee D-1, 1999. – P. 214 – 217. **13.** Operating instructions Brookfield DV-11+ Pro programmable viscometer: M/03-165-A0404 / under a release Brookfield engineering laboratories. – Middleboro, 2005. – 82 p. **14.** *Лукин Е.С.* Технический анализ и контроль производства керамики / *Е.С. Лукин, Н.Т. Андрианов*. – М.: Стройиздат, 1986. – 272 с.

Поступила в редколлегию 21.09.10

УДК 666.213

О.В. САВВОВА, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ «ХПІ»,

О.В. БАБІЧ, аспірант, НТУ «ХПІ»,

Д.Є. ПАНТУС, канд. техн. наук, доцент, УПА,

Г.М. ШАДРІНА, магістрант, НТУ «ХПІ»

ВПЛИВ КРИСТАЛІЗАЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ СТЕКОЛ СИСТЕМИ $Na_2O - CaO - ZnO - TiO_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 - B_2O_3 - SiO_2$ НА ЇХ ТКЛР

В статті досліджено вплив кристалізаційної здатності стекол системи $Na_2O - CaO - ZnO - TiO_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 - B_2O_3 - SiO_2$ на їх ТКЛР. Визначено, що для забезпечення високих експлуатаційних характеристик покривних склоемалей необхідною умовою є забезпечення їх ТКЛР в межах $100 - 125 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$, зокрема, за рахунок кристалізації фосфатів кальцію та титанатів цинку.

В статье рассмотрено влияние кристаллизационной способности стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на их ТКЛР. Определено, что для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик покровных стекломалей необходимым условием является обеспечение их ТКЛР в пределах $100 - 125 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$, в частности, за счет кристаллизации фосфатов кальция и титанатов цинка.

The influence of crystallization ability on CTE of glasses in system $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ were researched. It was determined that the essential condition to the provision of high performance properties of cover enamels a necessary condition is their maintenance CTE within $100 - 125 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ in particular, at the expense of calcium phosphates and aluminium titanates crystallisation.

Вступ.

Створення сучасної техніки вимагає використання багатофункціональних матеріалів нового покоління з високими експлуатаційними характеристиками. Завдяки поєднанню високих електричних, механічних та термічних властивостей широкого застосування набули склокристалічні матеріали – ситали та покриття на їх основі [1]. Найбільш важливим із групи термічних властивостей є теплове розширення, оскільки воно впливає на інші характеристики ситалів і відіграє велику роль при їх практичному застосуванні. При одержанні покривних склокристалічних покриттів важливою є відповідність температурного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР) покривного покриття та ґрунту. При традиційній технології емалювання 2 шари / 2 випали для попередження появи в покритті напруг стиснення, необхідно, щоб ТКЛР покривного шару був менший ТКЛР ґрунту на $(3 - 4) \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$ [2]. Однак, при підборі ТКЛР необхідно враховувати, що в умовах випалу за рахунок розчинення із сталі Fe_2O_3 і його переходу в шари ґрунтової емалі ТКЛР останньої збільшує. У зв'язку з цим, на практиці для забезпечення відповідності ТКЛР значення цього показнику для покривного шару емалі до випалу може бути декілька вищим, ніж ТКЛР ґрунтового шару емалі.

Для склокристалічних матеріалів результуючий ТКЛР залежить від кількісного співвідношення фаз і, зокрема, від кількості склоподібної фази, що залишилася в ситалі. Крім того, на температурну зміну цього коефіцієнту впливають поліморфні перетворення. Сумарний коефіцієнт теплового розширення полікристалічного матеріалу є усередненою величиною від алгебраїчного додавання ТКЛР різних фаз, які складають цю систему. Наприклад, кристалічні фази кварцу значно підвищують ТКЛР, так як мають достатньо високі значення ТКЛР $112 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$, рутил має власний ТКЛР близько $78 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$, а алюмотитанат – $-19 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$, $\text{BaTiO}_3 - 35 \cdot 10^{-7}$ [3], гідроксія-

патит – $138 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$ [4]. Фосфатні стекла характеризуються більш високими показниками ТКЛР, аніж силікатні стекла.

Величина ТКЛР обумовлюється температурою, хімічним складом ситалів, домішками на помел при приготуванні шлікеру або порошків. Найбільший вплив на величину ТКЛР виявляють лужні оксиди: чим більший їх вміст в покритті, тим вище значення ТКЛР. Збільшення ТКЛР пов'язано зі зменшенням ступеня зв'язаності структури f_{si} та появою в системі менш міцних зв'язків Si—O—Al та Si—O—Si. Лужноземельні іони сприяють збільшенню ступеня зв'язування структурної сітки скла і мають більш високу енергію A—O, ніж іони лужних металів, що призводить до зменшення ТКЛР скла. За результатами вивчення зміни ТКЛР лужноалюмосилікатних стекол встановлено, що чим вищий вміст лужних оксидів, тим більший вплив оксиду алюмінію на зменшення ТКЛР скла [5].

Метою даної роботи є дослідження впливу кристалізаційної здатності на ТКЛР покривних склокристалічних емалей на основі стекол системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Методика експерименту.

Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах після випалу було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу на установці «ДРОН-3М». Відносне подовження матеріалу при нагріванні $\Delta t_H - t_K$ визначали на вертикальному кварцовому дилатометрі.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення $\alpha \cdot 10^{-7}$, (град $^{-1}$) розраховують для кожного температурного інтервалу $t_H - t_K$, де t_H – початкова температура зразку, °C або температура приміщення; t_K – кінцева температура зразку, °C при початковій довжині зразку l_H , (мм), абсолютному подовженню його $\Delta l_{t_H - t_K}$, (мм) та поправці до приладу K , ($\mu \cdot \text{мм}^{-1}$) за формулою 2:

$$\alpha_{t_H - t_K} = \frac{1000 \cdot \Delta l_{t_H - t_K} + K \cdot l_H}{1000 \cdot (t_K - t_H) \cdot l_H} \quad (1)$$

Відносне подовження матеріалу, яке виражене в відсотках, при тих же значеннях t_H , t_K , l_H , $\Delta l_{t_H - t_K}$ та K розраховують за формулою 1:

$$\Delta_{t_H - t_K} = \frac{1000 \cdot \Delta l_{t_H - t_K} + K \cdot l_H}{10 \cdot l_H} \quad (2)$$

Експериментальні результати та їх обговорення. В роботі при вивченні склоутворення в системі $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ було синтезовано 12 модельних складів 4-ЦФ – 10-3-ЦФ в області титанвміщуючих кальційцинксилікофосфатних стекол, з вмістом ZnO у кількості від 2 до 12 мол. % та 4 модельних склади 15-ЦФ – 22-ЦФ в області титанвміщуючих цинксилікофосфатних стекол з вмістом ZnO в межах 12 – 22 мол. %. З метою інтенсифікації процесів об'ємної кристалізації були синтезовані інвертні стекла 10-4-ЦФ, 10-5-ЦФ, 10-6-ЦФ та 24-ЦФ з вмістом R_2O від 12,5 до 13 мол. %.

Кальційцинксилікофосфатні стекла 2-ЦФ – 8-ЦФ відносяться до висококремнеземистої області $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 > 50$ мол. %, що свідчить про значний ступінь полімеризації сітки скла.

Високі показники f_{si} та введення CaO та ZnO сприяє значному зниженню ТКЛР в стеклах 5-ЦФ – 7-ЦФ (табл.). Інтенсивна кристалізація $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, NaCaPO_4 та кварцу в стеклах 2-ЦФ та 4-ЦФ та зниження вмісту TiO_2 до 2,5 мол. % у склі 8-ЦФ позначається на підвищенні показників ТКЛР даних стекол.

Для кальційцинксилікофосфатні стекол з вмістом від 9 до 12 мол. % ZnO значення ТКЛР відрізняються в залежності від їх кристалізаційної здатності. Одночасне зниження вмісту $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 = 50$ мол. % та кристалізація $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ та кварцу в стеклах 9-ЦФ, 10-ЦФ – 10-3-ЦФ істотно позначається на підвищенні ТКЛР. Наявність рутилу в даних стеклах несуттєво впливає на ТКЛР на відміну від скла 12-1-ЦФ в якому кристалізація TiO_2 призводить до зниження ТКЛР скла. Зниження ТКЛР в даній групі стекол спостерігається у стеклах 10-4-ЦФ – 10-6-ЦФ і пояснюється кристалізацією титанатів цинку. На підвищення значень ТКЛР для скла 12-2-ЦФ впливає зниженням вмісту TiO_2 та кристалізація фторapatиту.

Для інвертних стекол цинксилікофосфатної області 20-ЦФ та 24-ЦФ зниження ТКЛР також пов'язано з інтенсивною кристалізацією титанатів цинку.

Кристалізація кварцу в стеклах 15-ЦФ, 18-ЦФ та 22-ЦФ даної області, навпаки, сприяє підвищенню деякому підвищенню ТКЛР.

Для досягнення високих експлуатаційних властивостей склокристалічних покриттів на основі дослідних стекол необхідною умовою є забезпечення їх значень ТКЛР в межах $100 - 125 \cdot 10^{-7}$ для відповідності зі значеннями ТКЛР для ґрунтової емалі ЕСГ-21, який складає $115 - 125 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення модельних стекол ЦФ

Модельне скло ЦФ	2	4	5	6	7	8	9
$\alpha \cdot 10^{-7}$, град ⁻¹	118,5	98,75	58,06	53,55	53,23	115,83	139,88
Модельне скло ЦФ	10	10-1	10-2	10-3	10-4	10-5	10-6
$\alpha \cdot 10^{-7}$, град ⁻¹	140,42	139,9	141,04	138,9	104,4	107,6	103,4
Модельне скло ЦФ	12-1	12-2	15	18	20	22	24
$\alpha \cdot 10^{-7}$, град ⁻¹	123,88	124,07	135,09	123,70	114,40	130,40	112,90

Висновки.

Отже, для дослідних склокристалічних матеріалів величина ТКЛР знаходиться в межах від 53 до $140 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ і залежить від кількісного співвідношення фаз.

В області висококремнеземистих кальційцинксилікофосфатних стекол високі показники ТКЛР визначаються вмістом кристалічних фаз $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, NaCaPO_4 та кварцу

Для інвертних стекол цинксилікофос-фатної області зниження ТКЛР пов'язано з інтенсивною кристалізацією титанатів цинку.

Для одержання якісного скломалевого покриття необхідним є забезпечення відповідності ТКЛР покривного шару емалі в межах $100 - 125 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹.

Список літератури: 1. Лисачук Г.В. Стеклокристаллические покрытия по керамике: монографія / [Г.В. Лисачук, М.И. Рыщенко, Л.А. Белостоцкая и др.]; под ред. Г.В. Лисачука. – Х.: НТУ «ХПИ», 2008. – 480 с. 2. 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. – Х.: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 483 с. 3. Павлушкин Н.М. Практикум по технологии стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин, Г.Г. Сентюрин, Р.Я. Ходаковская. – М.: Издательство литературы по строительству, 1970. – 509 с. 4. Сафина М.Н. Керамика на основе фосфатов кальция с пониженной температурой спекания, содержащая резорбируемую фазу / М.Н. Сафина, Т.В. Сафронова, Е.С. Лукин // Стекло и керамика. – 2007. – № 7. – С. 19 – 29. 5. Яцишин Й.М. Технологія скла: підручник для вищих навчальних закладів: в 3 ч. / Й.М. Яцишин. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2001. – Ч. 1.: Фізика і хімія скла. – 188 с.

Надійшла до редколегії 21.09.10

Н.А. МОРОЗ, ст. препод., УкрГАЗТ, г. Харьков, Украина,
М.И. ВОРОЖБИЯН, докт. техн. наук, проф.,
УкрГАЗТ, г. Харьков, Украина,
А.Я. ЛОБОЙКО, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
Н.Б. МАРКОВА, научн. сотрудн., НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина
В.С. БАГДАСАРЯН, канд. техн. наук, научн. сотрудн.,
НИП «Энерготехнология», г. Москва, Россия

АБСОРБЦИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ВОДОЙ, АКТИВИРОВАННОЙ ПОСРЕДСТВОМ ЭФФЕКТА КАВИТАЦИИ

Наведені результати досліджень по визначенню ефективності впливу кавітованої води на ступінь переробки оксидів азоту в азотну кислоту. Одержані результати свідчать про позитивний вплив кавітаційної обробки води на процес кислотоутворення в промисловій абсорбційній колоні виробництва азотної кислоти.

Приведенные результаты исследований по определению эффективности влияния кавитированной воды на степень переработки оксидов азота в азотную кислоту. Полученные результаты свидетельствуют о позитивном влиянии кавитированной обработки воды на процесс кислотообразования в промышленной абсорбционной колонне производства азотной кислоты.

The results of investigation as for determination of the efficiency of the influence of cavitated water on the degree of treatment of nitrogen oxides for nitric acid are shown. The results obtained testify about positive influence of cavitation treatment of water on the process of acid formation in industrial absorption column of nitric acid production.

Воздействие на воду высоких давлений и температур, возникающих вследствие высвобождения энергии вблизи схлопывающегося потока кавитационных микропузырьков, приводит к нарушению связей в группах (кластерах) молекулярной структуры, а сами молекулы становятся подвижнее. Эта подвижность влияет на увеличение амплитуды колебательных движений молекул (атомов), изменение фаз колебаний соседних молекул, возбуждение электронов у H^+ и O^- при переходе их на более высокий потенциальный уровень энергии [1]. Данное энергетическое состояние в совокупности с образованием свободных водородных связей, существующее достаточное время, следует называть активным. Указанное изменение физико-химических свойств воды является на данный момент экспериментально установленным

фактом [2]. В воде и водных растворах происходят сложные физико-химические процессы, которые можно использовать для интенсификации технологических процессов различных отраслей промышленности.

Поглощение оксидов азота, как с целью переработки их в абсорбционной колонне, так и как способ очистки отходящих газов, содержащих NO_x , является весьма распространенным процессом. Интенсифицировать данный процесс достаточно сложно, а существующие способы требуют значительных капитальных вложений. Весьма интересно влияние на механизм протекания процессов в жидкой фазе активированной воды, в том числе при подаче ее на абсорбцию NO_x . Так, например, в процессе кислотообразования при производстве HNO_3 весьма важным является возможность ускорения жидкофазных процессов, в том числе и окислительных, с целью уменьшения регенерации NO из жидкой фазы в газ, что увеличивает степень переработки.

Для интенсификации абсорбционных процессов, особый интерес представляет вопрос использования кавитационного режима, при котором наблюдается изменению физико-химических свойств воды и водных растворов. Суть гидродинамической кавитации может быть сведена к действию двух механизмов: распространению ударных волн вблизи схлопывающегося кавитационного пузырька и ударному действию кумулятивных микроструек при несимметричном коллапсе кавитационных пузырьков. При этом давление и температура достигают значительных величин, делая локальную область около полости пузырька уникальным реактором для проведения различных реакций и процессов [3].

Нами были проведены исследования по определению влияния кавитированной воды на процесс кислотообразования на лабораторной установке, представленной на рис 1. Данные исследования проводились на базе ЗАО «Северодонецкое объединение «Азот» в промышленных условиях с подачей в абсорбционную колонну 1 газа из технологической схемы производства HNO_3 . На орошение абсорбционной колонны из емкости 3 подавали либо обычную воду, либо воду, которую пропускали через кавитатор 2. С помощью вентилей 8 – 12 регулировали режим по газу, через расходомеры 6 и 11 устанавливали расход потоков жидкой фазы. Через пробоотборные точки 15, 16 осуществлялся отбор жидкой фазы на анализ. Отбор проб газа велся через пробоотборные точки 13 и 16. Основной задачей данных исследований было определение влияния кавитированной воды на степень абсорбции оксидов азота. Исследования проводились в двух режимах – подача кавитированной

(1-й режим) и некавитированной воды (2-й режим) на орошение абсорбционной колонны при одинаковых технологических параметрах.

Первая серия экспериментов проводилась в такой последовательности: жидкая фаза (некавитированная вода) из емкости 3 центробежным насосом 4 подавалась по трубопроводу на орошение абсорбционной колонны, вентилем 8 на трубопроводе добивались необходимого расхода подаваемой жидкости, контролируемого расходомером 11. Нитрозный газ подавался в нижнюю часть колонны, расход его контролировался ротаметром 6.

Образовавшаяся в абсорбционной колонне азотная кислота отбиралась для анализа из нижней части колонны. Отработанный нитрозный газ выводился из колонны на очистку и далее в атмосферу.

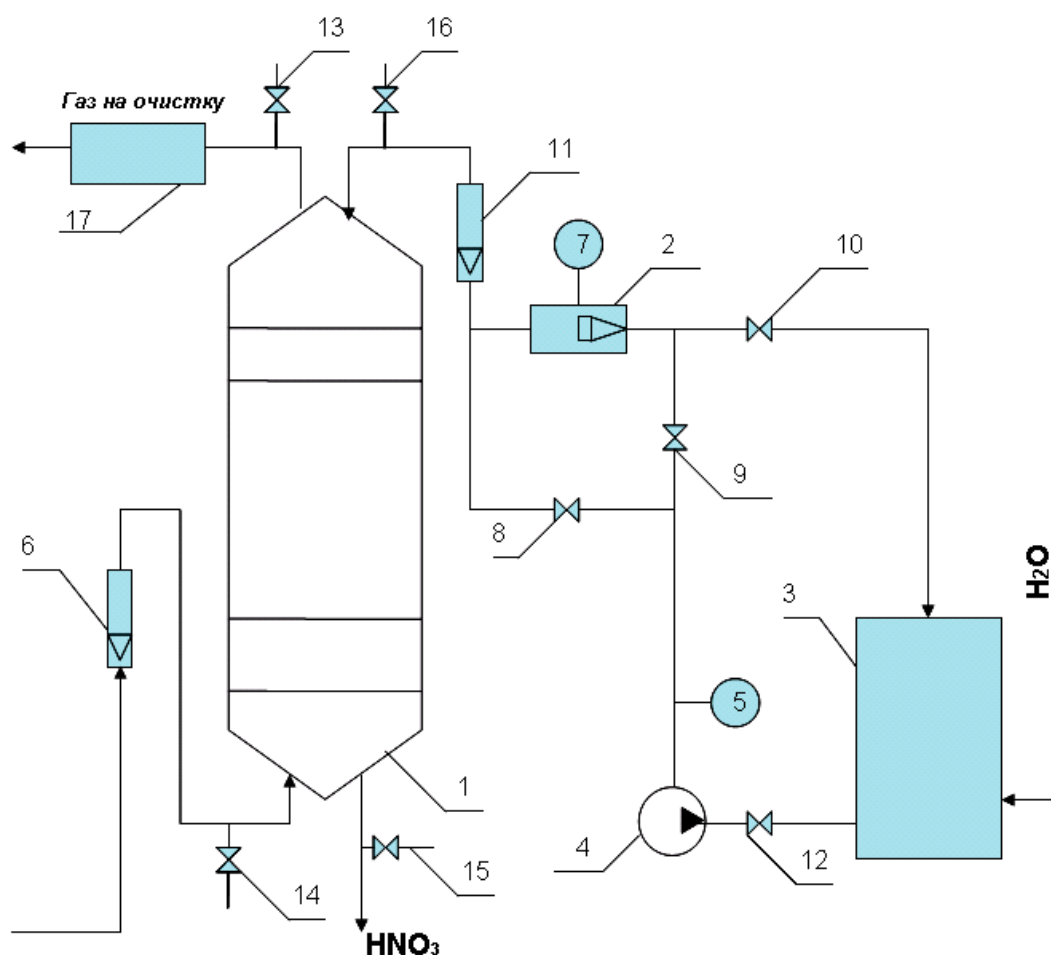


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

- 1 – АК; 2 – кавитатор; 3 – емкость; 4 – центробежный насос; 5 – манометр;
 6 – расходомер газовой фазы; 8, 9, 10, 12 – вентили; 7 – вакуумметр;
 11 – расходомер жидкой фазы; 13, 14 – пробоотборные точки газовой фазы;
 15, 16 – пробоотборные точки жидкой фазы; 17 – ловушка.

Вторая серия экспериментов отличалась от первой – подачей кавитированной воды на орошение в абсорбционную колонну. Жидкая фаза из емкости 3 центробежным насосом 4 подавалась через кавитатор 2, вентилем 9 на трубопроводе добивались необходимого расхода подаваемой жидкости, контролируемого расходомером 11. Манометром 5 контролировали давление, создаваемое насосом 4. Режим кавитации определяли по показаниям вакуумметра 7. Исследования проводились в следующих диапазонах технологических параметров: давление подаваемого газа – атмосферное, линейная скорость газового потока – 0,3 м/с, концентрация NO_x – 6,5 – 7 об. %, концентрация подаваемой кислоты – от 20 до 45 масс. %, температура – 8 – 10 °С.

В результате проведенных исследований были получены экспериментальные данные, которые представлены в таблице. Нами были просчитаны равновесные значения степени переработки NO_2 в HNO_3 для указанных диапазонов концентраций кислоты, которые также приведены в таблице.

Таблица

Результаты экспериментальных исследований

№ опыта	Газ на входе в абсорбционную колонну		Кислота, масс. %						Равновесная степень переработки, %	Экспериментальная степень переработки, %	Режим абсорбции
			исходная			продукционная					
	NO _x об. %	Окисленность, %	C _{HNO₃}	C _{N₂O₄}	C ^{i ò ä.} _{HNO₃}	C _{HNO₃}	C _{N₂O₄}	C ^{i ò ä.} _{HNO₃}			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	6,50	78	20,5	0,04	20,46	21,1	0,11	20,98	71,0	39,1	без кавитации
2			20,5	0,04	20,46	22,4	0,13	22,26	70,5	47,0	с кавитацией
3			20,5	0,04	20,46	22,6	0,14	22,45	70,9	47,3	с кавитацией
4	6,78	75	37,1	0,06	37,05	38,7	0,18	38,55	57,5	31,4	без кавитации
5			37,1	0,06	37,05	39,9	0,21	39,73	57,0	42,1	с кавитацией
6			37,1	0,06	37,05	39,1	0,20	38,93	57,3	42,0	с кавитацией
7	6,45	82	40,8	0,09	40,73	42,5	0,22	42,33	53,5	24,8	без кавитации
8			40,8	0,09	40,73	43,8	0,22	43,59	53,3	38,1	с кавитацией

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
9			40,8	0,09	40,73	44,0	0,27	43,8	53,1	38,5	с кавита- цией
10	6,84	80	44,6	0,11	44,52	46,1	0,26	45,85	48,2	9,1	без кави- тации
11			44,6	0,11	44,52	48,5	0,38	48,23	48,4	35,4	с кавита- цией
12			44,6	0,11	44,52	48,4	0,4	48,11	48,3	35,2	с кавита- цией

На основании приведенных результатов получена зависимость степени переработки оксидов азота от концентрации азотной кислоты (рис. 2).

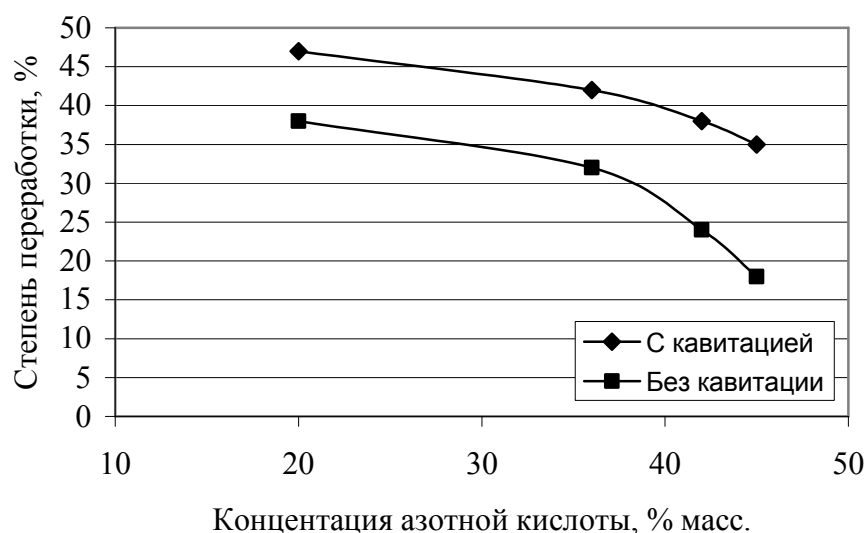


Рис. 2. Зависимость степени переработки оксидов азота от концентрации азотной кислоты

Анализ полученных данных свидетельствует о влиянии эффекта кавитации на степень переработки NO_x в сторону ее увеличения, а также отмечено неоднозначное влияние кавитации при подаче в абсорбционную колонну растворов азотной кислоты различной концентрации, что иллюстрируется приведенными графическими зависимостями.

Исследования в данном направлении продолжаются для всесторонней оценки данного эффекта на показатели процесса кислотообразования.

Список литературы: 1. Калашиников Я.А. Физическая химия веществ при высоких давлениях / Я.А. Калашиников. – М.: Высшая школа, 1987. – 241 с. 2. Дейли Р. Кавитация / Р. Дейли, Ф. Дж. Хэттит. – М.: Мир, 1985. – 680 с. 3. Ивченко В.М. Кавитационная технология / В.М. Ивченко, В.А. Кулагин, А.Ф. Немчин. – Красноярск: Красноярский ун-т, 1990. – 200 с.

В.І. ТОШИНСЬКИЙ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
Ю.А. БАБІЧЕНКО, канд. техн. наук, доцент, УкрДАЗТ, м. Харків,
Т.В. ВЛАСОВА, аспірант, НТУ «ХПІ»

ЗАСТОСУВАННЯ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ДЛЯ ДІАГНОСТНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕПЛООБМІНУ У ВИПАРНИКАХ БЛОКУ ВТОРИННОЇ КОНДЕНСАЦІЇ АПАРАТІВ СИНТЕЗУ АМІАКУ

У статті поставлене питання збільшення енергоефективності агрегату синтезу аміаку. Була запропонована математична модель випарника блоку вторинної конденсації, яка може бути використана для розробки нової енергозберігаючої технологічної системи на стадії проектування. Представлені результати моделювання та алгоритм ідентифікації математичної моделі.

В статье поставлен вопрос увеличения энергоэффективности агрегата синтеза аммиака. Была предложена математическая модель испарителя блока вторичной конденсации, которая может быть использована для разработки новой энергосберегающей технологической системы на стадии проектирования. Представлены результаты моделирования и алгоритм идентификации математической модели.

The article raised issues of increasing energy efficiency of ammonia synthesis unit. It was proposed mathematical model of secondary evaporator unit condensation, which can be used to develop new energy-efficient technological system at the design stage. The results of simulation and mathematical model identification algorithm was presented.

Вступ і постановка задачі досліджень. Найбільш енергоємним за споживанням електроенергії (до 40 % у загальній схемі споживання агрегату) є блок вторинної конденсації, що включає конденсаційну колону та два випарники, включених у схему роботи двох абсорбційно-холодильних установок (АХУ) і турбокомпресорного холодильного агрегату (АТК). Останній і обумовлює таку підвищену енергоємність. Тому синтез енерготехнологічної системи що виключає АТК є актуальним завданням у підвищенні енергоефективності агрегату в цілому.

Синтез такого роду енергозберігаючих технологічних систем значно ефективніше на стадії проектування вирішується з використанням методу математичного моделювання, що дозволяє здійснювати прогнозування показників у різних комбінаціях апаратурно-технологічного оформлення. Основний етап проектування пов'язаний з ідентифікацією процесу теплообміну в апаратах блоку вторинної конденсації, зокрема випарників, протікання кон-

денсаційних процесів у яких, як свідчить аналіз літератури [1, 2], значно ускладнюється визначенням основного параметра зв'язку ідентифікації – коефіцієнта теплопередачі. Таке положення викликане в основному наявністю конденсаційного термічного опору, установлення величини якого й алгоритму ідентифікації, що встановлює наявність його, і було метою дійсних досліджень.

Методика та результати досліджень. У процесі досліджень використали експериментальні дані, по роботі випарника в промислових умовах, що являє собою кожухотрубний з U-подібними трубками теплообмінник затопленого типу. При цьому, циркуляційний газ із парами аміаку охолоджується у внутрішньому трубному просторі, а холодоагент (аміак) кипить у міжтрубному просторі.

Розрахунок величини теплового потоку Φ здійснювався відповідно до алгоритму представленому в роботі [3], а експериментальний коефіцієнт теплопередачі K (Вт/м²·К) визначався за формулою:

$$K = \Phi / F \cdot \Delta t_{cp}, \quad (1)$$

де $F = 520 \text{ м}^2$ – поверхня теплообміну; Δt_{cp} – середньологаріфмічна різниця температур, °С.

Перенос теплоти крізь шар конденсату, що рухається, визначається конвективним теплообміном, розрахунок коефіцієнту тепловіддачі $\alpha_{вн}$ (Вт/м²·К) (дифузійний термічний опір R_{∂}) згідно якого виконався за формулою Краусольда [4]:

$$\alpha_{вн} = A \cdot W_{тр}^{0,8} \cdot d_{вн}^{-0,2}, \quad (2)$$

де A – коефіцієнт, що залежить від температури; $W_{тр}$ – вагова швидкість циркуляційного газу у внутрішньому трубному просторі на одиницю поверхні, кг/м²·°С; $d_{вн} = 0,015 \text{ м}$ – внутрішній діаметр труб.

Коефіцієнт тепловіддачі $\alpha_{мт}$ (Вт/м²·К) з боку киплячого аміаку у зоні розвиненого бульбашкового кипіння на зовнішній поверхні пучків труб в об-

ласті помірних теплових навантажень розраховувався за достатньо випробуваною формулою [5]:

$$\alpha_{mm} = 2,2 \cdot q^{0,7} \cdot p_{mm}^{0,21}, \quad (3)$$

де q – питомий тепловий потік, Вт/м²; p_{mm} – тиск кипіння у поміж трубному просторі випарника, бар.

У процесі розрахунків була використана логоріфмічна залежність вихідної температури циркуляційного газу від його температури на вході до випарника для розрахунку середньої температури циркуляційного газу, де коефіцієнт $n = 6$:

$$K_t = 0,5581 \cdot (t_{\psi\epsilon}^{6x} - t_{\psi\epsilon}^{6ux}) + 0,0001; \quad (4)$$

$$t_{\psi n} = t_{\psi\epsilon}^{6x} - K_t \cdot \ln n; \quad (5)$$

$$t_{\psi\epsilon}^{cp} = \sum t_{\psi n} / n. \quad (6)$$

Температура кипіння у поміж трубному просторі t_{mm} , поверхні конденсату t_n , температури стінки зі сторони циркуляційного газу $t_{cm}^{\psi\epsilon}$ та киплячого холодоагенту t_{cm}^{mm} , а також термічний опір конденсату R_K визначались з виражень:

$$t_{mm} = t_{cp}^{\psi\epsilon} - \Delta t_{cp}; \quad (7)$$

$$t_n = t_{cp}^{\psi\epsilon} - q \cdot R_\partial; \quad (8)$$

$$t_{cm}^{mm} = t_{mm} + q / \alpha_{mm}; \quad (9)$$

$$t_{cm}^{\psi\epsilon} = t_{cm}^{mm} + q \cdot (R_{cm} + R_3); \quad (10)$$

$$R_k = (t_n - t_{cm}^{ye})/q, \quad (11)$$

де $(R_{cm} + R_3) = 0,00025664 \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$ – сумарний термічний опір стінок труб та забруднень [2], $R_d = 1/\alpha_{вн}$ – дифузійний термічний опір, $\text{м}^2 \cdot \text{К/Вт}$.

Таблиця 1

Результати досліджень по роботі випарника

№ режиму	Циркуляційний газ (трубний простір)								Киплячий холодоагент	
	Витрата, м ³ /год	Тиск, Мпа	Температура входу, °С	Склад на вході, % об.					Концентрація на вході випарника, кг/кг	Тиск, МПа
				Водень	Азот	Метан	Аргон	Аміак		
1	319614	24,2	16	55,7	18,9	8,4	6,9	10,1	0,989	0,19
2	316233	23,0	23	56,0	18,9	8,3	6,9	9,9	0,991	0,25
3	310500	23,8	13	56,5	19,4	8,5	5,9	8,7	0,993	0,16
4	321752	23,0	15	55,6	19,2	8,7	6,7	9,8	0,993	0,17
5	317404	23,6	18	56,2	20,0	8,4	7,3	8,1	0,995	0,20
6	315433	22,7	18	56,8	17,6	8,8	6,8	10,0	0,995	0,20
7	311760	23,5	13	57,2	19,0	8,0	6,9	8,9	,0997	0,20
8	320042	23,6	18	56,2	19,5	7,7	6,8	9,8	0,996	0,25

Таблиця 2

Показники роботи випарника за опитними даними

№ режиму	Температура			Тепловий потік, МВт	Коефіцієнт тепловіддачі, $\text{Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$	Коефіцієнт тепловіддачі з боку холодоагенту, $\text{Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$	Коефіцієнт тепловіддачі з боку циркуляційного газу, $\text{Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$	Термічний опір конденсації 10^4 , $\text{м}^2 \cdot \text{К/Вт}$
	Циркуляційного газу на вході з випарника, °С	У міжтрубному просторі, °С	Поверхні конденсації, °С					
1	-5	-11,9	0,59	4,49	537,5	1432,7	3378,0	4,93
2	-1	-8,9	5,22	5,36	598,9	1718,9	3339,7	5,32
3	-11	-18,9	-4,54	4,78	534,2	1444,1	3225,3	6,13
4	-8	-15,5	-1,87	4,94	578,4	1496,9	3395,7	5,10
5	-6	-13,9	0,46	5,03	562,2	1569,0	3388,8	5,90
6	-6	-13,9	0,26	5,18	578,9	1601,6	3269,3	5,41
7	-3	-8,25	1,26	3,30	554,3	1168,5	3265,6	3,85
8	4	-0,9	7,66	3,12	597,9	1056,9	3376,0	1,73

З урахуванням вищевикладеного коефіцієнт теплопередачі у випарнику буде визначатися наступним вираженням:

$$K = \frac{1}{1/\alpha_{mt} + R_k + R_z + R_{ct} + 1/\alpha_{вн}}. \quad (12)$$

Окремі результати досліджень та розрахунків представлені в табл. 1 та табл. 2. Як свідчать отримані дані у табл. 1 та табл. 2 для R_k , доля конденсаційного термічного опору суттєва та складає у середньому 30 % від загального термічного опору. Тому недооцінка явища конденсації при проектуванні і обумовила завищені значення для K більш ніж у 1,5 рази.

Алгоритм та результати математичного моделювання. В процесі розробки алгоритму ідентифікації вираження (1 – 12) доповнювалися звичайними рівняннями матеріального та теплового балансів. В табл. 3 представлені окремі результати розрахунку цільових показників роботи випарника відповідно з розробленим алгоритмом, узагальнена блок-схема якого приведена на рисунку. У алгоритмі були використані такі умовні позначення: $V_{цг}^H$ – об’ємна витрата циркуляційного газу на вході до випарника, м³/с; $M_x^{вх}$, $M_y^{вих}$, $M_x^{вих}$ – масова витрата хладагенту на вході, виході випарника та флегми відповідно, кг/с;

Таблиця 3

Показники роботи випарника за математичною моделлю

№ режиму	Температура			Тепловий потік, МВт	Коефіцієнт теплопередачі, Вт/м ² ·К	Коефіцієнт тепловіддачі з боку холодоагенту, Вт/м ² ·К	Коефіцієнт тепловіддачі з боку циркуляційного газу, Вт/м ² ·К	Термічний опір конденсації 10 ⁻⁴ , м ² ·К/Вт
	Циркуляційного газу на вході з випарника, °С	У міжтрубному просторі, °С	Поверхні конденсації, °С					
1	-5,3	-12,3	0,38	4,54	571,8	1444,2	3378,0	5,04
2	-1,2	-9,15	5,08	5,39	598,5	1726,9	3339,7	5,36
3	-11,5	-19,55	-4,89	4,86	532,2	1461,0	3225,3	6,28
4	-8	-15,5	-1,87	4,94	578,4	1496,9	3395,7	5,10
5	-6,5	-14,55	0,10	5,12	560,5	1587,7	3388,8	6,03
6	-6	-13,9	0,26	5,18	578,9	1601,6	3269,3	5,40
7	-3	-8,25	1,26	3,30	554,3	1168,5	3265,6	3,85
8	3,7	-1	7,44	3,17	595,8	1070,1	3376,0	1,91

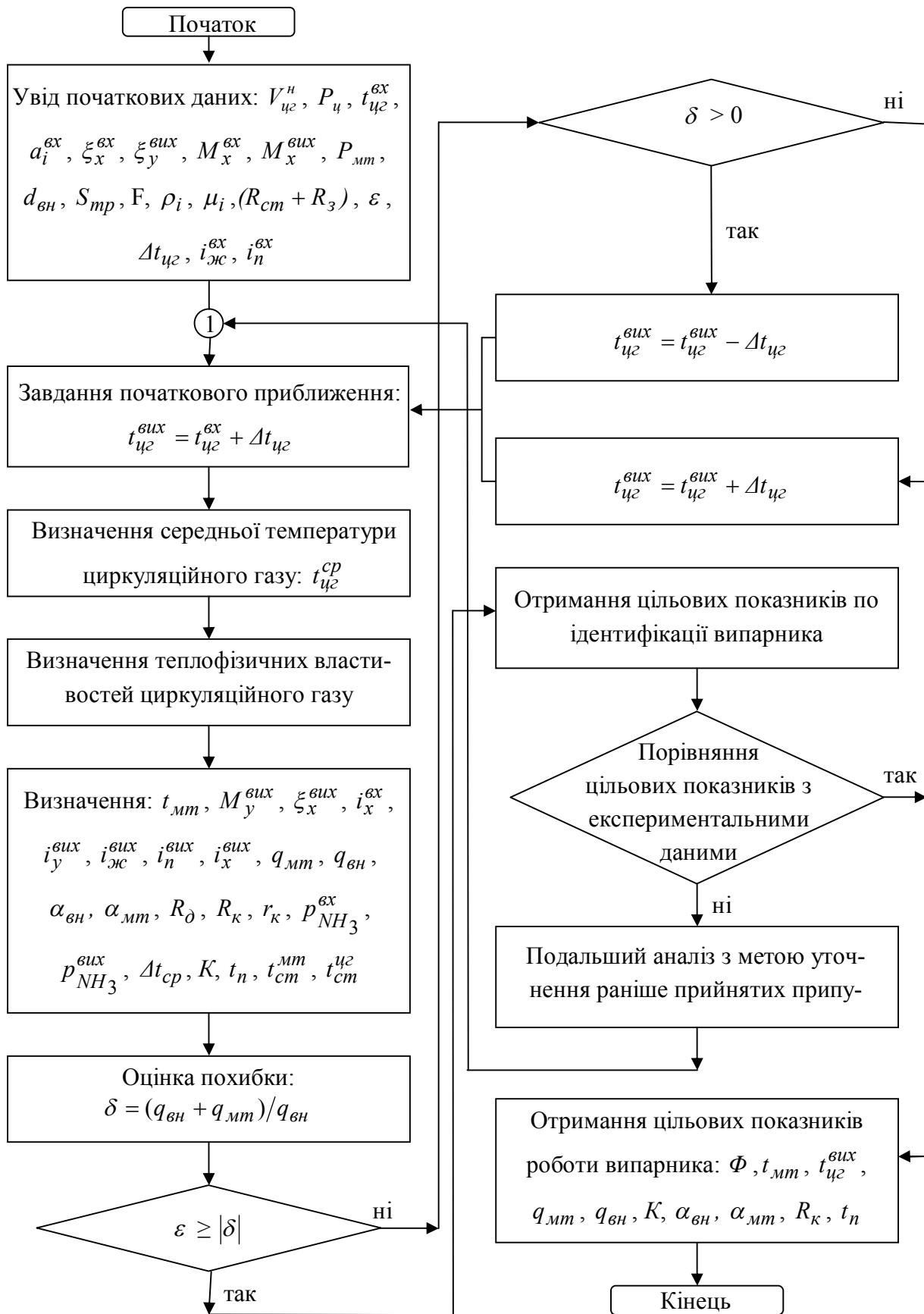


Рисунок – Блок-схема алгоритму ідентифікації математичної моделі випарника

P_u – тиск циркуляційного газу, Па; $t_{цг}^{вх}$, $t_{цг}^{вих}$ – температура циркуляційного газу на вході та виході випарника, °С; $\xi_x^{вх}$, $\xi_y^{вих}$, $\xi_x^{вих}$ – концентрація аміаку на вході, виході випарника та флегми, кг/кг; $a_i^{вх}$ – об’ємна концентрація компоненту у газовій суміші; $S_{тр}$ – міжтрубний переріз, м; ρ_i , μ_i – густина та молекулярна маса компоненту, кг/м³; ε – значення похибки розрахунків, що задаються, %; $\Delta t_{цг}$ – крок зміни температури при розрахунках, °С; $i_x^{вх}$, $i_y^{вих}$, $i_{жс}^{вх}$, $i_n^{вх}$, $i_{жс}^{вих}$, $i_n^{вих}$, $i_x^{вих}$ – ентальпія хладагенту та циркуляційного газу (рідкої та парової фази) на вході, виході та флегми, Дж/кг; q_{mt} , $q_{вн}$ – питомий тепловий потік з боку холодоагенту та циркуляційного газу, Вт/м²; r_k – питома теплота фазового перетворення, Дж/м²; $p_{NH_3}^{вх}$, $p_{NH_3}^{вих}$ – парціальний тиск аміаку на вході та виході випарника, Па.

Висновки. В процесі досліджень була отримана математична модель та алгоритм ідентифікації випарника, які можуть використовуватися для проектування нових типів даного апарату. Також розраховані основні цільові показники роботи випарника, а саме конденсаційний термічний опір, доля якого у загальному термічному опорі склала біля 30 %, що свідчить про його суттєву значимість для визначення коефіцієнту теплопередачі. Середньоарифметичне відхилення склало не більше 5 %, що вказує на адекватність цієї моделі.

Список літератури: 1. Исоченко В.П. Теплопередача: учебник для ВУЗов / В.П. Исоченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел. – [3-е изд. перераб. и доп.]. – М.: Энергия, 1975. – 488 с. 2. Тошинський В.І. Дослідження процесу теплообміну при конденсації аміаку з циркуляційного газу у випарниках великотоннажних агрегатів синтезу / В.І. Тошинський, А.К. Бабіченко, Е.А. Пирсенкова // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2008. – № 3. – С. 21 – 25. 3. Ефимов В.Т. Повышение эффективности работы абсорбционных холодильных установок в агрегатах синтеза аммиака большой мощности / В.Т. Ефимов, С.А. Ероценков, А.К. Бабиченко // Холодильная техника. – 1979. – № 2. – С. 23 – 26. 4. Рамм В.М. Теплообменные аппараты / В.М. Рамм. – М.: Химия, 1948. – 126 с. 5. Бараненко А.В. Холодильные машины: учебник для студентов ВУЗов по специальности «Техника и физика низких температур» / [А.В. Бараненко, Н.Х. Бухарин, В.Н. Пекарев и др.]; под общ. ред. Л.С. Тимофеевского. – С-Пб.: Политехника, 1997. – 922 с.

Надійшла до редколегії 05.10.10

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, доц.,
А.Е. ВАСЮКОВ, докт. хим. наук, проф.,
Л.А. ПОЛОСУХИНА, канд. техн. наук, доц.,
В.В. КАРТАШЕВ, канд. техн. наук, доц.,
А.М.КАСИМОВ, докт. техн. наук, проф.,
А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, инженер, УкрНИИЭП, г. Харьков,
Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, доц., НТУ "ХПИ"

ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Досліджено склад та вміст металів у "теплостійкому наповнювачі «Премікс»" (ТНП), ввезеному з Угорщини у 1995 – 2005 рр. ТНП є сипкою сумішшю дрібнодисперсних твердих речовин, задекларованою як мінеральні речовини для виготовлення гальмових колодок. Визначено, що ТНП містить Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Pb, Ti (сумарно 53 – 337 г/кг). Вміст Fe біля 10 % мас, вміст Cr, Cu, Zn – на порядок менший. Концентрації Fe, Cu та Cr близькі до зазначених у супровідних документах. Більшість металів існують у ТНП як частки (ошурки, стружки) сталей та кольорових сплавів, відходи металообробки. Проби істотно неоднорідні за кількісним складом металів (окрім Mn та Ti), мають різні джерела їх технологічного походження.

Исследован состав и содержимое металлов в "теплостойком наполнителе "Премикс"" (ТНП), ввезенному из Венгрии в 1995 – 2005 гг. ТНП является сыпучей смесью мелкодисперсных твердых веществ, задекларированной как минеральные вещества для изготовления тормозных колодок. Определенно, что ТНП содержит Fe Cu, Zn, Mn, Cr, Pb, Ti (сумарно 53 – 337 г/кг). Содержимое Fe около 10 масс. %, содержимое Cr, Cu, Zn – на порядок меньший. Концентрации Fe, Cu и Cr близки к отмеченным в сопроводительных документах. Большинство металлов существуют в ТНП как части (опилки, стружки) сталей и цветных сплавов, отходы металлообработки. Пробы существенно неоднородные за количественным составом металлов (кроме Mn и Ti), имеют разные источники их технологического происхождения.

Kinds and content of metals into «thermo resisted filling substance under the name "Premix"» (TFP), which imported from Hungary during 1995 – 2005 years, are investigated. TFP is dry mixture of small solid particles declared as material for brake blocks manufacturing. It is founded TFP samples includes Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Pb, Ti (totally 53 – 337 g/kg). Content of Fe are near 10 % of TFP mass, contents of Cr, Cu, Zn are less about in ten times. Concentrations of Fe, Cu and Cr are close to that given in custom and transport documents. Most of metal elements exist into TFP mass as particles (sawdust, shavings) of steel and color alloys, as wastes from metalworking operations. All samples are very heterogeneous by quantity of metals (besides of Mn and Ti), it has different technological origins.

1. Общая задача исследования и ее актуальность. В данной работе

описывается третья часть комплекса исследований смеси, известной под наименованием "Минеральные вещества для использования в технологиях изготовления систем торможения (теплостойкий наполнитель "Премикс")", далее упоминается как ТНП, ввезенной в 1995 – 2005 гг. на территорию Закарпатской области из Венгрии в количестве более 4 тыс. т. Общая задача, первая и вторая части исследований изложены в [1 – 2].

2. Анализ последних результатов и публикаций, в которых начато решение проблемы, нерешенные части общей проблемы. Соответствующая информация приведена в [1]. Там же описан объект данного исследования и первая часть комплекса исследований, в которой изучались физические, органолептические, дисперсные и морфометрические характеристики ТНП как смеси твердых веществ. В [2] приведены результаты исследований химического состава (кроме содержания металлов) и свойств ТНП. Указаны нерешенные части общей проблемы.

3. Цель и задачи исследования. Основной целью данной работы является определение содержания металлов в массе ТНП, позволяющее характеризовать её технологический источник и пригодность как материала для определенного производства.

Для этого решаются задачи:

- 1) определение содержания металлов;
- 2) характеристика однородности всей массы ТНП по содержанию металлов;
- 3) определение легких элементов в составе ТНП;
- 4) оценка корреляции металлов с некоторыми физическими и химическими характеристиками ТНП, определение возможной принадлежности металлов некоторым материалам.

В качестве рабочей гипотезы исследования принимается справедливость информации товаросопроводительной документации (производителя и поставщика) о ТНП, приведенная в [1 – 2].

4. Объект и предмет исследования. На основании документальных источников предположительно достоверные описания состава объекта исследования как производимого и ввозимого материала суммированы в [2]. Сомнительный характер документальной информация и ее связи с объектом исследования, высоко разнообразный компонентный состав смеси, различное происхождение и назначение составляющих, широкие диапазоны их содержания в ТНП, некорректные наименования делают достижение цели исследования

крайне сложным. Территориальная и объектная привязка, маркировка и некоторые характеристики исследованных проб ТНП описаны в [1]. Предметом данной части общего комплекса исследований являются характеристики содержания металлов для совокупности проб ТНП как смеси твердых веществ.

5. Оценка содержания металлов. Главное внимание при идентификации и определении валового содержания металлов, при установлении возможных включений в пробы ТНП остатков металлических материалов (сплавов) уделялось тем металлам, которые не входят в минеральные компоненты ТНП.

Пробы исследовались методом кристаллодифракционной рентгенофлуоресцентной спектromетрии характеристического излучения с использованием спектрометра типа «Спектроскан».

Идентификация элементного состава осуществлялась на основании таблиц [3]. Измерение валового содержания элементов проводилось с помощью методики [4, 5], согласно которой норматив контроля точности определений не превышает 35 %.

Выполнено около 300 элементоопределений, результаты которых приведены в табл. 1.

Спектры некоторых проб изображены на рис. 1.

Путем сепарации вещества проб во внешнем магнитном поле определялась ориентировочная масса металлов, проявляющих магнитные свойства (ММ), результаты указаны в столбце 9 табл. 1.

Из полученных данных следует, что *найденное валовое содержание металлов Fe, Cu и Cr близко к указанному в документации производителя и поставщика, приведенному в табл. 1 из [2]. В той же документации возможные источники металлов Zn, Mn, Pb и Ti отсутствуют.*

6. Однородность массы ТНП по содержанию тяжелых металлов. Из статистик, приведенных в нижней части табл. 1, следует, что по содержанию всех исследованных металлов, кроме марганца, пробы являются существенно различными. Т.е. во всем объеме ТНП, накопленном на площадках временного сберегания, наблюдается значительные различия в содержании металлов, особенно Pb и Cu.

Значительно меньше различия проб по содержанию Fe и Mn.

Высокие средние концентрации металлов свидетельствуют, что их присутствие в пробах является технологически обусловленным.

Широкие вариации содержания указывают на разнородность проб ТНП по включению указанных технологических металлов.

Таблица 1

Содержание металлов в пробах ТНП и основные статистики, мг/кг

Номер пробы	Fe $\times 10^{-3}$	Cu $\times 10^{-3}$	Zn $\times 10^{-3}$	Mn	Cr $\times 10^{-3}$	Pb	Ti $\times 10^{-3}$	ММ, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.1	126	3,43	9,61	618	21,3	214	0,705	21
1.2	132	5,65	9,80	622	26,7	660	0,242	50
1.3	37,6	2,72	3,70	625	7,77	110	0,121	15
1.4	85,9	2,27	5,60	475	13,3	109	0,322	48
1.5	77,5	2,80	5,03	398	17,0	241	0,987	50
1.6	49,2	3,55	6,70	307	19,1	120	0,685	11
1.7	58,5	48,4	22,4	585	4,06	310	2,16	10
1.8	201	8,16	19,4	667	32,3	11	0,846	39
2.1	70,9	34,5	9,40	465	4,52	341	1,17	3
2.2	82,8	8,49	8,13	501	22,8	354	1,23	10
2.3	174	5,81	7,22	745	30,5	889	0,665	45
2.4	126	7,86	9,37	725	23,1	177	0,524	22
2.5	179	3,68	20,7	735	13,6	5,7	1,03	35
2.6	43,4	4,22	3,84	618	18,6	380	0,967	4
2.7	102	4,31	4,63	485	19,4	497	1,05	35
2.8	65,9	5,36	7,78	374	21,4	263	1,30	10
3.1	181	6,06	20,1	735	13,4	324	0	36
3.2	194	6,05	8,69	668	20,8	80	0,463	39
3.3	99,1	44,2	19,7	836	37,7	143	1,80	19
3.4	62,6	38,6	19,6	592	6,16	84	2,64	10
3.5	83,8	2,48	16,9	426	44,7	114	1,45	2
3.6	92,7	4,62	5,81	602	21,6	81	1,01	8
4.1	41,5	2,85	6,12	625	21,8	41	0,927	2
4.2	236	37,2	19,7	852	41,5	29	1,63	36
4.3	140	6,84	12,2	732	25,8	96	0,645	23
4.4	74,3	30,1	9,85	828	6,22	23	1,77	7
4.5	52,6	37,1	8,49	662	4,61	96	0,947	7
4.6	150	3,45	7,17	755	38,6	71	1,27	26
5.1	70,2	5,67	23,8	722	34,1	21	2,26	7
5.2	85,1	45,6	7,94	645	26,9	129	1,61	21
5.3	63,4	67,8	38,8	655	10,5	6	2,78	25
6.1	158	42,2	17,2	712	6,86	96	1,81	33
6.2	68,6	45,3	21,1	561	9,89	316	2,14	12

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
6.3	117	4,77	11,0	370	33,2	87	1,09	26
7.1	59,8	49,6	14,8	558	5,37	5350	1,45	7
7.2	38,5	6,69	5,31	209	23,2	60	1,09	1
7.3	148	6,30	8,88	689	16,5	81	0,927	29
7.4	110	32,3	15,8	735	14,6	356	2,04	23
7.5	125	7,64	6,36	434	54,1	116	1,29	20
7.6	71,0	42,1	21,9	521	9,65	296	1,27	11
8.1	215	21,1	10,7	892	8,90	330	2,40	–
8.2	123	15,2	7,74	572	6,08	223	0,987	–
Min	37,6	2,27	3,70	209	4,06	5,7	0	1
Mean -95%	90,118	12,408	10,079	560	16,140	64	1,023	–
Mean	106,477	18,167	12,370	608	19,954	319	1,230	20,95
Mean +95%	122,857	23,926	14,660	655	23,769	573	1,437	–
Max	236	67,8	38,8	892	54,1	5350	2,78	50
St.Dev./ Mean, %	49,3	101,7	59,4	25,1	61,3	256,1	54,1	69,44

О степени равномерности распределения металлов в пробах ТНП (однородности проб) можно судить по рис. 2 и табл. 2.

Там же приводятся результаты статистических тестов (Шапиро-Уилк, значимость W -статистики $p < 0,05$) для проверки гипотезы о нормальности распределений $P_M(c)$.

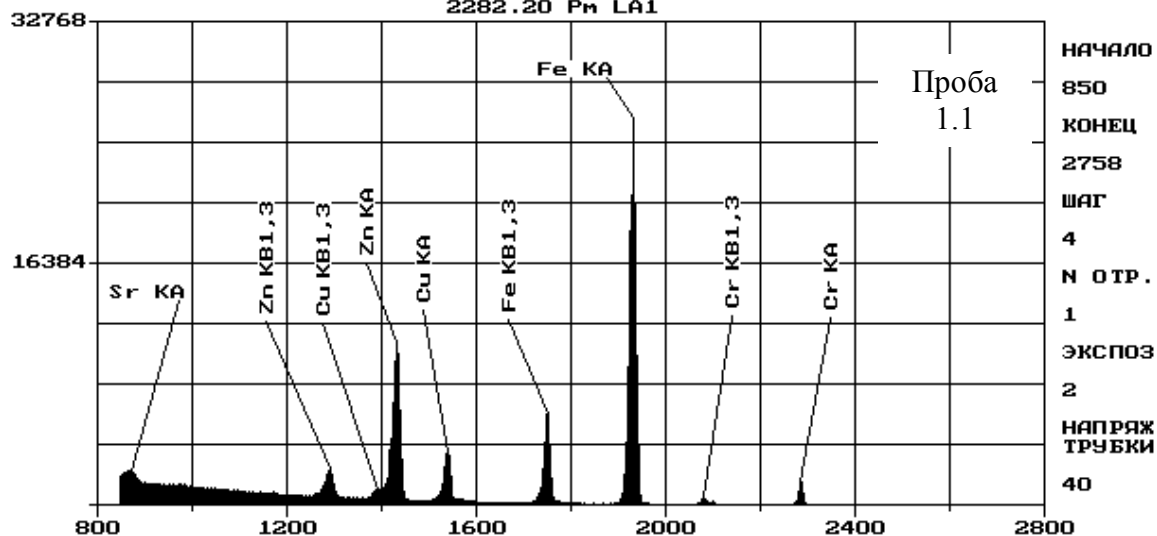
Из выполненного тестирования следует, что лишь для Mn и Ti указанная гипотеза не отвергается.

Следовательно, *содержание Fe, Cu, Zn, Cr, Pb и ММ в пробах ТНП не регулируется вероятностным механизмом нормального распределения.*

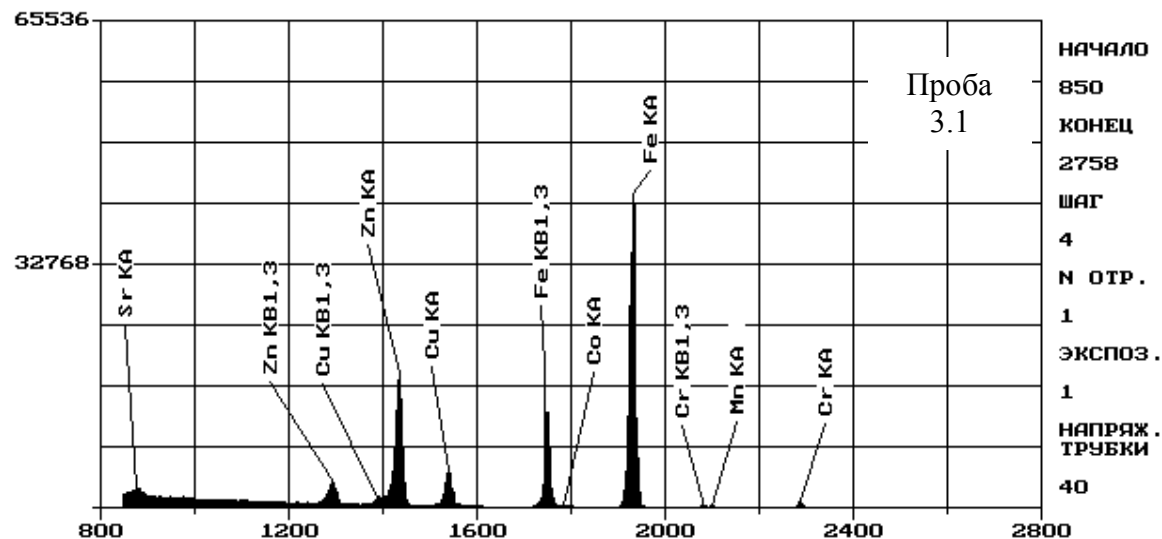
Почти неизменное количество Ti во всех пробах кроме одной свидетельствует о *включении в ТНП отходов металлообрабатывающего производства либо абразивных материалов.*

7. Связи между содержанием металлов и другими характеристиками ТНП. Наиболее коррелируют на всем множестве проб ТНП следующие пары металлов: Cu–Ti, $r = 0.688$, $p < 0.000...$; Fe–ММ, $r = 0.6274$, $p < 0.000...$; Zn–Cu, $r = 0.6232$, $p < 0.000...$; Zn–Ti, $r = 0.5922$, $p < 0.000...$; Fe–Mn, $r = 0.5487$, $p < 0.000...$; Cu–Cr, $r = -0.3906$, $p < 0.011$; Zn–Mn, $r = 0.3081$, $p = 0.047$.

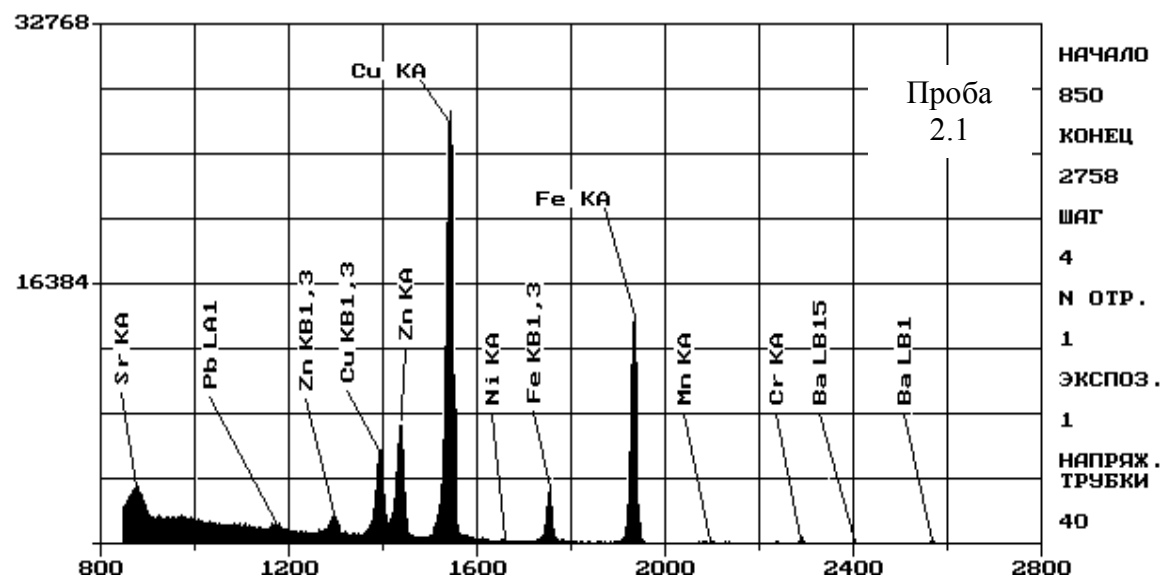
КУРСОР : 2286:1590 ЛИНИЯ : 2289.70 Cr KA
 2284.40 U KB1,3
 2282.20 Pm LA1



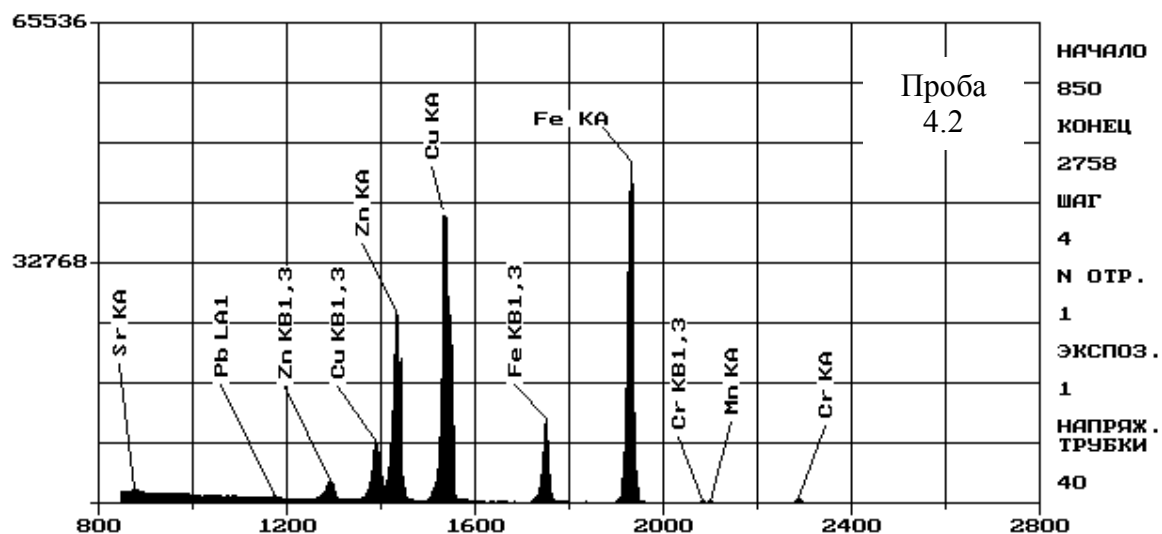
КУРСОР : 2290:1158 ЛИНИЯ : 2292.60 Pm LA2
 2289.70 Cr KA



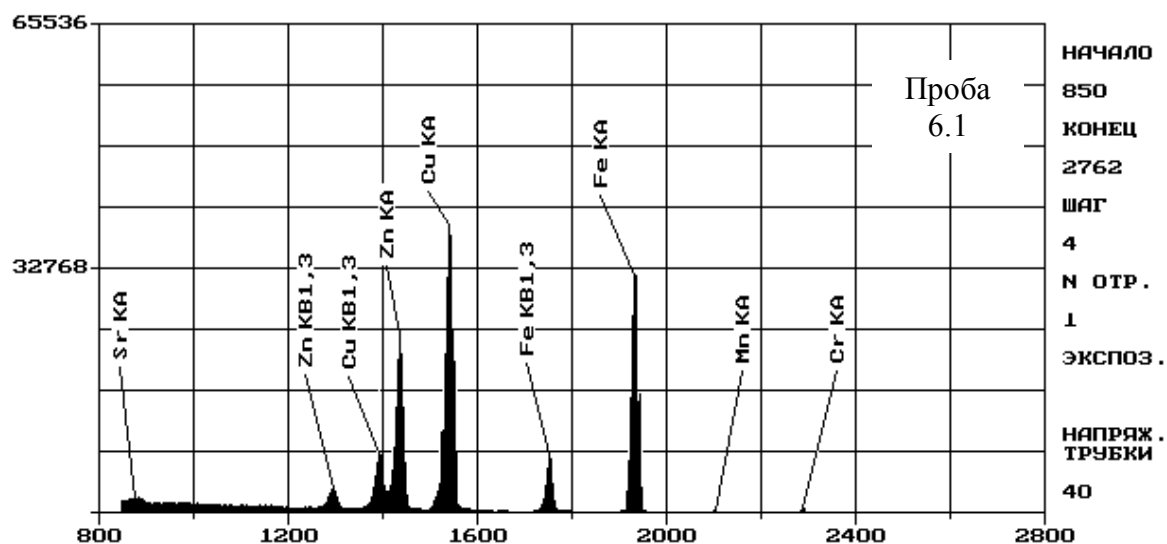
КУРСОР : 2406:174 ЛИНИЯ : 2410.50 La LB3
 2404.60 Ba LB15



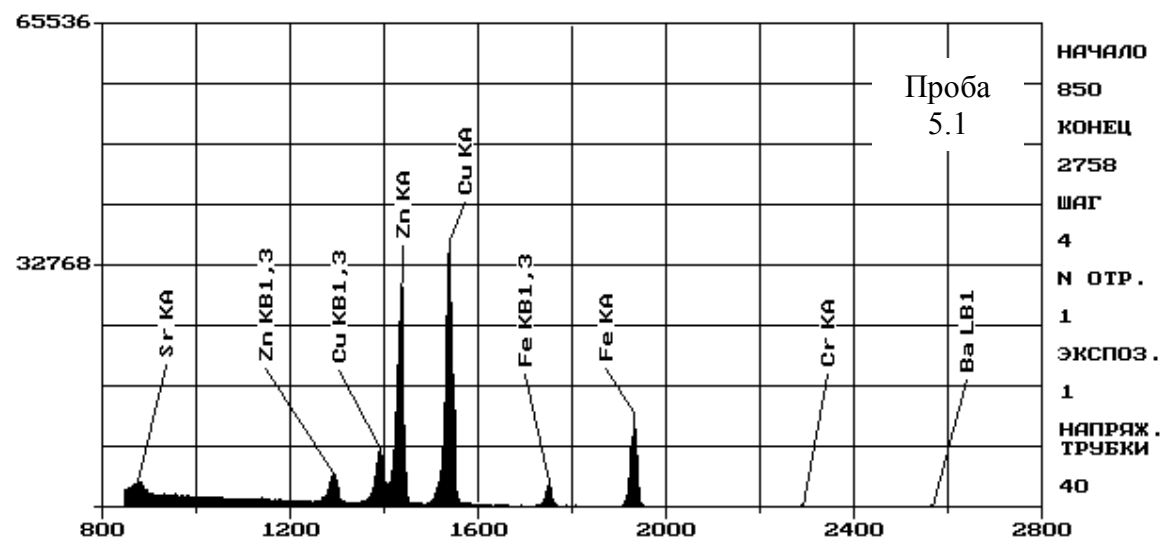
КУРСОР : 2290:870 ЛИНИЯ : 2292.60 Pm LA2
2289.70 Cr KA



КУРСОР : 2290:520 ЛИНИЯ : 2292.60 Pm LA2
2289.70 Cr KA



КУРСОР : 2570:160 ЛИНИЯ : 2570.60 Ce LA2
2568.21 Ba LB1



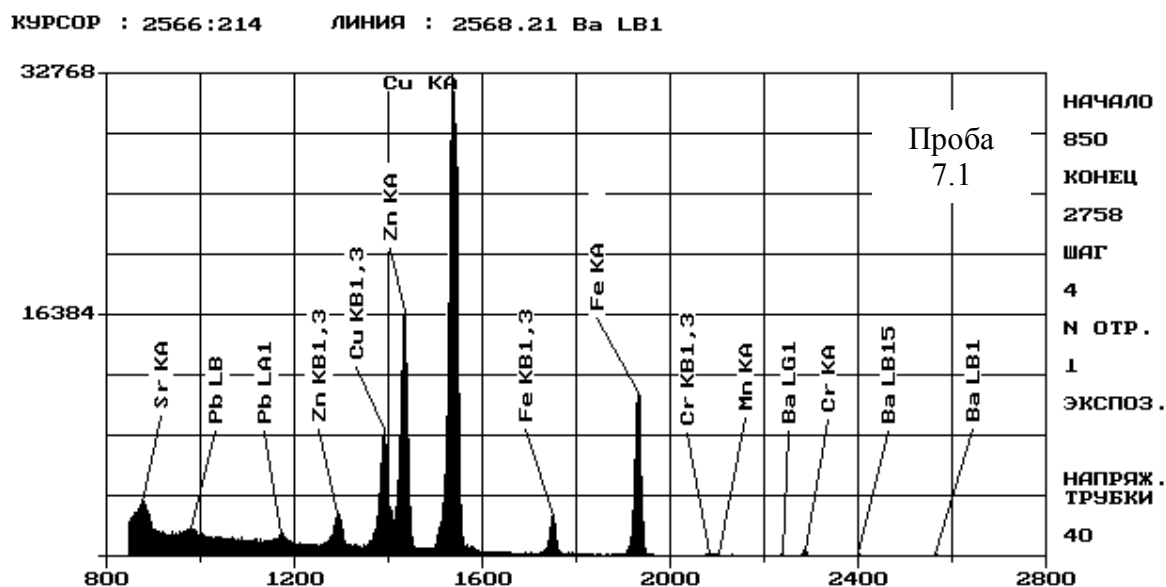
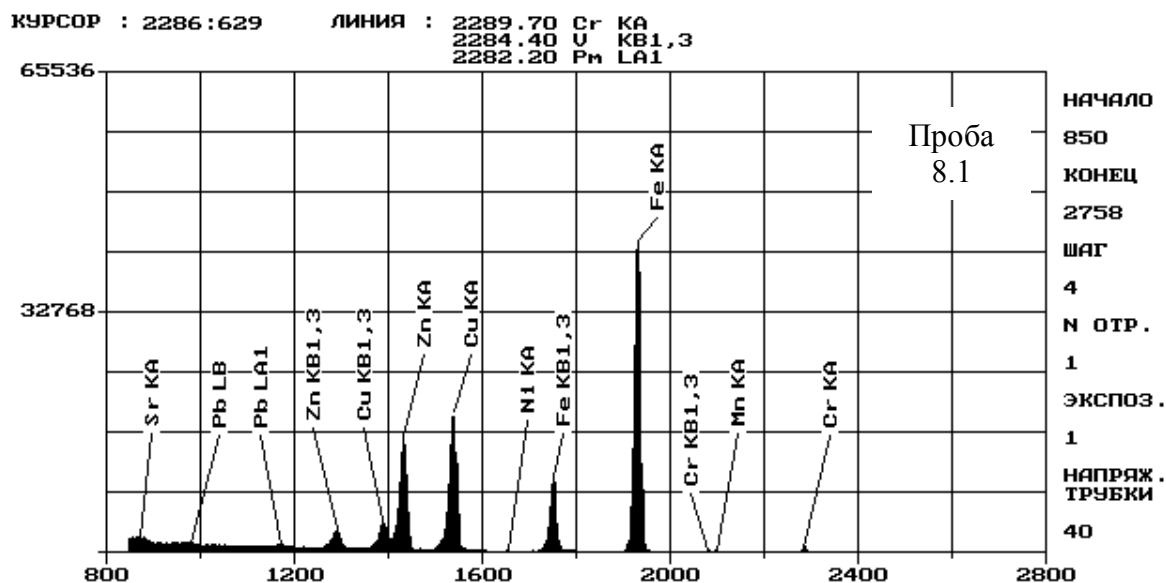
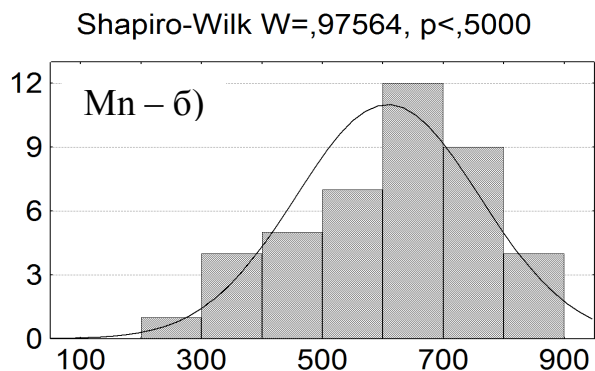
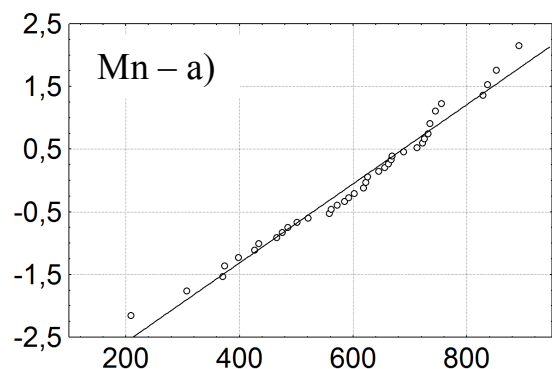
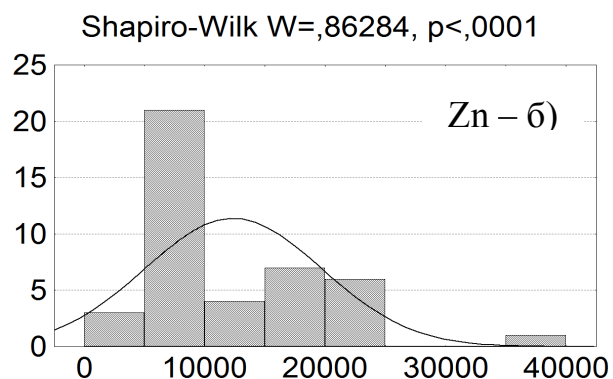
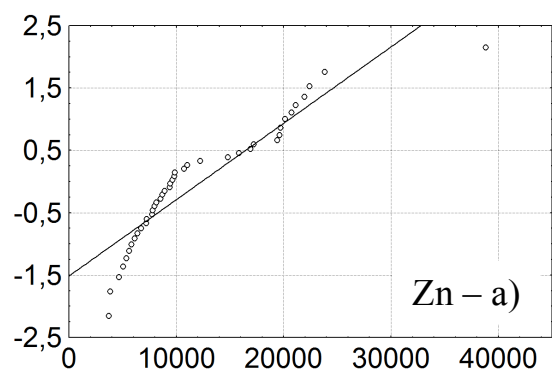
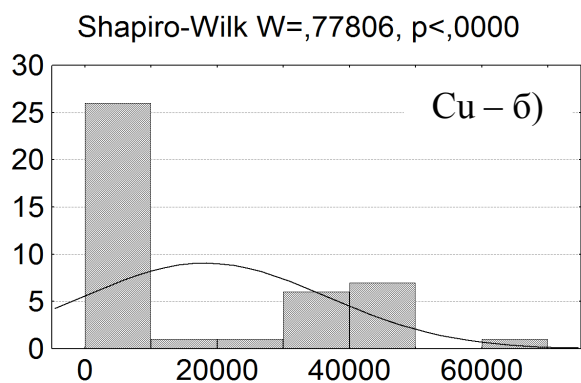
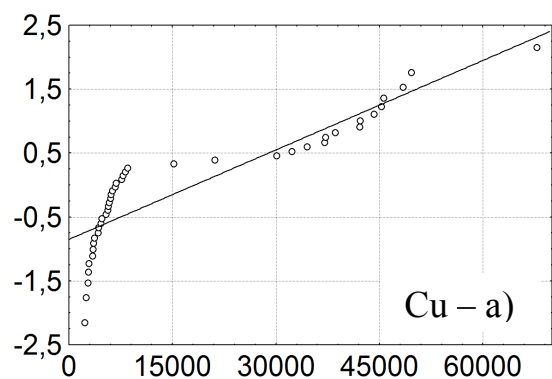
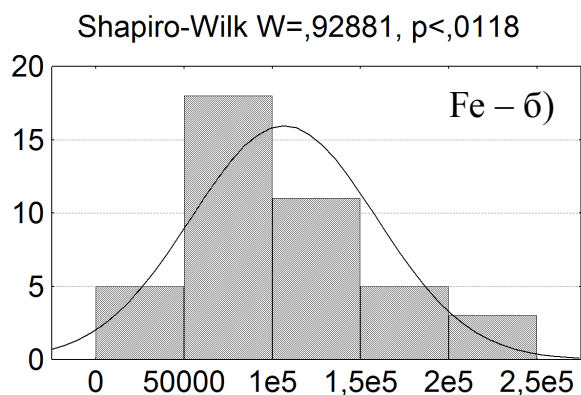
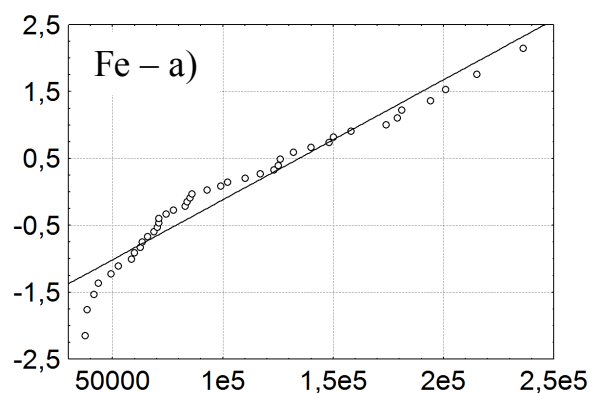


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентные спектры некоторых проб ТНП:
ось абсцисс – длина волны, 0,1нм; ось ординат – интенсивность, имп./с.

Найденные корреляции свидетельствуют о существовании в составе ТНП частиц (опилок) металлических сплавов.

Сумма 7-и указанных металлов (SM) характеризуется интервалом 53 – 337, Mean = 157 г/кг, $St.Dev./Mean = 37\%$. Отдельные металлы коррелируют с SM следующим образом (по величине r): Fe – 0.913, Mn – 0.570, Zn – 0.436, Cr – 0.403, Cu – 0.168, Ti – 0.077, Pb – -0.061. Полученные корреляции, а также результаты, описанные ниже о связи Cu и Zn, позволяют утверждать о *преобладании в металлической компоненте проб частиц (опилок, стружек) стали и сплавов на основе меди и цинка.*

Между ММ и отдельными металлами определяются очевидные корреляции, подтверждающие полученные результаты: Fe – 0.696; Cu, Pb, Ti – небольшие отрицательные.



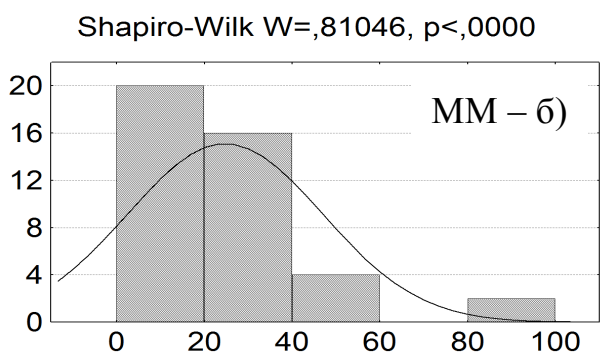
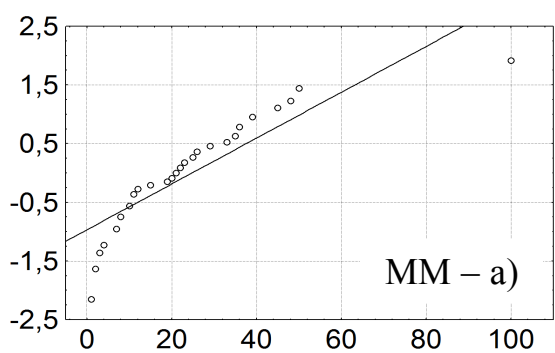
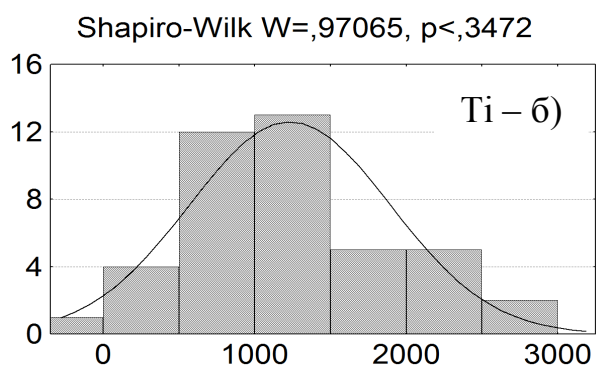
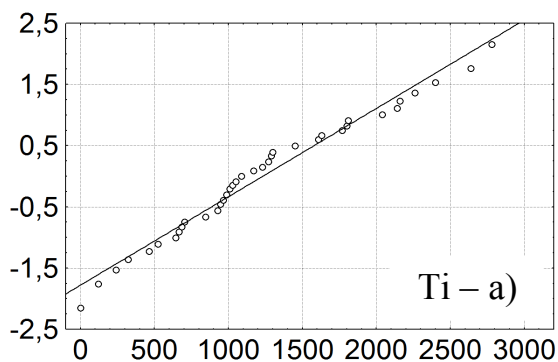
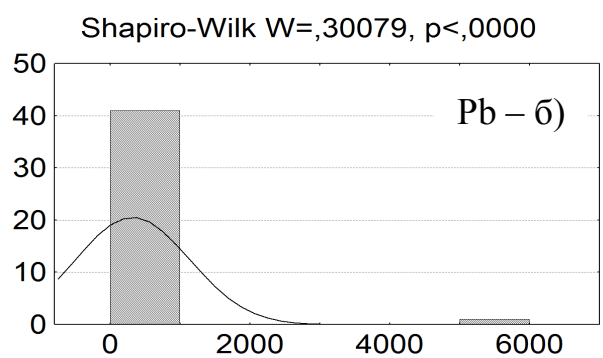
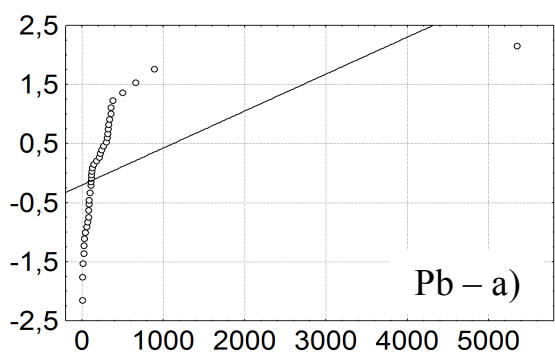
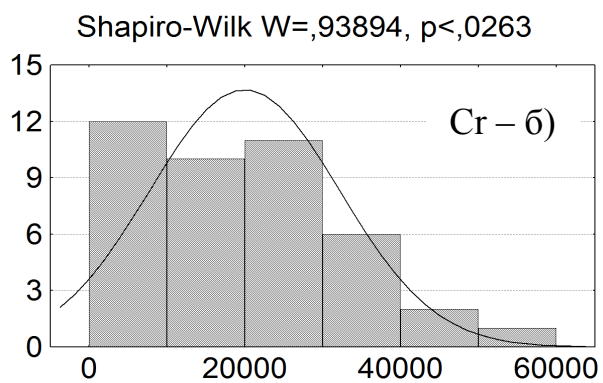
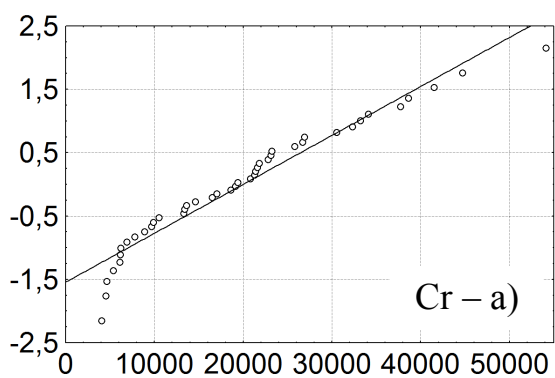


Рис. 2. Оценка нормальности распределений металлов $P_M(c)$, $M = \text{Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Pb, Ti, MM}$ (оси абсцисс – концентрации, c , мг/кг, MM – %):

- а) прямая – соответствует нормальному распределению, кружки – пробам;
 б) распределения количества проб.

Таблица 2

Распределения количества проб ТНП в зависимости от содержания (с) металлов

Металл М	Fe	Cu		Zn		Mn	Cr	Pb	Ti		ММ
% проб	69	62	31	50	31	79	93	98	95	50	90
Интервал содержания (с, г/кг)	50–150	0–10	30–50	5–10	15–25	0,3–0,8	0–40	0–1	0–2,5	0–1,5	0–40 %
$H_{95}\{P_M(c) = Normal\ Distrib.\}$	отв.	отв.		отв.		н.о.	отв.	отв.	н.о.		отв.

Примечание. Обозначения результатов тестирования H_{95} с достоверностью 95 % гипотеза: «отв.» – отвергается, «н.о.» – не отвергается.

Использование статистических процедур древовидной кластеризации данных позволило подтвердить, уточнить и несколько расширить полученные связи.

Для этого результаты измерений в табл. 1 стандартизовались (путем центрирования и нормирования стандартным отклонением) после чего выполнялась кластеризация.

Результаты в виде дендрограммы представлены на рис. 3.

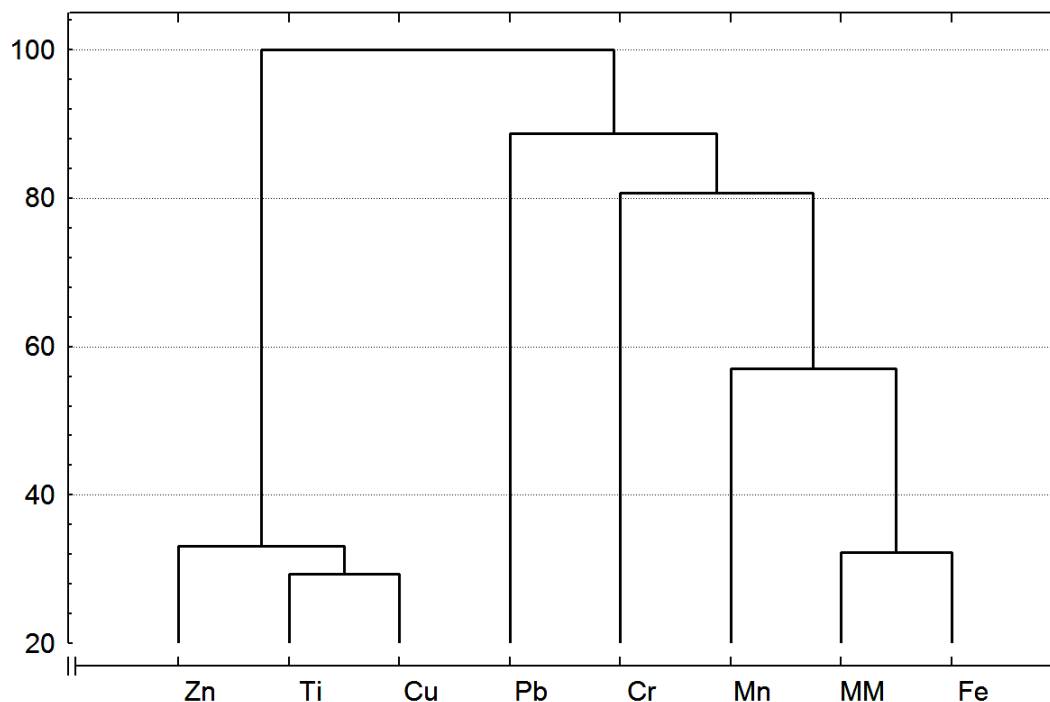


Рис. 3. Дерево кластеризации для металлов в составе ТНП
(правило слияния – невзвешенное парно–групповое среднее,
мера расстояния – корреляция Пирсона):
ось абсцисс – обозначения металлов;
ось ординат – нормированное расстояние между кластерами, %.

В соответствии с проведенной кластеризацией наиболее тесные связи определяются между Fe – MM и Zn – (Ti – Cu), Cr – (Mn – (Fe – MM)).

Их наличие поясняется вышеизложенными причинами.

Наибольшую корреляцию с насыпной плотностью проб, которая исследована и описана в [1], имеет Zn, $r = 0.643$.

Для Fe, Mn, Cu и Ti коэффициент r равен соответственно 0.181, 0.236, 0.416 и 0.444.

Наименьшими являются значения r для Cr и Pb: 0.054 и -0.066 соответственно.

Из этого следует, что часть массы разных проб можно частично связать с Zn, Cu и Ti. Для SM не существует высокой положительной корреляции с насыпной плотностью, $r = 0.395$.

Следовательно, масса проб ТНП определяется не только наличием в их составе указанных металлов, но и содержанием минеральных и органических компонентов.

Такая зависимость подтверждается обратной корреляцией, $r = -0.677$, между SM и L800 (потеря массы при прокаливании при 800 °С, описана в [2]). Для аналогичного показателя L400 степень обратной корреляции несколько уменьшается, $r = -0.596$.

Для выяснения источников и связи цинка и меди проводились отдельные исследования.

Медьсодержащие материалы выделялись из общей смеси в два этапа:

1) навеску помещали в конусную колбу и методом водного фракционирования вымывали легкие фракции, осадок фильтровали через бумажный фильтр и высушивали в сушильном шкафу;

2) из осадка с помощью источника магнитного поля удалялись MM (обогащение).

В оставшемся материале преобладали опилки красно-коричневого цвета. Большая часть навески полученного материала обладала растворимостью в азотной кислоте с образованием раствора синего цвета, что свидетельствует о наличии медьсодержащих солей.

Дальнейший вольтамперометрический анализ показал, что раствор содержит ионы Cu, Pb и Zn в узких диапазонах масс (табл. 3).

Полученные результаты свидетельствуют *как о наличии в пробах ТНП указанных металлов, так и их сплавов, в виде частиц (опилок, стружек)*.

Таблица 3

Масса (%) Cu, Zn и Pb в обогащенных тяжелых фракциях ТНП

№ и вид пробы	Cu	Zn	Pb
3.2	70	30	<0,5
4.2	70	29	1
Объединенная 1	55	39	6
Объединенная 2	64	35	1
Объединенная 3	68	32	<0,5
Объединенная 4	71	29	<0,5
<i>Mean</i>	66.3	32.3	1.6

8. Содержание легких элементов. Для отдельных проб определялись элементы Na, Mg, Al, Si, S. Измерения в пробах 3.1, 4.1, 8.1 и 1.8 выполнялись АО «Укррентген» методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра «Спрут В», стандартных образцов каолинов для Na, Mg, Al, Si.

Результаты приведены в табл. 4.

Содержание S близко (учитывая возможное наличие сульфатов, в частности, барита) к указанному в документации производителя и поставщика и приведенному в [2].

Из табл. 4 следует, что *представленность указанных элементов в выборочных пробах является достаточно стабильной (слабо варьирует) и в целом соответствует указанной в табл. 1 из [2].*

Таблица 4

Содержание легких элементов в пробах ТНП, % мас.

Химический элемент	Проба					<i>Mean</i>
	3.1	4.1	8.1	1.8 (натуральная)	1.8 (прокаленная)	
Na	0,48	0,38	0,41	0,48	0,70	0,44
Mg	1,22	1,59	1,02	1,60	1,75	1,36
Al	1,11	1,60	1,98	1,25	1,27	1,49
Si	3,58	3,20	3,70	3,54	3,46	3,51
S	0,77	0,65	0,78	—	—	0,73

9. Выводы и перспективы дальнейших исследований. В исходной документации ТНП описывается как «минеральные вещества», мелкодисперсная смесь твердых тел из 35 природных и техногенных компонентов ор-

ганической и минеральной природы, имеющих как интервальные так и точечные диапазоны возможного содержания. Установлено следующее.

Концентрации в ТНП металлов Fe, Cu и Cr близки к указанным в документах производителя и поставщика.

Обнаружены металлы Zn, Mn, Pb и Ti, прямая информация о которых в документации отсутствует.

Наличие Ti свидетельствует либо об отходах металлообрабатывающего производства, либо об абразивных материалах (карбид TiC).

Наибольшее среднее содержание (106,5 г/кг) имеет Fe, на порядок меньшее – Cr, Cu, Zn.

Содержание металлов (кроме Mn и Ti) в пробах не регулируется вероятностным механизмом нормального распределения, что свидетельствует об отсутствии единого технологического источника их поступления в пробы.

Суммарное содержание 7-и металлов характеризуется интервалом 53 – 337, со средним 157 г/кг.

Корреляции между металлами указывают на наличие в пробах частиц (опилок, стружек) сталей и цветных сплавов.

Отношение $Mean(Zn)/Mean(Cu) = 0.51$ свидетельствует о наличии меди, а также сплавов на основе меди и цинка.

Наибольшую корреляцию с насыпной плотностью проб имеет Zn ($r = 0.643$), Cu и Ti, т.е. вариабельность массы проб можно частично связать с этими металлами.

В пробах представлены легкие элементы Na, Mg, Al, Si, S, содержание которых слабо варьирует и в целом соответствует документации.

Заявленный в документации состав ТНП в основном подтверждается полученными результатами.

Однако номенклатура обнаруженных веществ шире: найдены также металлы, не присутствующие в указанных компонентах.

Существенная неоднородность и разнообразие проб по количественным показателям состава свидетельствует о множественности и различных источниках происхождения ТНП, об их вариабельности.

Такая неоднородность проб из различных мест и отдельных единиц тары поставщика не соответствует их точечному содержанию, приведенному в сопроводительной документации, и препятствует использованию ТНП как материала для указанных технологических целей.

В дальнейших исследованиях необходимо определить:

- 1) наличие специфических включений и признаков, указывающих на принадлежность компонентов ТНП к отходам;
- 2) возможности использования этих отходов как вторичного сырья;
- 3) экологическую опасность ТНП.

Весь комплекс исследований ТНП должен быть ориентирован на разработку методики экспертизы определения принадлежности рассмотренного класса веществ к отходам.

Список литературы: 1. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – физические и дисперсные характеристики / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2009. – № 40. – С. 74 – 88. 2. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – химический состав и свойства / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2010. – № 22. – С. 154 – 167. 3. Справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии / [сост. Вайнштейн Э.Е., Кахана М.М.]. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – 278. 4. Методика визначення концентрації титану, хрому, марганцю, заліза, кобальту, нікелю, міді, цинку, стронцію, свинцю в природних, питних, промислових стічних водах та донних відкладах методом рентгенофлуоресценції / Затв. головним метрологом БОМС з наукового і нормативно-методичного забезпечення Мінекобезпеки України 20.08.1996: Український науковий центр охорони вод. – Харків, 1996. – 17 с. 5. Свидетельство № 8–9/96 о метрологической аттестации методики выполнения измерений концентраций металлов в природных, питьевых, промышленных сточных водах, донных отложениях и твердых отходах / Госстандарт Украины: Харьковский центр стандартизации и метрологии (ХЦСМ). – Харьков, 1996. – 1+3 с.

Поступила в редколлегию 14.05.10

А.М. ІВАНОВ, докт. техн. наук, проф., ХДТУБА, м. Харків

ВПЛИВ МІСЦЯ ВВОДУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ЕФЕКТИВНІСТЬ РОБОТИ ТРУБНИХ МЛИНІВ

Запропоновані рішення з використання відходів целюлозо-паперової промисловості як поверхнево-активних речовин для інтенсифікації помелу в трубних млинах та визначено місце подачі їх у першу камеру трубних цементних млинів

Предложены решения по использованию отходов целлюлозно-бумажной промышленности в качестве поверхностно-активных веществ для интенсификации помола в трубных мельницах и определено место подачи их в первую камеру трубных цементных мельниц.

Suggested solutions for the use of waste cellulose-paper industry as a surface-active substances for intensifying grinding in tube mills and established the place of filing in the first chamber tube cement mills

У наш час застосування поверхнево-активних речовин (ПАР) при дрібнюванні матеріалів у трубних млинах загальновідомо й загальновизнано. Однак, ефективність застосування ПАР багато в чому залежить від способу їх уведення в млин.

Різними роботами підтверджене, що донедавна широко розповсюджений спосіб уведення ПАР на тарілчастий живильник малоефективний: поки добавка рівномірно розподілиться по поверхні всього матеріалу він устигає пройти камеру тонкого дрібнювання.

При такому способі введення ПАР їх функція зводиться в основному до усунення налипання матеріалу, що подрібнюється.

Застосування ПАР супроводжується не тільки зниженням міцності матеріалів, що розмелюються.

Адсорбція ПАР створює оболонку навколо часток матеріалу, тим самим запобігаючи агрегуванню й налипанню.

Вплив ПАР на процес руйнування матеріалів пояснює ефект адсорбційного зниження міцності, відкритий П.А. Ребиндером. ПАР знижує поверхневу енергію матеріалу, що руйнується, зменшуючи роботу утвору нових поверхонь.

Найтонші плівки ПАР мають більший надлишок вільної енергії, яка утворюється за рахунок енергії змочування.

При введенні ПАР у першу камеру в тонкорозпиленому стані їх дії значно ефективніше, тому що із самого початку процесу здрібнювання стикаються зі знову оголеними поверхнями матеріалу, що розмелюється, абсорбуються на їхніх поверхнях і діють ще і як знижувачі твердості.

Найкращі умови введення ПАР в млин у розпиленому виді створюються в тому випадку, якщо вони розчинені у воді.

Водяний розчин ПАР легко розпилюється за допомогою спеціальних пристроїв і крім того мінерали багатьох матеріалів мають високу гідрофільність (наприклад, цементний клінкер) і сильно адсорбують на знову утворених поверхнях воду.

Уже сама вода, як указують деякі автори, викликає значне адсорбційне зниження міцності матеріалів при їх помелі.

При здрібнюванні цементного клінкера подача води в тонкодисперсному виді в останню камеру дозволила підвищити продуктивність млина.

Крім того, подача води в область високих температур забезпечує ефективний відбір тепла.

Автором запропоновано уведення ПАР в трубні млини при помелі цементного клінкеру в першу камеру в тонкорозпиленому виді.

При такому способі введення ПАР зниження міцності матеріалів на самому початку процесу обумовлює зниження середньозваженого діаметра кулі за рахунок видалення з асортиментів завантаження куль більших діаметрів, що позитивно позначається на роботі млина в цілому.

Застосування ПАР супроводжується не тільки зниженням міцності матеріалів, що розмелюються.

Адсорбція ПАР створює оболонку навколо часток матеріалу, тим самим запобігаючи агрегування й налипанню.

Важливо подавати ПАР не просто в першу камеру, але ще й знати на яку саме ділянку її це треба робити.

Дане питання має велике значення при розпилі ПАР в перші камери трубних цементних млинів для інтенсифікації процесу помела клінкеру й добавок.

Це пов'язане з тим, що з технологічних міркувань кількість ПАР, які подають у трубні млини, дуже незначна (як правило, не перевищує 0,3 % від ваги ПАР).

Тому дуже важливо з максимальною ефективністю використати цю невелику кількість ПАР, тобто визначити оптимальну зону розпилу ПАР по до-

вжині першої камери млина.

Оскільки на різних ділянках млина, згідно діаграми помела, перебувають фракції клінкера різної крупності, то практично питання зводиться до встановлення залежності впливу ПАР на міцність часток клінкеру різних розмірів з метою виявлення оптимальної зони подачі ПАР усередину першої камери трубного цементного млина.

Автором були проведені промислові дослідження по визначенню впливу ПАР на міцність клінкеру, а також дослідження по виявленню оптимальної зони розпилю ПАР усередину першої камери які показали, що у першій камері найбільшу опірність здрібнюванню мають фракції клінкеру 1 – 2 мм.

Так, згідно діаграмі помела, на ділянці млина, де зміст цієї фракції максимальний, спостерігається уповільнення процесу здрібнювання, тому доцільно використовувати поверхнево-активну добавку саме на цій ділянці першої камери млина.

Дослідження проводили на промисловому млині розміром 1×7м.

За поверхнево-активну речовину використовували 10 %-ний водяний розчин триетаноламіна (ТЕА).Слід нагадати, що ТЕА є відходом виробництва паперу.

Поверхнево-активна речовина розпилювалась за допомогою пневмофорсунки на ділянки, довжина яких від початку барабана млина знаходилась в межах від 0,75 до 1,75 діаметра млина, де дисперсність матеріалу, що подрібнюється, складала 75 – 50 % класу + 80 мкм, що відповідало найбільшій кількості важкоподрібнюваній фракції 1 – 2 мм.

Отримані дані приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Вплив зони розпилю ПАР на тонину помела цементу

Характеристика режиму помелу	Залишок на ситі 008, %	Питома поверхня, $\text{см}^2/\text{г}$	Фракція 0,2 – 30 мкм, %	Активність, 28 діб, $\text{кгс}/\text{см}^2$	Питома витрата енергії, кВт/т
Помел без уведення ТЕА	11,1	3020	50	474	35,4
З уведенням 0,025 – 0,3 % ТЕА на весь матеріал першої камери	8,3	3110	54	514	33,6
З уведенням 0,01 – 0,15 % ТЕА в зону важкоподрібнюваної фракції	5,7	3420	60	575	32,3

Для одержання порівняльних даних були проведені помели з уведенням поверхнево-активної речовини шляхом розпилення її розчину спочатку на всю поверхню матеріалу першої камери млина, потім тільки на ділянку з важкоподрібнюваною фракцією та без уведення поверхнево-активної речовини.

Продуктивність млина у всіх трьох випадках підтримувалася сталою.

При помелах фіксувалася тонина помела готового продукту та питома витрата електроенергії.

Спрямоване введення ПАР в зону важкоподрібнюваних фракцій дозволяє знизити витрати поверхнево-активної речовини, підвищити питому поверхню цементу на 10 – 15 % при тім же часі помела у порівнянні з відомим способом, а так само знизити питомі витрати електроенергії.

НДЩемент(ом) був розроблений новий ефективний і порівняно дешевий ПАР, отриманий на основі лігносульфонатів технічних – ЛСТМ-1 (модифікований ТЕА).

Частка вмісту ТЕА в інтенсифікаторі ЛСТМ-1 не перевищує 0,1 %.

Дія, що інтенсифікує ПАР, які утворюють адсорбційно-активне середовище, зв'язана зі зниженням міцності матеріалу, що подрібнюється, на стадії грубого помела, зменшенням налипання й агрегування на стадії тонко-го здрібнювання, а також зміною рухливості цементу.

Ефективність дії ПАР підвищується при здрібнюванні клінкерів з високими дефектністю структури й адгезійно-аутогезійними властивостями та знижується при помелі клінкеру з легкоздрібнюваними пористими добавками, а також з добавками, що знижують ступінь налипання (пісок, трепел, шлаки), при вологості шихти більш 1,5 – 2 % [1, 2].

Дослідження впливу місця контакту та кількості нового інтенсифікатора помелу ЛСТМ-1 на процес здрібнювання (дисперсні характеристики, продуктивність, питомі енерговитрати) проводилися на цементних млинах розміром 3×14 м, що працюють по відкритому циклі помела, при здрібнюванні бездодакового портландцементу марки 500 і марки 400 з добавкою 15 – 17 % основного шлаку.

Результати дослідів наведені в табл. 2.

Досліди проводили на п'ятих режимах, що відрізнялися кількістю ЛСТМ-1 і способом його подачі.

У режимі 1 млин працював без використання ЛСТМ-1.

Таблиця 2

Вплив режиму подачі ЛСТМ-1 на чинники помела

Номер режиму	Номер режиму		Продуктивність Q, т/год	Питома витрата електроенергії Э, кВт·год/т	Межа міцності при стиску R _{сж28} , МПа	Э/R _{сж28} , 10 ⁻² , кВтг/т/МПа
	ΣR ₀₀₈ , %	S, див ² /м				
Портландцемент марки 500						
1	10,0	3040	46,2	42,8	50,5	84,7
2	9,2	2810	48,4	40,6	50,4	80,6
3	9,0	2830	51,1	38,1	50,9	74,9
4	10,1	2820	51,9	37,4	50,0	74,9
5	9,3	2800	52,8	37,0	51,4	72,0
Портландцемент марки 400						
6	12,4	2830	44,6	44,0	42,7	103,0
7	11,9	2900	46,8	41,7	42,1	99,0
8	12,0	2840	48,9	40,1	42,0	95,5
9	10,3	2950	50,2	38,7	43,4	89,2
10	10,2	3080	51,8	37,8	45,4	83,3

Примітка: На режимах 2 і 7 добавку подавали на тарілчастий живильник. Кількість ЛСТМ-1, % на режимах 2, 3, 7 і 8 – 0,01; на режимах 4 і 9 – 0,015; на режимах 5 і 10 – 0,02.

У режимах 2 і 7 водяний розчин ЛСТМ-1 подавали безпосередньо на тарілчастий живильник, у режимах 3, 8, 4, 9, 5 і 10 інтенсифікатор помела ЛСТМ-1 вводили в першу камеру млина за допомогою спеціальної пневмофорсунки в тонкодисперсному (розпиленому) стані на визначену ділянку млина, яку, відповідно до рекомендацій автора, визначали на основі аналізу діаграми помела як місце перебування найбільш міцної фракції і з урахуванням рухливості ПАР.

У нашому випадку ця ділянка складала 1,5 – 2,5 м від кришки корпуса млина. В усіх випадках ЛСТМ -1 подавали в 10-процентному водяному розчині.

Як видно з табл. 2 при порівняно однаковій дисперсності цементу на режимах 2 і 7 продуктивність млинів збільшилася на 2,2 – 2,3 т/г і відповідно знизилася питома витрата електроенергії.

У режимах 4, 5 і 9, 10 продуктивність агрегатів збільшилася на 5 – 7 т/г, а питомі енерговитрати знизилися на 4,6 кВт·г/г.

При цьому характеристики міцності істотно не змінилися (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив ЛСТМ-1 на характеристики міцності цементу

Номер режиму	Нормальна густина, %	В/Ц	Термін тужавлення, год-хвилин		Границя міцності (МПа) у віці (діб)					
					При нормальному твердінні				при пропарці через 1 добу	
			Початок	Кінець	на згин		на стиск		На згин	На стиск
					3	28	3	28		
Портландцемент марки 500										
1	27,0	0,39	3-00	5-25	4,53	6,96	28,5	50,5	5,00	31,6
2	26,5	0,38	2-45	3-45	5,03	6,90	30,6	50,4	5,18	37,6
3	25,5	0,38	2-45	4-45	5,30	7,11	28,0	50,9	5,32	32,1
4	25,75	0,38	3-00	4-45	4,36	7,12	26,7	50,0	5,05	33,0
5	26,25	0,38	2-25	5-55	4,88	6,73	30,2	51,4	5,08	34,7
Портландцемент марки 400										
6	26,25	0,37	2-30	4-25	4,01	6,43	24,4	42,7	4,37	25,1
7	25,75	0,37	3-25	5-30	4,34	6,36	20,9	42,1	4,62	26,9
8	27,0	0,37	2-35	4-35	4,02	6,80	20,7	42,0	4,45	25,2
9	25,75	0,37	3-35	5-00	4,33	6,38	22,1	43,4	4,33	26,7
10	26,25	0,37	3-05	5-20	5,02	6,60	24,9	45,4	4,86	29,2

Примітка: Номери режимів, умови подачі добавки ЛСТМ-1 і ступінь помела такі ж самі, що і в табл. 2.

Ефективність дії ЛСТМ-1 у режимах 4, 5 і 9, 10 підтверджується і при оцінці по основному чиннику $\mathcal{E}/R_{сж28} \cdot \text{кВт} \cdot \text{г/т/МПа}$ – питомим енерговитратам на 1 МПа міцності.

Висновок.

Найбільш ефективним і економічним способом є введення водяного розчину ПАР у першу камеру за допомогою спеціальної пневмофорсунки в тонкодисперсному (розпиленому) стані на визначену ділянку кульової камери млина, де, відповідно до рекомендацій автора, знаходиться максимальна кількість найбільш міцної фракції матеріалу, що подрібнюється..

ПАР, як інтенсифікатори помела, підвищують ефективність роботи млинів і тоді, коли в них не спостерігається налипання матеріалу на молольні тіла і футерівку.

Використання технічних лігносульфонатів має важливе народногосподарське значення для їхньої утилізації як відходів целюлозно-паперових підприємств і є в той же час (при їхній модифікації) дешевим способом інтенсифікації помела цементу.

Наприклад, введення в млини ПАР у кількості від 0,01 по 0,03 % (по сухій речовині) у виді 10 – 12 % водяного розчину, в залежності від структури, хіміко-мінералогічного і гранулометричного складу клінкеру та добавок, дисперсності цементу, способу подачі ПАР і типорозміру млинів дозволяє збільшити їх продуктивність на 10 – 20 % і знизити питомі витрати електроенергії на 8 – 15 % (без погіршення міцносних властивостей в'язучого і без додаткових капітальних витрат) .

Список літератури: 1. *Богданов В.С.* Механическое оборудование предприятий промышленности стройматериалов. Оборудование для помола материалов / [В.С. Богданов, В.З. Пироцкий, Н.П. Несмеянов и др.]. – Белгород: БелГТАСМ, 1998. – 180 с. 2. *Карибаев К.К.* Поверхностно-активные вещества в производстве вяжущих материалов / К.К. Карибаев. – Алма-Ата: Наука, КазССР, 1980. – 336 с.

Надійшла до редколегії 27.10.10

УДК 663.911:663.916.3

В.В. ЄВЛАШ, докт. техн. наук, проф., ХДУХТ,
І.М. ДЕМИДОВ, докт. техн. наук, проф., НТУ “ХП”,
О.В. НЄМІРІЧ, канд. техн. наук, доц., ХДУХТ,
А.В. ГАВРИШ, наук. співроб., ХДУХТ, м. Харків

ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ЗАЛІЗОВМІСНОЇ ДІЄТИЧНОЇ ДОБАВКИ НА ЯКІСТЬ ГЛАЗУРІ ДЛЯ КОНДИТЕРСЬКИХ ВИРОБІВ ПІД ЧАС ЗБЕРІГАННЯ

В статті визначено вплив залізовмісної дієтичної добавки «Гемовітал» на якість шоколадної і кондитерської глазурі для кондитерських виробів під час зберігання. Застосовано волюметричний метод дослідження процесу окиснення жиру в глазурі для кондитерських виробів та вплив антиоксиданту «Фітрокс» на терміни зберігання глазурі для кондитерських виробів.

В статье определено влияние железосодержащей диетической добавки «Гемовитал» на качество шоколадной и кондитерской глазури для кондитерских изделий во время хранения. Использован волуметрический метод исследования процесса окисления жира в глазури для кондитерских изделий и влияние антиоксиданта «Фитрокс» на сроки хранения глазури для кондитерских изделий.

In the article certainly influence of dietary addition of «Hemovital», which contain organic iron on quality of chocolate and pastry glaze for pastries wares during storage. The original method of research of process of that oxidization of fat are applied in a glaze for pastries wares and influence of antioxidant of «Fitrox» on shelf-lives glaze for pastries wares.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Здоров'я людини більш ніж на 90 % визначається його харчовим статусом, тобто ступенем забезпеченості організму енергією і комплексом харчових речовин. Будь-яке відхилення від так званої формули збалансованого харчування приводить до порушення функцій організму, особливо якщо ці відхилення досить виражені і тривалі за часом. Одним з найважливіших компонентів для організму людини є залізо, оскільки входить до складу гемоглобіну, міоглобіну, відіграє першорядну роль у багатьох біохімічних реакціях.

Для забезпечення організму людини потрібно надходження з продуктами харчування загального заліза в кількості 15 – 17 мг або 2 – 3 мг гемового (органічного) заліза [1].

На сьогодні, як показують статистичні дані, зростання доходів населення і культури споживання солодощів сприяє збільшенню попиту на високоякісні шоколадні вироби, глазуровані торти та тістечка, шоколадні пасти, маси з кисломолочного сиру з какао, глазуровані сирки, шоколадні коктейлі, тощо. Тому численні наукові дослідження останніх років присвячені підвищенню харчової та біологічної цінності кондитерської продукції завдяки внесенню біологічно активних речовин, таких як вітаміни, макро- та мікроелементи, харчові волокна.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Огляд сучасної літератури показав, що розробки в напрямку збагачення глазури для кондитерських виробів на біологічно активні речовини, є поки що одиничними. Так, відомий спосіб виробництва глазури для кондитерських виробів завдяки внесенню замість какао-продуктів порошку з кісточок винограду, а також додаванню молочно-солодового продукту [2]. Внесення вказаних інгредієнтів дозволяє збагатити напівфабрикат біологічно активними речовинами і виключити з його рецептури кошкову сировину завдяки використанню доступної сировини. Розроблено технологію глазури при заміні частини какао-порошку на фрукто-

во-овочевий порошок, що також сприяє підвищенню харчової цінності оздоблювального напівфабрикату [3]. Відомі технології глазури для морозива з функціональними властивостями за використання екстрактів меліси лікарської, м'яти перцевої та фенхеля звичайного. Напівфабрикати мають сприятливі органолептичні характеристики і можуть бути джерелом поповнення організму людини комплексом біологічно активних речовин природного походження при споживанні кондитерських виробів [4 – 6].

Добавками, що часто застосовується для збагачення харчових продуктів на залізо, є неорганічна його форма – сульфат або лактат заліза. Проте, вони є водорозчинними і крупнодисперсними речовинами, що обмежує їх застосування в технологіях окремих харчових продуктах, зокрема жировмісних.

З огляду на це актуальним є збагачення кондитерських виробів на гемове залізо і, зокрема, шляхом введення залізовмісних дієтичних добавок в оздоблювальні напівфабрикати – глазури.

Мета та завдання статті. Метою досліджень є визначення впливу залізовмісної дієтичної добавки «Гемовітал» на якість шоколадної і кондитерської глазури для кондитерських виробів під час зберігання.

Виклад основного матеріалу дослідження. Розроблено технології глазури для оздоблення кондитерських виробів різного фізіологічного призначення залежно від вмісту гемового заліза: масового споживання – вміст дієтичної добавки «Гемовітал» в складі глазури 10 %; лікувально-профілактичного призначення – 15 %; лікувального призначення – 20 % [7...9]. Збалансованість отриманої глазури за гемовим залізом досягається введенням різної масової частки жирового напівфабрикату, який має співвідношення жирової основи до дієтичної добавки «Гемовітал» як 2 : 1 [10].

Проте, не дивлячись на позитивні моменти збагачення глазури на залізо, вірогідно, що залізовмісні дієтичні добавки можуть знижувати стійкість жирової основи глазури до окиснення. Дане припущення базується на відомій залежності швидкості окиснення жирів від вмісту металів змінної валентності [11, 12]. Механізм процесу пояснюється суттєвим підвищенням швидкості ініціювання реакції окиснення жиру.

Виходячи з цього, проведено дослідження з впливу залізовмісної дієтичної добавки «Гемовітал» на якість глазури для кондитерських виробів, до рецептурного складу якої входить жировий напівфабрикат з пальмоядровою та какао-олією.

Для досліджень було взято наступні зразки:

1 – жировий напівфабрикат на основі пальмоядрової олії з використанням дієтичної добавки «Гемовітал»;

2 – жировий напівфабрикат на основі пальмоядрової олії з використанням какао-порошку;

3 – жировий напівфабрикат на основі какао-олії з використанням дієтичної добавки «Гемовітал»;

4 – жировий напівфабрикат на основі какао-олії з використанням какао-порошку;

5 – глазур шоколадна на основі какао-олії з використанням 10 % дієтичної добавки «Гемовітал»;

6 – глазур шоколадна на основі какао-олії з використанням 15 % дієтичної добавки «Гемовітал»;

7 – глазур шоколадна на основі какао-олії з використанням 20 % дієтичної добавки «Гемовітал»;

8 – глазур кондитерська на основі пальмоядрової олії з використанням 10 % дієтичної добавки «Гемовітал»;

9 – глазур кондитерська на основі пальмоядрової олії з використанням 15 % дієтичної добавки «Гемовітал»;

10 – глазур кондитерська на основі пальмоядрової олії з використанням 20 % дієтичної добавки «Гемовітал»;

11 – глазур шоколадна на основі какао-олії з використанням какао-порошку;

12 – глазур кондитерська на основі пальмоядрової олії з використанням какао-порошку.

Швидкість окиснення жиру в зразках жирових напівфабрикатів та глазури можна дослідити за допомогою волюметричної установки в модельних умовах, шляхом визначення періоду індукції, як це рекомендовано в літературі [13].

Відомо [14 – 16], що термін зберігання масла та олій залежить від великої кількості чинників: наявності в них активаторів, інгібіторів, наявності металів змінної валентності, температури зберігання, води, кисню та інше.

Проте, всі ці чинники прямо або опосередковано враховуються в виразі:

$$\tau = f n [\ln H] : V_i$$

де: τ – період індукції, с; f – коефіцієнт інігібірування; n – число активних

груп в молекулі інігібітору; $[InH]$ – концентрація інігібітору, моль/л;
 V_i – швидкість ініціювання окиснення, моль/л·с

Період індукції (τ) – час, протягом якого швидкість окиснення надто незначна і концентрація продуктів окиснення вельми низька. Це може відбуватись і в відсутності інігібіторів в системі. Рослинні олії практично завжди містять такі інігібітори. Інігібітор (антиоксидант) гальмує окиснення, забезпечуючи обривання ланцюгів на кривій окиснення жиру у прискорених умовах (підвищена температура). Період індукції в цих модельних умовах є пропорційним періоду індукції окиснення жиру в умовах, прийнятих для зберігання.

Результати дослідження періоду індукції дослідних зразків жирових напівфабрикатів та глазурі наведено в таблиці.

Виходячи з методики дослідження було використано ініціатор азоізобутиронітрил (АІБН) в концентрації $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, який вносили в досліджувані зразки.

З огляду на теоретичні посилення і для підтвердження того факту, що додавання даного ініціатору не змінює тенденцій кінетики окиснення, а також для можливості скорочення терміну досліджень, було визначено період індукції також в зразках жирових напівфабрикатів (1, 2, 3, 4) без внесення ініціатору.

Таблиця

Період індукції (х 60 с) дослідних зразків жирових напівфабрикатів та глазурі

Зразок	$[АІБН] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л	Без ініціатору джерела вільних радикалів
1	15,1	29,6
2	113,0	232,3
3	37,8	102,0
4	138,0	261,0
5	100,0	–
6	87,0	–
7	50,0	–
8	63,0	–
9	43,0	–
10	20,0	–
11	127,0	–
12	77,0	–

Як видно з даних таблиці, додавання залізовмісної дієтичної добавки «Гемовітал» до жирової системи суттєво знижує період індукції окиснення всіх досліджуваних зразків. Результати дослідження підтвердили тенденції зменшення періоду індукції в дослідних зразках жирового напівфабрикату з додаванням «Гемовітал» і без використання ініціатору джерел вільних радикалів, що дало можливість не дублювати експерименти на зразках глазури. Виходячи з результатів дослідження, термін зберігання кондитерської або шоколадної глазури, до складу якої входить «Гемовітал», виявляється значно нижчим, ніж у контролі. Слід зазначити, що за однакових масових часток дієтичної добавки «Гемовітал» в дослідних зразках період індукції пальмоядерної олії помітно нижчий, ніж у какао-олії, як в абсолютному вимірі, так і відносно контролю. Це можна пояснити тим, що в какао-олії міститься в значній кількості ефективний власний антиоксидант, що гальмує процес окиснення даного жиру.

Крім того, жирові напівфабрикати та глазури з вмістом какао-порошку за традиційною технологією або з додаванням какао-порошку за часткової його заміни на дієтичну добавку «Гемовітал» (зразки 2, 4, 5, 8, 11, 12) відрізняються збільшеним періодом індукції порівняно зі зразками, що містять лише дієтичну добавку «Гемовітал». Це пояснюється також вмістом антиоксидантів в складі какао-порошку, які виявляють інігібіруючу дію на окиснення жирів.

З огляду на отримані результати, для подолання негативної тенденції зниження періоду індукції жирових напівфабрикатів та глазури з їх використанням, до складу яких входить дієтична добавка «Гемовітал», необхідно вносити антиоксиданти. Оскільки кондитерська або шоколадна глазур антианемічної спрямованості з використанням дієтичної добавки «Гемовітал» призначена для масового, лікувально-профілактичного та лікувального харчування, то антиоксиданти повинні бути біогенного походження.

Враховуючи специфіку дослідних зразків можна висунути наступні вимоги до антиоксиданту: ефективно затримувати розвиток окислювальних процесів в жирах напівфабрикату та глазури під час зберігання; добре розчинятись у жирах; додавання його не повинне надавати продукту запаху, стороннього смаку, навіть при тривалому зберіганні; не повинен виявляти шкідливої у фізіологічному відношенні дії, а навпаки бажано мати додатковий позитивний фізіологічний ефект як антиоксидант; сповільнювати окиснення й нежирових харчових продуктів; бути доступним; досить поширеним та відносно

дешевим.

Серед природних антиоксидантів більш за все за такими вимогами підходить суміш токоферолу (вітамін Е) з аскорбілпальмітатом (жиророзчинна форма вітаміну С) у співвідношенні 1 : 5. Такий антиоксидант випускають окремі фірми, наприклад, фірма Даніско (Данія), під назвою «Фітрокс». Рекомендована масова частка антиоксиданту 0,012...0,03 % до маси олії.

В задачу подальших досліджень входило визначення раціональної масової частки даного антиоксиданту до маси олії, яка б забезпечила термін зберігання кондитерської або шоколадної глазурі з додаванням залізовмісної дієтичної добавки «Гемовітал» не менший, ніж глазурі, до складу якої входить лише какао-порошок. Дослідження проводили шляхом встановлення періоду індукції кондитерської та шоколадної глазурі з додаванням залізовмісної дієтичної добавки «Гемовітал» в процесі зберігання з метою визначення масової частки антиоксиданту «Фітрокс». Результати досліджень наведено на рис. 1 та рис. 2.

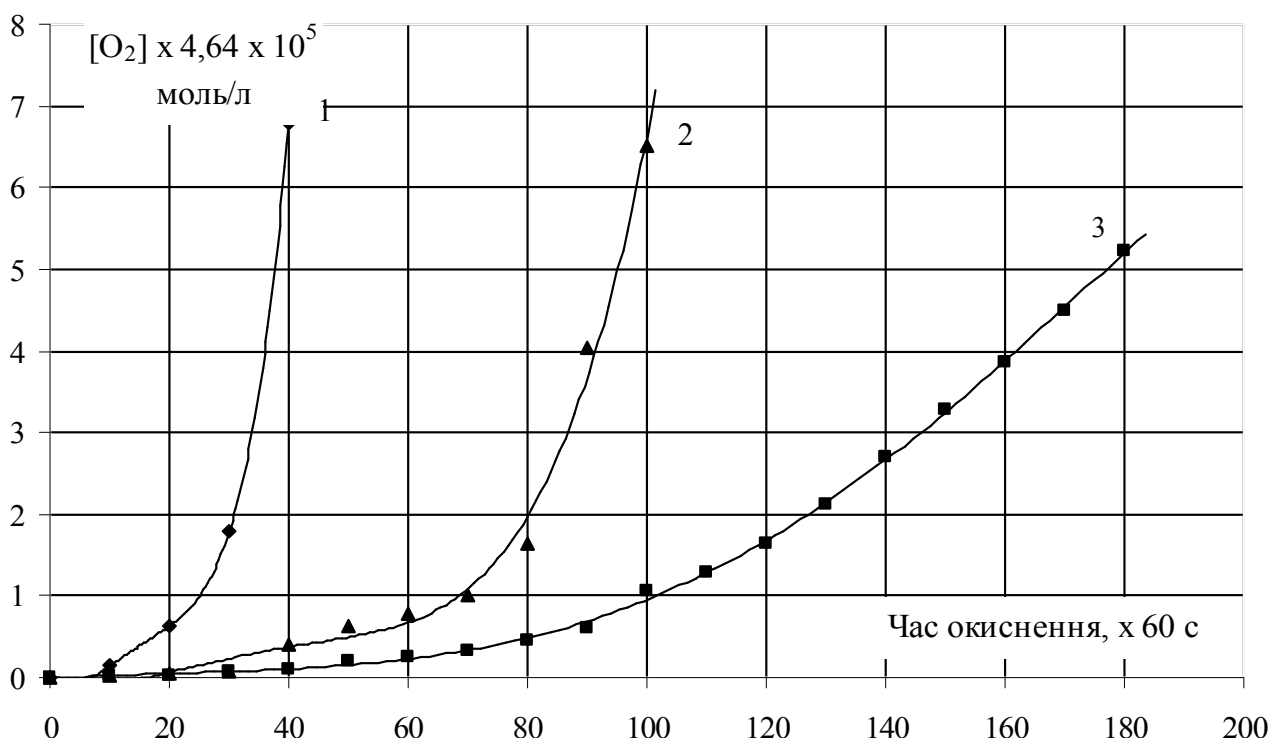


Рис. 1. Крива поглинання кисню в дослідних зразках глазурі:

1 – глазур на основі пальмоядрової олії з використанням 20 % дієтичної добавки «Гемовітал»;

2 – глазур на основі пальмоядрової олії з використанням 20 % дієтичної добавки «Гемовітал» і додаванням 0,03 % антиоксиданту до маси олії;

3 – глазур на основі пальмоядрової олії з використанням какао-порошку (контроль).

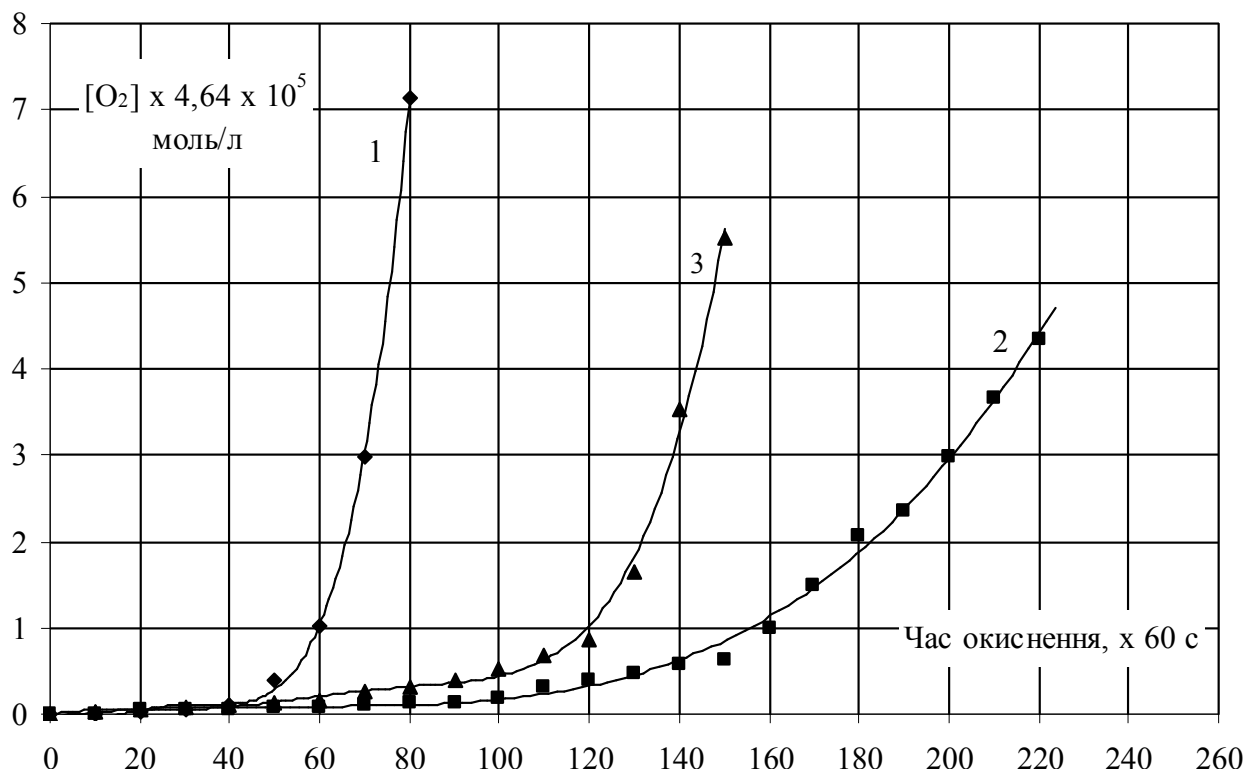


Рис. 2. Крива поглинання кисню в дослідних зразках глазури:

- 1 – глазур на основі какао-олії з використанням 20 % дієтичної добавки «Гемовітал»;
- 2 – глазур на основі какао-олії з використанням 20 % дієтичної добавки «Гемовітал» і додаванням 0,015 % антиоксиданту до маси олії;
- 3 – глазур на основі какао-олії з використанням какао-порошку (контроль).

Як показали результати досліджень на рис. 1 та 2 для глазури кондитерської на основі пальмоядрової олії з використанням дієтичної добавки «Гемовітал» у масовій частці 20 % до маси рецептурної суміші (зразок 10) достатньою виявилась масова частка антиоксиданту 0,026 % до маси олії, при цьому період індукції складав 79×60 с, тобто лише дещо перевищив період індукції контрольного зразка глазури без додавання дієтичної добавки «Гемовітал».

Додавання до глазури кондитерської на основі пальмоядрової олії з використанням дієтичної добавки «Гемовітал» в кількості 20 % до маси рецептурної суміші даного антиоксиданту в масовій частці 0,03 % до маси олії забезпечує величину періоду індукції – 99×60 с, тобто це на 20 % перевищує період індукції контрольного зразку на основі пальмоядрової олії з використанням какао-порошку.

Таким чином, додавання до кондитерської глазури на основі пальмоядрової олії з 20 % «Гемовітал» антиоксиданту «Фітрокс» в кількості 0,03 % до

маси олії забезпечить термін зберігання такої глазури не менший (а взагалі більший на 20 %), ніж такий у глазури без додавання «Гемовітал».

Звичайно, якщо ведення дієтичної добавки «Гемовітал» буде меншим за 20 %, то ця кількість антиоксиданту забезпечить ще більший період індукції і, відповідно, термін зберігання глазури. Для глазури на основі какао-олії з використанням 20 % дієтичної добавки «Гемовітал» (зразок 7) достатньою виявилась масова частка антиоксиданту 0,012 % до маси какао-олії, при цьому період індукції сягнув 122 x 60 с.

Тобто він дещо поступається (на 4 %) періоду індукції контрольного зразка глазури без додавання залізовмісної добавки.

Внесення до дослідного зразка глазури антиоксиданту в масовій частці 0,015 % до маси какао-олії забезпечує величину періоду індукції – 146 x 60 с, тобто це на 15 % перевищує період індукції контрольного зразку.

Таким чином, додавання до шоколадної глазури на основі какао-олії з максимальною масовою часткою «Гемовітал» (20 %) антиоксиданту «Фітрокс» в кількості 0,015 % до маси жирової основи забезпечить термін зберігання такої глазури не менший, а взагалі більший на 15%, ніж у контрольного зразка глазури без «Гемовіталу».

Висновки.

1. Встановлено, що додавання до глазури для кондитерських виробів залізовмісної дієтичної добавки «Гемовітал» сприяє окисненню жирової основи за показником періоду індукції.

2. Доведено, що введення до рецептурного складу глазури з дієтичною добавкою «Гемовітал» антиоксиданту «Фітрокс» в масовій частці 0,015 – 0,03 % (до маси олії) дозволяє подовжити терміни зберігання даних жировмісних оздоблювальних напівфабрикатів у порівнянні з контрольними зразками.

Список літератури: 1. Євлаш В.В. Наукові основи технології дієтичної добавки і харчових продуктів антианемічного спрямування зі стабілізованим гемовим залізом: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора техн. наук: 05.18.16. / В.В. Євлаш. – Х. – 2009. – 42 с. 2. Патент № 21956 Україна, A23D 9/007 МПК (2006). Спосіб виробництва глазури для кондитерських виробів / Пласкисій Г.С., Колесник М.М., Галицька В.І., Хорохонько К.І., Гайдукова В.Ю. – № 94127832; заявл. 01.12.94; опубл. 30.04.98, Бюл. № 2. 3. Патент № 6838 Україна, A23G1/100 UA/ Композиція для одержання глазури / Снежкін Ю.Ф., Шапар Р.О. – № 20041209970; заявл. 06.12.04; опубл. 16.05.05, Бюл. № 5. 4. Деклараційний патент на винахід № 63606 А Україна, A61 P 25/20 МПК (2006). Склад глазури для морозива з функціональними властивостями меліси / Штена С.В., Українець А.І.,

Солов'янчик І.В. – № 2003054280; заявл. 13.05.2003; опубл. 15.01.04, Бюл. № 1. **5.** Деклараційний патент на винахід № 63607 А Україна, А61 Р 25/24 МПК (2006). Склад глазурі для морозива з функціональними властивостями м'яти / *Штена С.В., Українець А.І., Солов'янчик І.В.* – № 2003054281; заявл. 13.05.03; опубл. 15.01.04, Бюл. № 1. **6.** Деклараційний патент на винахід № 63608 А Україна, А61 Р 1/16 МПК (2006). Склад глазурі для морозива з функціональними властивостями фенхеля / *Штена С.В., Українець А.І., Солов'янчик І.В.* – № 2003054282; заявл. 13.05.03; опубл. 15.01.04, Бюл. № 1. **7.** Глазур для кондитерських виробів. Технологічна карта № 4. – [Затверджена 10-12-09]. – ХДУХТ, 2009. – 2 с. **8.** Глазур для кондитерських виробів лікувально-профілактичного призначення. Технологічна карта № 5. – [Затверджена 10-12-09]. – ХДУХТ, 2009. – 2 с. **9.** Глазур для кондитерських виробів лікувального призначення. Технологічна карта № 6. – [Затверджена 10-12-09]. – ХДУХТ, 2009. – 2 с. **10.** *Погожих М.І.* Технологія жирового напівфабрикату для кондитерської та шоколадної глазурі антианемічного спрямування / [*М.І. Погожих, В.В. Євлаш, О.В. Нєміріч, А.В. Гавриш*] // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі. – 2010. – Вип. 1 (11). – С. 10 – 19. **11.** *Денисов Е.Т.* Механізм гомогенного розпаду молекул в жидкой фазі. *Итоги науки и техники. Серия: кинетика и катализ* / *Е.Т. Денисов.* – М. : ВИНТИ, 1981. – 157 с. **12.** *Хімія жирів* / За ред. *Ф.Ф. Гладкого.* – Х.: НТУ «ХП», 2002. – 452 с. **13.** *Руководство по методам исследования учета и контроля в масложировой промышленности: в 6 т. / Под общей редакцией У.И. Тросько и А.Н. Мироновой.* – [3-е изд.]. – Л.: Тип. ВНИИЖа, 1982. – Т. 4. – 427 с. **14.** *Денисов Е.Т.* Механізм жидкофазного окислення кислородсодержащих соединений / *Е.Т. Денисов, В.И. Мицкевич, В.Е. Агабеков.* – Минск: Наука, 1975. – 336 с. **15.** *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / *Н.Н. Семенов.* – М.: Изд. АН СССР, 1958. – 685 с. **16.** *Ушкалова В.Н.* Стабильность липидов пищевых продуктов / *В.Н. Ушкалова.* – М.: Агропромиздат, 1988. – 152 с.

Надійшла до редколегії 28.10.10

Т.О. ШЕВЧЕНКО, канд. техн. наук, ст. наук. співроб.,
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
м. Дніпропетровськ, Україна

О.С. МИХАЙЛЮТА, канд. техн. наук, наук. співроб.,
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
м. Дніпропетровськ, Україна

В.В. КОЛЕДА, канд. техн. наук, пров. наук. співроб.,
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
м. Дніпропетровськ, Україна

В. КИСЛИЧНИЙ, студент, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ, Україна

ВПЛИВ РЕЖИМУ ВИПАЛУ НА ВЛАСТИВОСТІ ГЛАЗУРНИХ ПОКРИТТІВ

В статті приведені дослідження впливу режимів випалу на структуру та основні технологічні і експлуатаційні властивості глазурей, які використовуються у виробництві санітарної кераміки. Встановлено, що температурно-часові режими випалу дослідних глазурних покриттів з тривалістю перебування в зоні розплавленого стану глазури 2,5 – 3 години є оптимальними, тому що забезпечують формування щільної структури без пухирців та дефектів, високий блиск, білизну та хімічну стійкість покриттів, що навіть перевищують характеристики глазурованих виробів, випалених в умовах заводу.

В статье приведенные исследования влияния режимов обжига на структуру и основные технологические и эксплуатационные свойства глазурей, которые используются в производстве санитарной керамики. Установлено что температурно-часовые режимы обжига опытных глазурных покрытий с длительностью пребывания в зоне расплавленного состояния глазури 2,5 – 3 часа является оптимальными, потому что обеспечивают формирование плотной структуры без пузырьков и дефектов, высокий блеск белизны и химическую стойкость покрытий, которые даже превышают характеристики глазурованных изделий, выжженных в условиях завода.

In the paper are presented investigations of influence burning conditions on the structure and main properties glazes for sanitary wares productions. It has been established that temperature-time burning conditions experimental glaze covers at the smelting state zone 2,2 – 3 hour are optimal, because are provided the formation of the dense structure without defects, high shine, whiteness and chemical resistance covers.

Постановка задачі досліджень. Тонкокерамічні вироби покривають глазур'ю з метою підвищення технічних, експлуатаційних та декоративних

властивостей. Використання цінних якостей глазурі можливе тільки в тому випадку, коли вона підбирається до конкретних властивостей черепка, на який наноситься. Але навіть при ретельно підбраному складі глазурі, може спостерігатися погіршення зовнішнього вигляду виробів та виникнення дефектів. Вказане свідчить про те, що для кожного складу існує оптимальний температурно-часовий режим, якого необхідно дотримуватись для отримання виробів високої якості.

Метою даної роботи явилось визначення оптимального режиму випалу глазурованих санітарних виробів, а в якості об'єкту дослідження було обрано сиру цирконвміщуючу поливу, яка характеризувалась наступними властивостями: залишок на ситі № 0063 – 0,03 %; густина – 1770 кг/м³; ТКЛР – $5,9 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Описання експерименту та аналіз результатів. Глазурний шлікер вологістю 40% наносили на висушені керамічні зразки методом пульверизації і випалювали в електричній камерній печі за різними температурно-часовими режимами.

Відомо [1 – 3], що при формуванні склоподібного глазурного покриття на висушеному керамічному виробі відбуваються різні фізико-хімічні процеси як в черепку і глазурному покритті, так і в контактному шарі. Ці процеси дуже складні, але від їх правильного проведення залежить якість глазурного покриття і виробів, що особливо проявляється при однократному випалі санітарної кераміки.

Для вивчення процесів, що відбуваються в дослідній глазурі при нагріванні, був проведений її диференціально-термічний аналіз (рис. 1).

Результати аналізу показали наявність ендоефекту при температурах 520 – 575 °С, який може бути пов'язаний з дегідратацією каоліну та модифікаційним перетворенням β-кварцу в α-кварц.

Більш значний ендоефект з максимумом при температурі 780 °С супроводжується значною втратою маси 7,2 % і, вірогідно, обумовлений розкладанням карбонатів кальцію, магнію, барію та тальку, кількість яких в складі поливи більше 20 %.

При подальшому нагріванні до температури 1070 °С проходить поступове розплавлення глазурі, а екзоефект при 1130 °С – може характеризувати кристалізацію циркону.

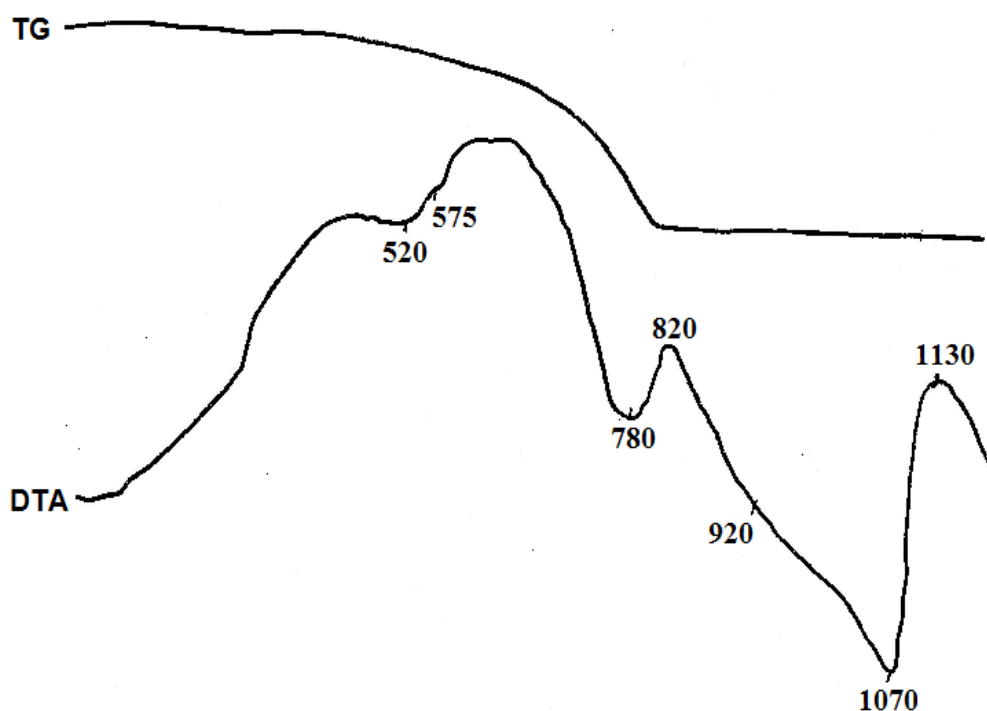


Рис. 1. Криві DTA та TG дослідної сирової цирконової глазурі

Літературні дані [4, 5] свідчать, що заглушеність сирих цирконових полив забезпечується відбиттям світла від кристаликів циркону, які не встигають розчинитися в склоподібному розплаві глазурі під час випалу.

Але їх кількість залежить не тільки від тонкості помелу циркону, його вмісту в складі глазурі та концентрації лужних оксидів, які сприяють утворенню розчинних в розплаві лужних цирконатів, але й тривалості нагріву глазурі від температури появи легкоплавких евтектик ($\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) до максимальної температури випалу з урахуванням витримки.

Причому, недовге перебування глазурі при максимальних температурах випалу може не забезпечити проходження всіх необхідних реакцій в глазурному шарі (розкладання компонентів, силікатоутворення, склоутворення, освітлення та ін.), що не дозволить отримати покриття з добрим розливом, без наявності пухирців, наколів.

Дуже довга витримка глазурного покриття в високотемпературному інтервалі випалу сприятиме зниженню в'язкості склорозплаву та підвищенню розчинності в ньому циркону. Це може привести до зменшення заглушеності та білизни покриття.

З метою визначення впливу режиму випалу на властивості глазурі, дослідні зразки випалювали при різних температурно-часових умовах (рис. 2).

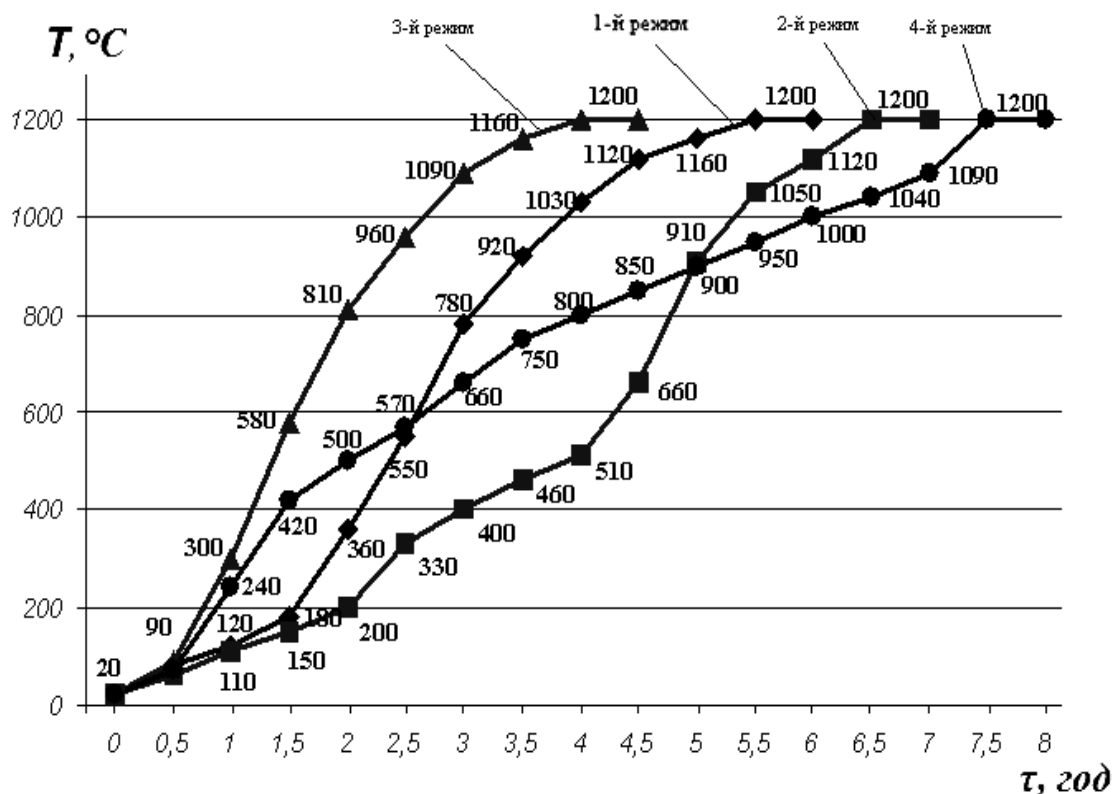


Рис. 2. Температурно-часові режими випалу глазурованих дослідних зразків

Як видно з рис. 2, найбільш швидкий випал характерний для другого (2,25 годин перебування від температури 800 до 1200 $^\circ\text{C}$), а найбільш тривалий (4,0 години) – для четвертого режимів.

Для визначення інтенсивності глушіння та наявності в термооброблених глазурях циркону, був зроблений рентгенофазовий аналіз (рис. 3), який показав, що найбільшою інтенсивністю кристалізації циркону характеризується глазур, яка пройшла термообробку за першим і третім режимами тривалістю 3 – 2,5 години.

Найменша інтенсивність ліній, характерних для циркону, відмічена після термообробки за четвертим режимом.

Останнє можна пояснити більшою розчинністю ZrSiO_4 в глазурному розплаві на протязі 4,0 годин, що зменшує кількість кристалічної фази.

Найбільш важливими властивостями глазурних покриттів є в'язкість та поверхневий натяг склорозплаву при температурі випалу, а також білизна, блиск та хімічна стійкість покриттів.

В'язкість розплаву оцінювали довжиною розтікання глазурних кульок по нахиленим під кутом 45 $^\circ$ керамічним зразкам (рис. 4).

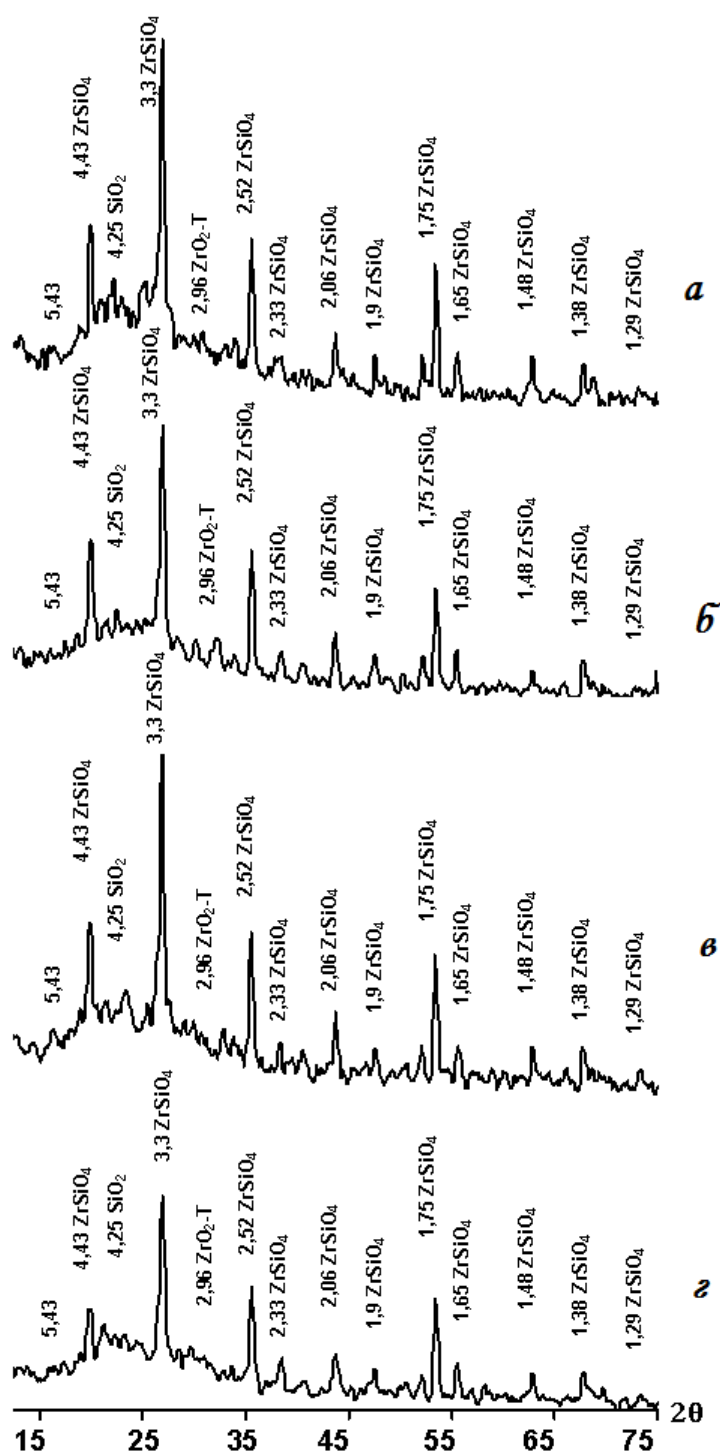


Рис. 3. Рентгенограми цирконової глазурі після випалу за I (а), II (б), III (в) та IV(г) режимами

Як свідчать отримані результати, найбільшу текучість глазурей відмічено для режимів I та III, при реалізації яких термін перебування в зоні температур розплавленого стану глазурі складає 2,5 – 3 години.

Менший термін перебування не забезпечує такої текучості.

При більш тривалому перебуванні глазурі в зоні високих температур підвищується розчинність в розплаві циркону і, відповідно, знижується текучість глазурі.

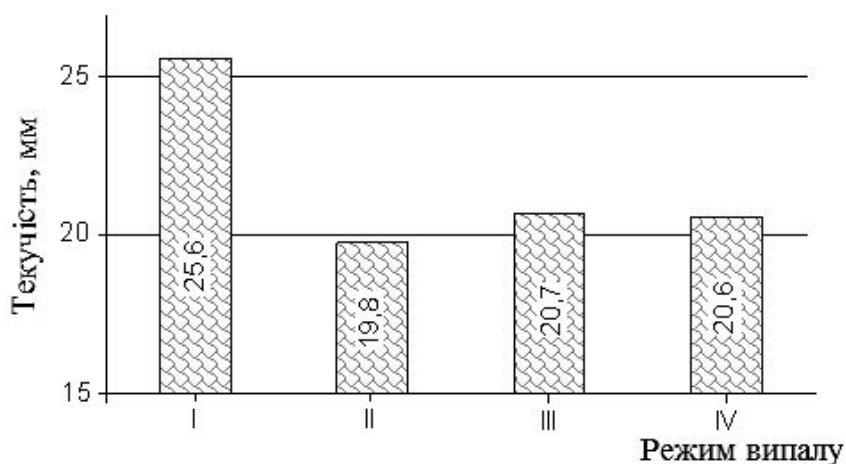


Рис. 4. Текучість глазурі при різних режимах випалу

Зміна текучості, в'язкості і поверхневого натягу розплавлених глазурей значною мірою обумовлює формування покриттів та їх якість.

Відомо [6], що в поверхневому шарі склопокриття має більш рівномірну будову, яка змінюється по мірі наближення до поверхні черепка внаслідок проростання глазурі кристалами муліту, наявності новоутворень від взаємодії розплаву з матеріалом черепка і проникнення в його пори.

Структуру глибинних шарів глазурей, випалених за різними режимами, було досліджено на оптичному мікроскопі NU-2 у відбитому світлі (рис. 5).

Встановлено, що найбільша однорідність без помітних пухирців, характерна для глазурей, випалених за I та III режимами.

Режим II не забезпечує повного видалення газів, які сприяють утворенню округлих пухирців, наявність котрих після найбільш тривалого випалу можна пояснити перевипалом і частковим скипанням розплаву глазурі.

Ці процеси впливають також на оптичні властивості глазурних покриттів, які наведені на рис. 6.

Якщо порівняти оптичні характеристики зразків з тривалістю знаходження їх в межах розплавленого стану глазурі при 800 – 1000 °С, то можна зробити висновок, що для дослідної поливи оптимальний час знаходження в визначеній області складає 2,5 – 3,0 години, що підтверджується всіма проведеними дослідженнями (рис. 7).

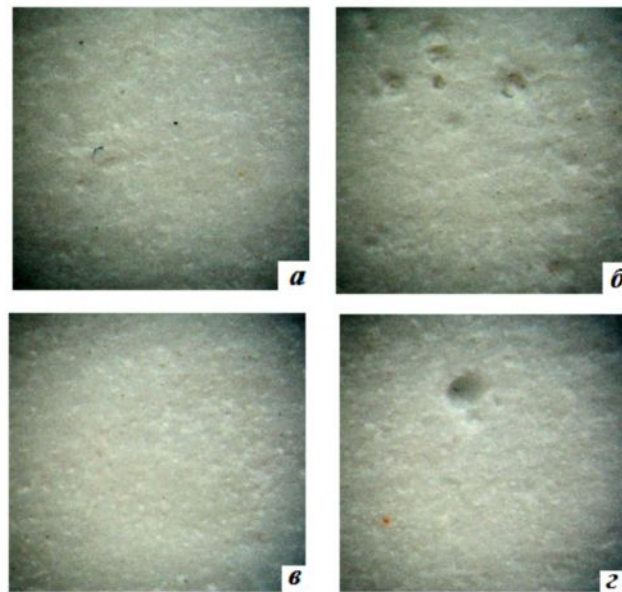
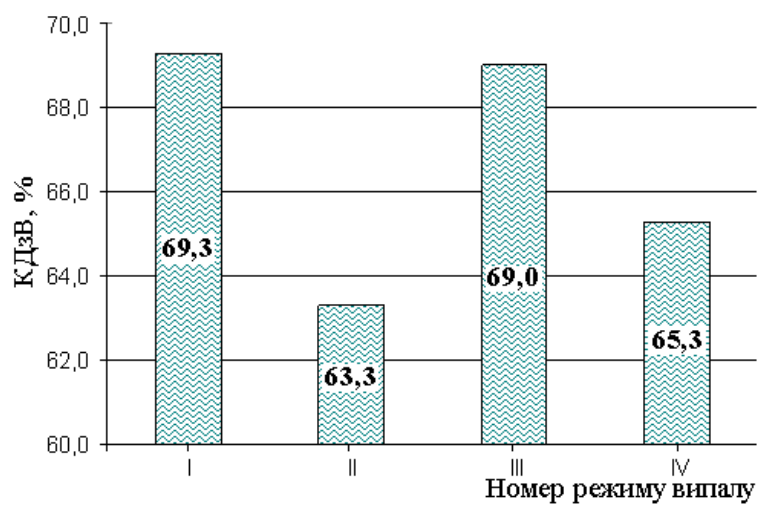
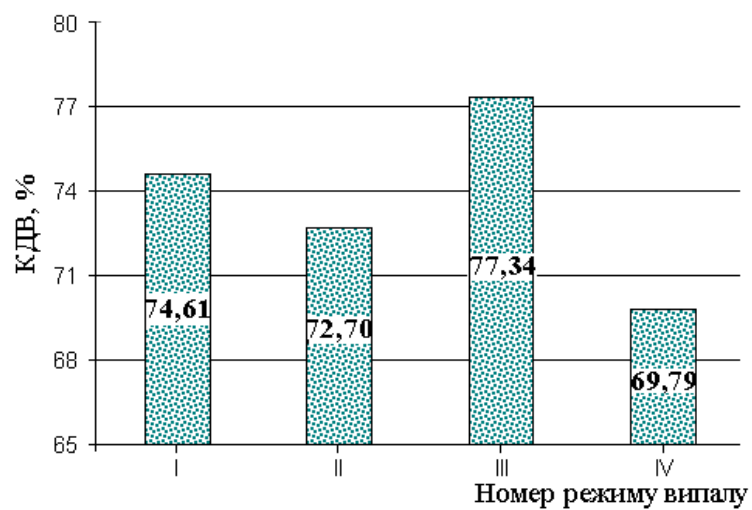


Рис. 5. Мікроструктура дослідних глазурей, випалених за режимами:
а – I, б – II, в – III, г – IV, збільшення $\times 80$



а



б

Рис. 6. Залежність блиску (а) та білизни (б) глазурованих зразків від режиму випалу

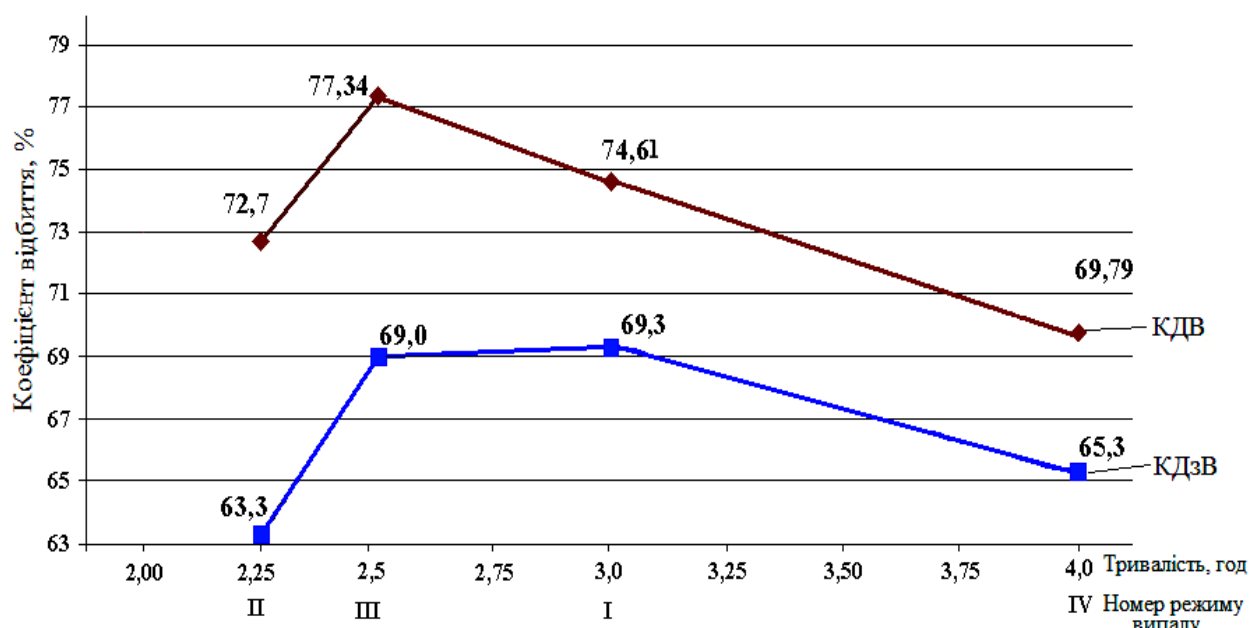


Рис. 7. Вплив режимів випалу на оптичні властивості глазурних покриттів

Зменшення або продовження тривалості витримки знижує оптичні характеристики глазурного шару.

Важливою характеристикою санітарних виробів є їх хімічна стійкість [7], обумовлена умовами експлуатації. Результати визначення кислото-стійкості глазурних покриттів на підставі порівняння значень блиску до і після добової обробки 4 %-ою оцтовою кислотою показали, що найбільші втрати блиску за коефіцієнтом дзеркального відбиття характерні для покриттів, випалених за II (0,9 %) і IV (0,6 %) режимами.

Це співпадає з отриманими раніше результатами визначення структури глазурей та їх властивостей.

Висновки та рекомендації.

В результаті проведених досліджень можна зробити висновок, що температурно-часові режими випалу дослідних глазурних покриттів з тривалістю перебування в зоні розплавленого стану глазурі 2,5 – 3 години є оптимальними, тому що забезпечують формування щільної структури без пухирців та дефектів, високий блиск, білизну та хімічну стійкість покриттів, що навіть перевищують характеристики глазурованих виробів, випалених в умовах заводу.

Використання цих режимів дозволить зменшити на 2 – 3 години тривалість нагрівання та знизити енергетичні витрати і собівартість санітарних виробів.

Перелік літератури: 1. Мороз, И.И. Совершенствование производства фарфоро-фаянсовых изделий / И.И. Мороз, А.И. Сидоренко, Б.И. Мороз. – К.: Техника, 1988. – 272 с. 2. Носова З.А. Глухие циркониевые глазури для санитарно-технических изделий / З.А. Носова, М.Е. Яковлева // Стекло и керамика. – 1953. – № 3. – С. 17 – 18. 3. Носова З.А. Циркониевые глазури / З.А. Носова. – М.: Стройиздат, 1973. – 192 с. 4. Квятковская К.К. Процесс кристаллизации циркона в глазурах / К.К. Квятковская, О.С. Грум-Гржимайло, В.С. Митрохин // Стекло и керамика. – 1974. – № 14. – С. 24 – 25. 5. Крупкин Ю.С. Глушение фарфоровой глазури тонкодисперсным цирконом / Ю.С. Крупкин, Е.Л. Морозова // Исследование керамического сырья и совершенствование технологических процессов в производстве фарфоровых изделий: Рос. конф. 1990 г.: тезисы докл. – М.: 1990. – С. 21 – 27. 6. Тарабина И.В. Структурные особенности легкоплавких нефритованных глазурей / [И.В.Тарабина, А.П.Зубехин, Н.Д.Яценко, В.П.Ратькова] // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов: 7 Междунар. конф., 18-21 марта 1998 г.: тезисы докл. – С-Пб., 1998. – С. 280. 7. Воеводин, В.И. Нефритованные глухие глазури для санитарных керамических изделий / В.И. Воеводин // Стекло и керамика. – 2000. – № 7. – С. 23 – 24.

Надійшла до редколегії 16.09.10

УДК 546.824-31:66.046.51

Я.І. ВАХУЛА, докт. техн. наук, проф., НУ «Львівська політехніка»,
Х.С. БЕСАГА, аспірант, НУ «Львівська політехніка»

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ РОЗЧИНЕННЯ ТА ГІДРОЛІЗУ КОМПОНЕНТІВ ПРИ ОДЕРЖАННІ СТАБІЛЬНИХ ТИТАНОВМІСНИХ РОЗЧИНІВ

В статті пропонується оптимальний режим розчинення і гідролізу компонентів для одержання високоякісного нанодисперсного порошку титан (IV) оксиду, допованого сіркою (S-TiO₂). Встановлено оптимальний склад однорідного титановмісного розчину, стабільного в часі.

В статье предлагается оптимальный режим растворения и гидролиза компонентов для получения высококачественного нанодисперсного порошка титан (IV) оксида, допованого серой (S-TiO₂). Установлен оптимальный состав однородного титансодержащего раствора, стабильного во времени.

The optimal sequence of dissolution and hydrolysis of components for the receipt of high-quality sulphur-doped titanium dioxide nanopowder (S - TiO₂) has been offered in the article. The optimal composition of stable in time homogeneous titancontaining solution has been set.

Висока термостійкість, дисперсність і хімічна інертність титан (IV) оксиду (TiO_2) забезпечили його широке використання у лакофарбовій промисловості, у виробництві пластичних мас, лінолеуму і штучного волокна, перлону і віскозного шовку, найвищих сортів білого паперу, гумових виробів, пудри кремів та інших косметичних продуктів [1].

Поряд з тим, можливість отримання наночастинок TiO_2 і їх придатність до модифікування забезпечує використання останнього як високоефективного фотокаталізатора.

Так, зменшення розмірів частинок матеріалу не тільки покращує існуючі властивості, такі як каталітична активність, міцність, реакційна здатність, але й викликає появу нових – оптичних, електричних, діелектричних, магнітних, фотокаталітичних і ін.

Модифікування структури TiO_2 іонами сірки дозволяє сенсibilізувати його фотокаталітичну здатність у видимий діапазон спектру.

На сьогоднішній день існує багато методів, які дозволяють отримати нанокристалічні матеріали.

Їх ефективність визначається здатністю продукувати матеріал з високою хімічною однорідністю, монодисперсністю і відсутністю агрегації.

У даній роботі порошок S- TiO_2 синтезовано шляхом термального золь-гель методу.

Передумовами створення регульованої наноархітектури порошку S- TiO_2 є приготування стабільних в часі та однорідних розчинів.

У попередніх роботах [2, 4] було одержано порошок S- TiO_2 , де вихідними компонентами для приготування розчинів служили тетрабутоксититан (ТБТ), тіосечовина (ТС) та етанол (ЕС).

При цьому встановлено, що порядок приготування титановмісних розчинів не впливає на властивості кінцевого продукту.

Приготовані розчини однорідні, однак з часом спостерігались ознаки їх розшарування.

До недоліків цієї технології можна віднести значну витрату та високу вартість розчинника $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Тому виникла потреба у створенні більш стабільних вихідних розчинів з мінімальним вмістом етанолу шляхом його повної або часткової заміни.

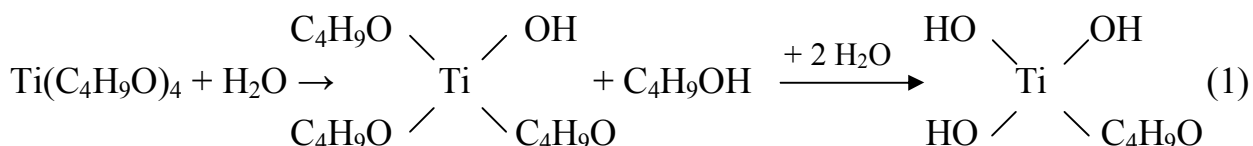
На основі одного із вихідних складів [4] для досліджень розроблено VI схем одержання розчинів:

I	II	III	IV	V	VI
ТС+ЕС (розчинення) ↓	ТС+В (розч.) ↓	ТС+ЕС (розч.) ↓	ТС+В (розч.) ↓	ТС+Б (розч.) ↓	ТС+В (розч.) ↓
ТБТ+ЕС (гідроліз)	ТБТ+Б+В (гідроліз)	ТБТ+Б+В (гідроліз)	ТБТ+ЕС (гідроліз)	ТБТ + Б + В (гідроліз)	ТБТ + В (гідроліз)

Б – бутанол, В – вода

Одержання розчину складається з трьох етапів: розчинення ТС, приготування гідролізату ТБТ та їх змішування. Недоліком I і IV схем є необхідність використання ЕС.

Схема VI – нетехнологічна, оскільки змішування ТБТ навіть з невеликою кількістю води викликає миттєвий гідроліз і виникнення неоднорідностей у розчині.



Приготування гідролізату ТБТ і його стабілізація.

Найбільш стабільними властивостями володіють розчини ТБТ в бутанолі, в які при концентраціях 0.1 М і нижче можна вводити більше двох еквівалентів води, не викликаючи при цьому гелеутворення.

З метою стабілізації гідролізату ТБТ його спочатку розчиняли у бутанолі (1), а потім інтенсивно перемішуючи, додавали воду (Схема II, III, V).

Сповільнення процесу гелеутворення в розведених розчинах ТБТ при використанні бутанолу як розчинника пояснюється рядом чинників: утворення стійких до подальшого гідролізу циклічних з'єднань; відсутність прямої залежності швидкості і глибини протікання гідролізу від співвідношення вода : ТБТ; попередження утворення хімічних зв'язків між окремими агрегатами шляхом розведення розчинів [3].

Тіосечовина, в свою чергу, найкраще розчиняється у бутанолі і воді при нагріванні. Виходячи з наведеного, оптимальними є схеми II і V. Однак, в обох випадках на певному етапі при додаванні до гідролізату ТБТ розчину ТС відбувається розшарування.

Тому виникає потреба зафіксувати момент розшарування і встановити оптимальний склад однорідного розчину (табл. 1).

Внаслідок постійного розшаровування розчину приготованого за схемою V не вдалось встановити його оптимальний склад.

Таблиця 1

Оптимальний склад розчину

Вихідні компоненти, мас. %	ТБТ	Б	ТС	В
Схема II	23,46	37,63	6,76	32,15

Для попередження агломерації колоїдних частинок отриманий однорідний розчин наведеного складу проходив ультразвукове оброблення протягом 2 хв. Подальше відбувалось термічне оброблення за різних умов (табл. 2).

Таблиця 2

Режими термічного оброблення розчину

Випаровування до стану пастоподібної суміші	—	Магнітна мішалка, з підігрівом, 3 – 4 год.	Автоклав, T = 100 °C, 1 доба
Сушіння до стану порошку бурого кольору	Сушильна шафа, T=120 °C, 2 доби	Сушильна шафа, T=120 °C, 1 доба	Сушильна шафа, T=120 °C, 1 доба
Випалювання	Електрична піч, T=500 °C, 2 год	Електрична піч, T=500 °C, 2 год	Електрична піч, T=500 °C, 2 год
Характер порошку	Білий, не дрібнодисперсний	Жовтогарячий, дрібнодисперсний	Білий, дуже дрібнодисперсний

Висновки.

Отже, можна стверджувати, що тип розчинника, спосіб гідролізу ТБТ та умови термооброблення впливають на стан розчинів і якість порошку.

Зокрема, підтверджено, що оптимальним розчинником для тіосечовини є вода, а гідроліз ТБТ найкраще проводити в середовищі бутанолу та води.

Крім цього, встановлено, що застосування стадії випаровування розчину дозволяє синтезувати дрібнодисперсний жовтогарячий порошок.

На основі аналізу попередніх досліджень [4] та одержаних результатів виявлено наступні технологічні особливості синтезу порошку:

- тип розчинника і спосіб гідролізу ТБТ впливає на стан розчину і якість порошку S-TiO₂;
- розмірність продукту зменшується при застосуванні ультразвукової обробки золю та випаленого порошку;
- стадія випаровування розчину забезпечує входження іонів сірки в структуру TiO₂ і, як наслідок, він отримує жовтогаряче забарвлення;
- збільшення температури випалювання і тривалості ізотермічної витримки негативно впливає на розміри частинок, викликаючи збільшення їх розмірів і агломерування.

Список літератури: 1. Ханик Я.М. Кінетика конвективного та конвективно-кондуктивного сушіння метатитанової кислоти (МТК) / Я.М Ханик, О.В.Станіславчук, В.П. Дулеба // Наук. вісник УкрДЛТУ: зб. наук.-техн. праць. – Львів. – 2006. – № 16/5 – С. 107 – 114. 2. Вахула Я.І. Дослідження титановмісних розчинів і продуктів їх сушіння / Я.І. Вахула, Х.С. Бесага // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 1. – С. 97 – 100. 3. Полифункциональные элементоорганические покрытия / Под общ. ред. чл.-кор. АН УССР А.А. Пащенко. – К.: Вища шк., 1987. – 198 с. 4. Х.С. Бесага Морфологія частинок S-TiO₂. Вплив технологічних параметрів / Х.С. Бесага, Я. І. Вахула // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 2 (97). – С. 29 – 32.

Поступила в редколегію 14.07.10

УДК

М.В. ПРЕЖДО, докт. филсоф., г. Ботелл, США;

В.В. ЗУБКОВА, инженер,

В.В. ПРЕЖДО, докт. техн. наук, проф., г. Кельце, Польша.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ПАРА-ГАЛОГЕНФЕНОЛОВ

Розчинність п-хлоро-, п-бромо- і п-йодофенолов в полярних і неполярних органічних розчинниках досліджена за допомогою динамічного методу, який є ефективнішим, ніж звичайний статичний. Аналіз процесу розчинення проводився за допомогою хроматографа N502. Для аналізу впливу властивостей розчинника на розчинність галогенфенолів була використана дискетно-континуальна модель взаємодій розчинник – розчинена речовина. Показано що основний вклад до енергії сольватації вносять універсальні взаємодії молекул розчиненої речовини і розчинника, включаючи дисперсійні, діполь-діпольні і індукційні взаємодії. Встановлені кореляції $\ln x_{30\text{C}} = f(\varphi_{\alpha})$ та $\ln x_{30\text{C}} = f(\varphi_{\mu})$ – логарифмів розчинності ($x_{30\text{C}}$) з параметрами що характеризують взаємодію неполярних (φ_{α}) і полярних (φ_{μ}) розчинників. Показана важливість енергії утворення порожнини під час розчинення.

Растворимость *n*-хлоро-, *n*-бromo- и *n*-йодофенолов в полярных и неполярных органических растворителях исследована с помощью динамического метода, который является более эффективным, чем обычный статический. Анализ процесса растворения проводился с помощью хроматографа N502. Для анализа влияния свойств растворителя на растворимость галогенфенолов была использована дискретно-континуальная модель взаимодействий растворитель – растворённое вещество. Показано, что основной вклад в энергию сольватации вносят универсальные взаимодействия молекул растворённого вещества и растворителя, включая дисперсионные, диполь-дипольные и индукционные взаимодействия. Установлены корреляции $\ln x_{30\text{ C}} = f(\varphi_{\alpha})$ и $\ln x_{30\text{ C}} = f(\varphi_{\mu})$ – логарифмов растворимости ($x_{30\text{ C}}$) с параметрами характеризующими взаимодействие неполярных (φ_{α}) и полярных (φ_{μ}) растворителей. Показана важность энергии образования полости во время растворения.

The solubility of *p*-chloro-, *p*-bromo- and *p*-iodophenols in polar and nonpolar organic solvents was investigated by a dynamic approach that was more efficient than the corresponding static approach. The analysis was performed using the N502 chromatograph during the dissolution process. The influence of the solvent properties on the solubility of the halogenophenols was analyzed using a discrete-continuum model of the solute-solvent interaction. It was shown that the main contribution to the solvation energy arose due to universal solute-solvent interactions, including dispersive, dipole-dipole and induced dipole terms. Correlations $\ln x_{30\text{ C}} = f(\varphi_{\alpha})$ and $\ln x_{30\text{ C}} = f(\varphi_{\mu})$ of the logarithms of solubility ($x_{30\text{ C}}$) with the parameters characterizing the solvent-solute interactions in nonpolar (φ_{α}) and polar (φ_{μ}) solvents were obtained. The importance of the solvent cavity formation during the dissolution process was demonstrated.

Решающая роль дисперсионных взаимодействий во взаимодействии растворённое вещество – растворитель показана в работе [1]. В работе [2] нами предложена дискретно-континуальная модель для описания растворимости газов, жидкостей и твёрдых тел в жидкостях. В разбавленных растворах каждая молекула растворённого вещества в первой координационной сфере окружена только молекулами растворителя, поэтому энергия взаимодействия между молекулами растворённого вещества очень мала (рис. 1).

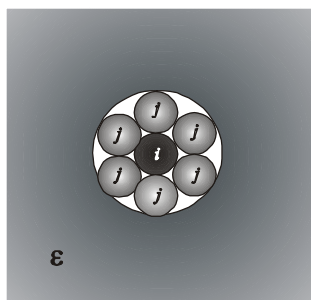


Рис. 1. Дискретно-континуальная модель взаимодействия молекул растворенного вещества (*i*) с молекулами растворителя (*j*) в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ

Энергия универсального взаимодействия двух молекул *i* и *j* в растворе

состоит из энергии дисперсионного взаимодействия [3]:

$$E_{disp} = \frac{3I_i I_j}{2(4\pi\epsilon)^2(I_i + I_j)} \frac{\alpha_i \alpha_j}{R^6} \quad (1)$$

диполь-дипольного взаимодействия:

$$E_{d-d} = \frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{(4\pi\epsilon)^2 kTR^6} \quad (2)$$

и взаимодействия диполь-индуцированный диполь:

$$E_{d-id} = \frac{1}{(4\pi\epsilon)^2 R^6} (\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2), \quad (3)$$

где: I – потенциал ионизации, α – поляризуемость, μ – дипольный момент молекулы, μ – диэлектрическая проницаемость раствора, R – расстояние между взаимодействующими молекулами.

Тогда энергия взаимодействия молекулы растворённого вещества с молекулами растворителя даётся уравнение (4):

$$\Delta E = \frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \left(\frac{Z}{R^6} \right)_1 \left[\phi_{disp} \frac{3}{2} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \alpha_i \alpha_j + \phi_{d-d} \frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{kT} + \phi_{d-id} (\mu_i^2 \alpha_j + \mu_j^2 \alpha_i) \right] \quad (4)$$

где: Z – число молекул растворителя окружающих молекулу растворённого вещества в первой координационной сфере; ϕ_i – поправки на неаддитивность парных взаимодействий.

Во время исследования одного и того же растворённого вещества в серии растворителей они являются постоянными:

$$\Delta E = \frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \left(\frac{Z}{R^6} \right)_1 \overline{const} \left[\frac{3}{2} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \alpha_i \alpha_j + \frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{kT} + (\mu_i^2 \alpha_j + \mu_j^2 \alpha_i) \right] \quad (5)$$

В серии неполярных растворителей ($\mu_j = 0$) для того же растворённого вещества ($I_i = const, \mu_i = const, \alpha_i = const$) энергия взаимодействия

$$\Delta E_n = \frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \left(\frac{Z}{R^6} \right)_1 \left[\frac{3}{2} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \alpha_i \alpha_j + \mu_i^2 \alpha_j \right] \equiv \varphi_\alpha \quad (6)$$

где φ_α – параметр растворимости в неполярном растворителе.

В серии полярных растворителей ($\mu_j = 0$) для того же растворённого вещества ($I_i = \text{const}, \mu_i = \text{const}, \alpha_i = \text{const}$) энергия взаимодействия

$$\Delta E_p = \frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \left(\frac{Z}{R^6} \right)_1 \left[\frac{3}{2} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \alpha_i \alpha_j + \frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{kT} + (\mu_i^2 \alpha_j + \mu_j^2 \alpha_i) \right] \equiv \varphi_\mu \quad (7)$$

где φ_μ – параметр растворимости в полярном растворителе.

Таким образом, если универсальное взаимодействие играет определяющую роль во взаимодействии растворённое вещество – растворитель, то можно ожидать, что растворимость ($\ln x$) в серии неполярных растворителей будет прямопропорциональна параметру φ_α :

$$\ln x \sim \varphi_\alpha \quad (8)$$

а для полярных растворителей

$$\ln x \sim \varphi_\mu. \quad (9)$$

Исследование растворимости *n*-хлор-, *n*-бром- и *n*-йодфенолов в сериях неполярных и полярных растворителей было проведено с целью проверки полученных зависимостей (8) и (9).

Свойства изученных галогенофенолов представлены в табл. 1, а свойства использованных растворителей – в табл. 2.

Реактивы и оборудование. Реактивы: галогенофенолы были получены из Fluka AG, Bush SG, Switzerland, а фенол – Merck Schuchardt, Hohenbrunn, Germany. Растворители получали из: P.P.H. Polskie Odczynniki Chemiczne Sp. z o. o. – Warszawa (изобутанол, толуол, бензол, циклогексан, CCl_4 , диоксан, хлорбензол), Lachem, Czech Republic (о-ксилол, гексан, гептан), Piekary Slaskie (Poland) – этилацетат, Reactival Bucuresti (Rumania) – нитробензол. Все растворители были марки х.ч. или ч.д.а.

Таблица 1

Физико-химические характеристики изученных соединений*

Соединение	Формула	$T_{пл},$ °C	$\alpha_2, \overset{\circ}{A} [20]$	$\mu_2, Д [21]$	$I_2, эВ [22]$	$V_{2m},$ см ³ /моль	$V_2 \cdot 10^{24},$ см ³	$R_2, \overset{\circ}{A}$
Фенол	C_6H_5OH	41	11.080	1.57	8.500	89.253	88.99	2.770
<i>n</i> -хлорофенол	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ OH	43	12.067	2.31	8.213	94.027	93.10	2.821
<i>n</i> -бромфенол	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄ OH	63	13.220	2.12	8.153	105.048	105.21	2.928
<i>n</i> -иодфенол	<i>n</i> -IC ₆ H ₄ OH	94	15.282	2.18	7.920	118.476	118.44	3.047

* – $T_{пл}$ – температура плавления; α_2 – поляризуемость молекул растворённого вещества, $\overset{\circ}{A}$; μ_2 – дипольный момент молекул растворённого вещества, Д; I_2 – первый потенциал ионизации молекул растворённого вещества, эВ; V_{2m} – молярный объём растворённого вещества, см³/моль; V_2 – объём приходящийся на одну молекулу растворённого вещества в жидкости, см³; R_2 – радиус полости приходящейся на одну молекулу растворённого вещества в растворе, $\overset{\circ}{A}$.

Таблица 2

Молекулярные и макроскопические характеристики использованных растворителей*

Код растворителя	Растворитель	ϵ_{20} [26]	$MR,$ см ³ /моль [27]	$\alpha_1, \overset{\circ}{A}$ [20]	$\mu_1, Д [21]$	$I_1, эВ [22]$	$V_{1m},$ см ³ /моль	$V_1 \cdot 10^{24},$ см ³	$R_1, \overset{\circ}{A}$
Неполярный									
1	гептан	1.924	34.62	13.74	0.0	9.90	146.24	146.27	3.269
2	циклогексан	2.023	26.61	10.56	0.0	9.88	107.82	107.82	2.953
3	гексан	1.890	29.97	11.89	0.0	10.17	100.42	130.37	3.146
4	тетрахлорметан	2.238	26.12	10.36	0.0	11.47	103.36	103.39	2.912
5	бензол	2.284	26.48	10.51	0.0	9.25	88.74	88.70	2.767
6	1,4-диоксан	2.235	23.16	9.19	0.0	9.13	85.13	85.10	2.729
Полярный									
7	толуол	2.379	30.68	12.17	0.37	8.82	106.11	106.08	2.937
8	<i>o</i> -ксилол	2.568	34.04	13.50	0.35	8.56	120.44	120.44	3.064
9	этилацетат	6.110	25.00	9.91	0.99	9.54	97.78	97.74	2.858
10	хлорбензол	5.710	31.14	12.35	1.61	9.08	101.56	101.59	2.895
11	изобутанол	24.30	22.14	8.78	1.70	9.90	92.28	92.31	2.804
12	нитробензол	34.82	30.91	12.26	4.01	9.85	102.23	102.22	2.901

* – ϵ_{20} – диэлектрическая проницаемость; MR – молярная рефракция, см³/моль; α_1 – поляризуемость молекул растворителя, $\overset{\circ}{A}$; μ_1 – дипольный момент молекул растворителя, Д; I_1 – первый потенциал ионизации молекул растворителя, эВ; V_{1m} – молярный объём растворителя, см³/моль; V_1 – объём, приходящийся на одну молекулу растворителя в жидкости, см³; R_1 – радиус полости, приходящейся на одну молекулу растворителя в жидкости, $\overset{\circ}{A}$.

Оборудование и методика эксперимента. Растворимость фенолов изу-

чалась с помощью динамического метода [4], который характеризуется существенно большей скоростью измерения по сравнению со статическим методом. Экспериментальные данные по изучению растворимости галогенфенолов представлены в табл. 3.

Результаты и обсуждение. Соотношения (8) и (9) имеют линейный характер (рис. 2 и рис. 3).

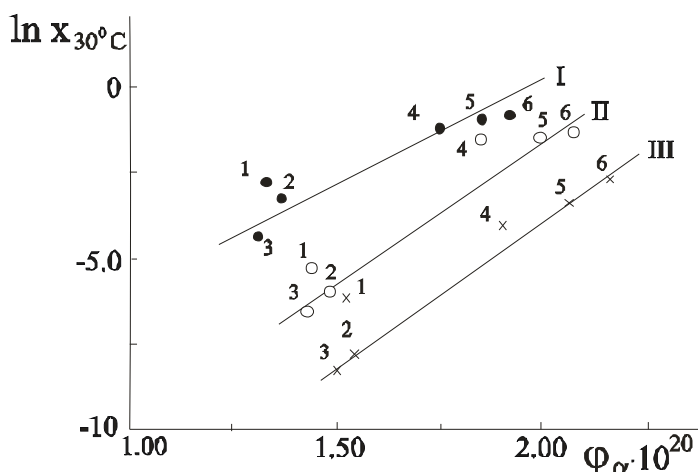


Рис. 2. Зависимость $\lg x_{30^\circ\text{C}}$ от величины параметра взаимодействия молекул в неполярных растворителях φ_α для *n*-хлорфенола (I), *n*-бромфенола (II) и *n*-йодфенола (III).

Цифры на прямых соответствуют номерам растворителей в табл. 2.

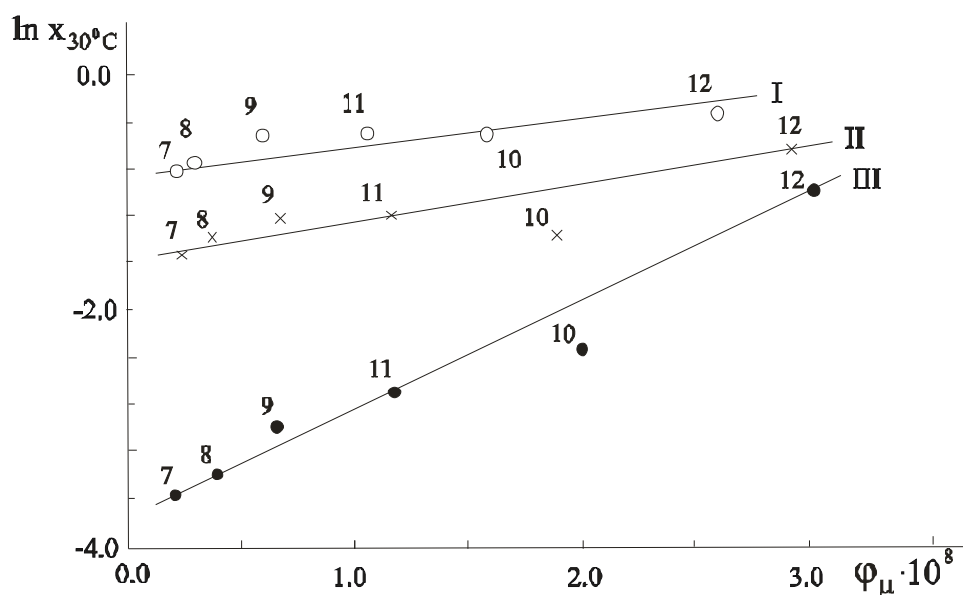


Рис. 3. Зависимость $\lg x_{30^\circ\text{C}}$ от величины параметра взаимодействия молекул в полярных растворителях φ_μ для *n*-хлорфенола (I), *n*-бромфенола (II) и *n*-йодфенола (III).

Цифры на прямых соответствуют номерам растворителей в табл. 2.

Отклонения от этих зависимостей, основанных на энергии универсаль-

Таблица 3

Параметры растворимости изученных галогенофенолов в полярных и неполярных растворителях*

Solvent code	<i>n</i> -хлорофенол					<i>n</i> -бромфенол					<i>n</i> -йодофенол				
	Z	$\varphi_a \cdot 10^{20}$	$\varphi_\mu \cdot 10^8$	$x_{30} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\ln x_{30} \text{ } ^\circ\text{C}$	Z	$\varphi_a \cdot 10^{20}$	$\varphi_\mu \cdot 10^8$	$x_{30} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\ln x_{30} \text{ } ^\circ\text{C}$	Z	$\varphi_a \cdot 10^{20}$	$\varphi_\mu \cdot 10^8$	$x_{30} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\ln x_{30} \text{ } ^\circ\text{C}$
1	6,09	1,342		0,0706	- 2,651	6,82	1,441		0,0056	- 5,180	7,24	1,521		0,0025	- 5,999
2	6,92	1,381		0,0452	- 3,101	7,24	1,482		0,0034	- 5,684	7,36	1,552		0,0004	- 7,862
3	7,18	1,323		0,0317	- 3,452	7,30	1,421		0,0018	- 6,337	7,40	1,501		0,0002	- 8,401
4	7,08	1,750		0,3330	- 1,100	7,90	1,863		0,0916	- 2,390	6,15	1,904		0,0129	- 4,350
5	7,05	1,843		0,3680	- 1,000	7,51	1,974		0,2490	- 1,390	7,63	2,057		0,9371	- 3,292
6	7,23	1,924		0,4050	- 0,903	7,48	2,081		0,2940	- 1,223	7,57	2,192		0,0708	- 2,647
7	5,86		0,215	0,4400	- 0,821	6,65		0,233	0,2080	- 1,570	7,34		0,238	0,0223	- 3,802
8	6,00		0,329	0,4580	- 0,781	6,30		0,355	0,2320	- 1,461	6,95		0,371	0,0271	- 3,607
9	5,78		0,602	0,5600	- 0,580	6,86		0,659	0,3010	- 1,199	7,61		0,695	0,5066	- 3,003
10	5,82		1,622	0,5830	- 0,540	6,77		1,825	0,2440	- 1,410	7,48		1,983	0,0979	- 2,324
11	5,73		1,052	0,5380	- 0,620	7,03		1,142	0,3010	- 1,200	7,81		1,200	0,0646	- 2,740
12	5,83		2,711	0,6980	- 0,360	6,77		2,858	0,5110	- 0,672	7,46		3,018	0,3073	- 1,180

* – Z – число молекул растворителя в первой координационной сфере; φ_a – параметр растворимости в неполярных растворителях; φ_μ – параметр растворимости в полярных растворителях; $x_{30} \text{ } ^\circ\text{C}$ – т-концентрация (молярная доля) растворенного вещества в растворе. Данные для фенола опубликованы нами в работе [12]

ных взаимодействий молекул в растворах, указывает на то, что в этих случаях к универсальным взаимодействиям добавляются специфические.

Выпадение из зависимости $\lg x = f(\varphi_\alpha)$ and $\lg x = f(\varphi_\mu)$ связано с двумя причинами: во-первых, различной степенью самоассоциации фенолов в органических растворителях [5], а во-вторых – с образованием с молекулами растворителя комплексов с Н-связью [6].

Это может быть использовано для сравнения вклада универсальных и специфических взаимодействий в процесс растворения.

Одной из фундаментальных характеристик взаимодействия фенолов с растворителями является константа ионизации (K_a), которая описывает последнюю стадию взаимодействия фенола с растворителем (S) – перенос протона: $n\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{S} \leftrightarrow n\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdots \text{S} \leftrightarrow n\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{O}^- + \text{SH}^+$.

Заместитель, находящийся в *n*-положении, проявляет как эффект сопряжения, так и индуктивный.

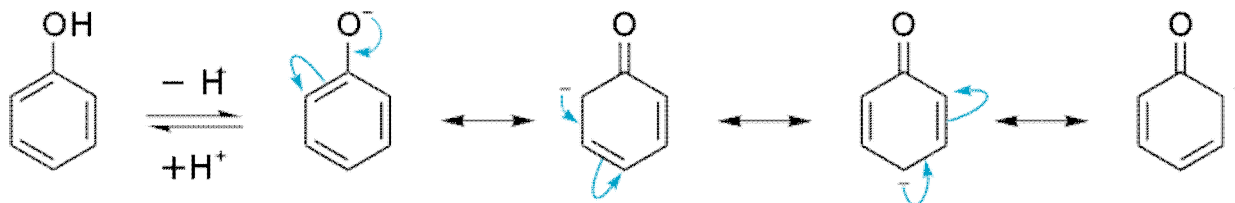
В случае заместителей – атомов галогенов знаки этих эффектов не совпадают, но тем не менее величины pK_a *n*-галогенофенолов ниже, чем незамещённого фенола как в водных растворах [7]: $9.95 > 9.38$ (*n*-Cl) > 9.36 (*n*-Br) > 9.31 (*n*-I), так и в диполярных апротонных растворителях [8]: в ДМФ – $15.4 > 14.5$ (*n*-Cl) > 14.34 (*n*-Br) > 14.30 (*n*-I), ДМСО: $16.4 > 16.1$ (*n*-Cl) > 15.5 (*n*-Br) > 15.3 (*n*-I). Это свидетельствует о незначительном повышении кислотности *n*-галогенофенолов по сравнению с незамещённым фенолом.

Однако, заметным отклонения от полученных зависимостей становится только в случае, когда электронодонорный (протонакцеторый) растворитель обладает достаточно низким потенциалом ионизации (например, *o*-ксилол $I_1 = 8.56$ эВ, хлорбензол $I_1 = 9.08$ эВ [9]), а галогенофенол достаточно высоким сродством к электрону или протонодонорными свойствами (например, т. 10 на кривых II и III на рис. 3).

Другой тип отклонений может наблюдаться в случае, когда растворителями являются спирты, молекулы которых ассоциированы за счёт водородных связей. И хотя водородные связи в спиртах относятся к слабым (их энергия не превышает 4 ккал/моль [10]), при растворении веществ, не разрушающих Н-связей, т.е. не взаимодействующих специфически с молекулами спирта, спирты не проявляют большой растворимости [11].

Однако, если происходит растворение соединений, разрушающих ассоциативную структуру спиртов, как в случае фенолов, растворимость может возрастать.

Более высокую кислотность фенолов по сравнению с алифатическими спиртами, можно объяснить электроноакцепторным индукционным влиянием ($-I$) бензольного кольца и таутомерным эффектом ($-T$) аниона, изображаемым формулами:



Так как эти оба эффекта действуют согласованно, то увеличение кислотности значительно: в воде pK_a метанола 15.5, а фенола 9.95.

Важнейшим фактором, который нужно учитывать при термодинамическом анализе процесса сольватации в растворах является энергия реорганизации растворителя [11], причём авторы считают, что размер молекул растворённого вещества является решающим фактором, определяющим энергию реорганизации растворителя. В качестве такого параметра мы выбрали величину объёма, который приходится на одну молекулу растворённого вещества в жидкости исходя из её молекулярного объёма ($V_2 = V_{2m}/N_A$, где V_{2m} – молярный объём растворённого вещества, N_A – число Авогадро). Анализ зависимости $\ln x_{30C} = f(V_2)$ для галоген-фенолов показывает, что с ростом величины V_2 , т.е. ростом объёма атома галогена в молекуле, растворимость падает, несмотря на рост поляризуемости молекул благодаря росту поляризуемости атомов $Cl < Br < I$ в молекулах $n\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ($12.067 < 13.220 < 15.282 \text{ Å}^3$).

Таким образом, описание растворимости органических соединений в неводных растворителях не требует применения эмпирических и полуэмпирических параметров, а оперирует только на молекулярные характеристики изучаемых соединений (I , μ , α), а также параметры структуры растворов (Z , R), которые могут быть рассчитаны или установлены с помощью рентгеноструктурного и нейтронографического анализов. В растворении органических соединений в неводных растворителях главную роль играют универсальные взаимодействия молекул растворителя и растворённого вещества, что показано на примере изучения растворимости галогенфенолов в рядах неполярных и полярных растворителей. В случае участия молекул растворителя и растворённого вещества в образовании межмолекулярной водородной связи или комплексов с переносом заряда растворимость, как правило, увеличива-

ется за счёт дополнительного специфического взаимодействия молекул растворителя и растворённого вещества.

На растворимость галогенофенолов влияет природа атома галогена. Это влияние имеет двойную природу: с одной стороны в ряду соединений с увеличением размера атома Hal увеличивается поляризуемость молекул (увеличение дипольного момента незначительно) растворимость должна увеличиваться, т.к. растёт энергия взаимодействия молекул растворителя и растворённого вещества. С другой стороны, увеличение размера молекул приводит к увеличению объёма приходящегося на одну молекулу растворённого вещества в растворе, что увеличивает энергию образования полости и приводит к ухудшению растворимости.

Авторы благодарят студентку Института химии Университета им. Я. Кохановского (Кельце, Польша) Александру Клусек за помощь в проведении эксперимента ПМВ во время её научной стажировки в Институте химии в 2008 году.

Список литературы: 1. *Goralski P.* Influence of van der Waals interactions on volumetric properties of cholesterol in solvents of linear structure / *P. Goralski, M. Wasiak* // *J. Chem. Thermodyn.* – 2003. – Vol. 35, № 10. – P. 1632 – 1634. 2. *Prezhdo V.* Influence of solvent nature on solubility / [*V. Prezhdo, M. Jagiello, M. Prezhdo*] // *Annals of the Polish Chemical Society.* – 2004. – Vol. 3, Part 1. – P. 411 – 414. 3. *Silla E.* Fundamental Principles Governing Solvents Use / *E. Silla, A. Arnau, I. Tunon* // In: *Handbook of Solvents.* Ed. G. Wypych, Chem. Tec. Publ., William Andrew Publ. – Toronto, N.-Y., 2001. – P. 7 – 36. 4. *Damanska Ed. U.* The dissolubility of solid in liquids. Laboratory practice / Ed. U. Damanska. – Warszawa: Warszawa Technical University, 1990. – 145 p. 5. *Anderson B.D.* Influence of self-association on the solubility of phenol in isooctane and cyclohexane / *B.D. Anderson, J.H. Rytting, T. Higuchi* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – № 18 (101). – P. 5194 – 5197. 6. *Днепроvский A.C.* Теоретические основы органической химии / *A.C. Днепроvский, Т.И. Темникова.* –Л.: Химия, 1991. – 558 с. 7. *Альберт А.* Константы ионизации кислот и оснований / *А. Альберт, Е. Сержент.* – М.: Химия, 1964. – 180 с. 8. *Izutsu K.* Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents / *K. Izutsu.* – Oxford-London-Edinburg-Boston-Melbourne: Blackwell Scientific Publications, 1990. – 176 p. 9. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под. ред. *В.Н. Кондратьева.* – М.: Наука, 1974. – 352 с. 10. *Desiraju G.R.* The Weak Hydrogen Bond / *G.R. Desiraju, T. Steiner.* – Oxford: Oxford University Press, 1999. – 507. 11. *Мазор Л.* Методы органического анализа / *Л. Мазор.* – М.: Мир, 1986. – 584 с. 12. *Matyushov D.V.* A thermodynamic analysis of solvation in dipolar liquids / *D.V. Matyushov, R. Schmidt* // *J. Chem. Phys.* – 1996. – Vol. 105. – P. 4729 – 4741. 13. *Prezhdo M.V.* Influence of Substituents on Phenols Extraction and Dissociation / [*M.V. Prezhdo, L.P. Loginova, V.V. Zubkova, V.V. Prezhdo*] // *Separation Science & Technology* (in press).

Поступила в редколлегию 29.06.10

И.Г. БЕРДЗЕНИШВИЛИ, канд. техн. наук, проф.,

Грузинский технический университет, Тбилиси, Грузия

О.В. ШАЛЫГИНА, канд. техн. наук, науч. сотруду., НТУ «ХПИ»

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОДНОСЛОЙНЫЕ ТЕМНООКРАШЕННЫЕ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ БЫТОВЫХ ПЛИТ

В даній роботі розглянуто новий вид темнозабарвлених безгрунтових склоемалевих покриттів для використання у виробництві побутового обладнання. Синтезовані склоемалі характеризуються високою якістю поверхні з регульованими колірними характеристиками, надійною корозійною стійкістю, міцністю зчеплення покриття на згин та на удар, еластичністю, енерго- та ресурсозберігаючими показниками завдяки пониженій температурі випалу одношарових покриттів.

В данной работе рассмотрено новый вид темноокрашенных безгрунтовых стеклоэмалевых покрытий для использования их в производстве бытового оборудования. Синтезированные стеклоэмали характеризуются высоким качеством поверхности с регулируемыми цветовыми характеристиками, надежной коррозионной стойкостью, прочностью сцепления покрытия на изгиб и на удар, эластичностью, энерго- и ресурсосберегающими показателями благодаря пониженной температуре обжига однослойных покрытий.

In this study new kind of dark-coloured one-coat glass enamels for using in the production of household equipment are developed. Synthesized enamels are characterized by good surface quality, high corrosion resistance, adhesion strength, more elastic, impact- resistance and perfect technological features due to decreased firing temperature, number of coat applications and firings.

В настоящее время в связи с растущим потребительским спросом на эмалированные изделия бытовой техники во многих странах мира особое внимание уделяется совершенствованию технологии их производства и повышению уровня эксплуатационных, технологических и декоративных характеристик применяемых покрытий [1 – 4].

Данная работа посвящена синтезу и исследованию специальных составов низкотемпературных безгрунтовых темноокрашенных стеклопокрытий для эмалирования деталей электрических и газовых плит.

Нанесение покрытия в один слой экономически весьма перспективно из-за максимального упрощения технологической схемы эмалирования, сокращения затрат сырья, электроэнергии и трудоемкости процесса. В то же время

по основным параметрам однослойные покрытия не уступают традиционно используемым двухслойным эмалям [1, 4].

Для получения однослойных покрытий в качестве базовой была выбрана система $R_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - RO_2 - SiO_2 - CaF_2$. С использованием выбранной стекломатрицы-основы были синтезированы модельные стекла, отличающиеся различным содержанием компонентов. Введением в составы модельных стекол оксидов двухвалентных металлов синтезированы новые экспериментальные составы фритт, из которых по шликерной технологии получены стеклоэмалевые покрытия на тонколистовых малоуглеродистых сталях. Полученные стеклоэмалевые покрытия характеризуются высокой прочностью сцепления с малоуглеродистой сталью – 4 – 5 баллов при толщине стеклослоя до 350 – 400 мкм.

Плавку экспериментальных составов стеклоэмалевых фритт безгрунтовых покрытий производили в лабораторной электрической силитовой печи в слабоокислительной атмосфере при температуре 1250 °С, продолжительность варки 60 – 90 минут. Грануляция расплавов осуществлялась в воду. Синтезированные стеклоэмалевые фритты однородные, не содержат посторонних включений и загрязнений, размеры гранул 0,1 – 15 мм.

Разработанные многокомпонентные фритты содержат в своем составе оксиды кобальта и марганца, активизирующие процессы сцепления эмали со сталью и интенсивно окрашивающие при варке стеклоэмали в темные цвета. Установлены оптимальные соотношения этих оксидов, обеспечивающие интенсивное взаимодействие расплава эмали со стальной подложкой.

Подобранная комбинация оксидов переменной валентности, дающая достаточное сцепление безгрунтового стеклослоя с металлом, позволила из составов стеклофритт исключить традиционный дорогостоящий активатор сцепления – оксид никеля.

Нанесение стеклоэмалей осуществлялось непосредственно на плоские образцы из листовой стали 08кп шликерным методом согласно технологическому регламенту. В связи с особой ролью подготовки поверхности металла для безгрунтового эмалирования, перед нанесением поверхность стальных образцов должна быть тщательно обезжирена, протравлена, промыта в воде и нейтрализационном растворе и высушена. Поверхность должна быть очищенной от масел, жира, грязи, окалины и ржавчины [1].

Шликер готовили мокрым помолом фритты и мельничных добавок в шаровой мельнице.

Состав шликера (масс. части): стекломалеваая фритта – 100, глина – 5, электролиты – 0,5 – 0,7, песок кварцевый тонкомолотый 1 – 2, вода – 40. Приготовленный эмалевый шликер после стадии «старения» характеризуется хорошей кроющей способностью $8 - 9 \text{ г/дм}^2$, легко наносится. Тонина помола шликера 10 – 12 мл; плотность $(1,72 - 1,74) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Сушку покрытий проводили в электрическом сушиле при 100°C .

Температура обжига синтезированных эмалевых покрытий значительно снижена по сравнению с традиционно применяющимися составами и составляет $740 - 750^\circ\text{C}$. Интервал обжига 4 – 6 минут. В процессе обжига получают ровные качественные темноокрашенные покрытия, характеризующиеся стабильным цветом, блеском и высоким зеркальным отражением. В зависимости от содержания и соотношения окрашивающих компонентов – оксидов переменной валентности – стеклослой приобретает синеватые, темнофиолетовые и черные оттенки.

Определение прочности сцепления экспериментальных покрытий производилось методом ударной нагрузки в диапазоне $0,39 - 1,18 \text{ Дж}$. Сцепление считается достаточным, если при нагрузке до $1,18 \text{ Дж}$ не происходит скол эмали, а скол при больших нагрузках обнажает окисленную поверхность с подслоем. Наилучшим сцеплением – 5 баллов – характеризуются покрытия, сформированные на основе стекломалевых фритт, имеющих химический состав (масс. %) – табл. 1 [5].

Таблица 1

Химический состав экспериментальной стекломалевой фритты

Компонент фритты	Содержание, масс. %
SiO_2	37,1
$\sum(\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2)$	4,0
B_2O_3	18,5
Al_2O_3	2,0
$\sum(\text{MnO} + \text{CaO} + \text{MgO})$	11,5
Na_2O	18,5
K_2O	3,5
Co_2O_3	0,7
CaF_2	4,2

В работе также были установлены химическая устойчивость полученных защитных покрытий и их термомеханические характеристики, которые отвечают требованиям действующих стандартов. Необходимо отметить, что

синтезированные экспериментальные защитные стеклоэмалевые покрытия эффективны в кислых и щелочных средах. Кислотостойкость эмалей определяли путем выдержки образцов в 10 % растворе холодной HCl в течение 1 часа. Результаты определения показали соответствие химстойкости покрытия классу А. Установлено, что стойкость к горячей кислоте по ISO 2742 соответствует 4,8 г/м². Потери массы стеклоэмалевого покрытия после кипячения в дистиллированной воде не превышают 3 г/м². Терmostойкость покрытий составляет 240 °С, а прочность на удар – 3,9 Дж.

Таблица 2

Свойства экспериментальных стеклоэмалевых покрытий

№	Свойство	Показатель
1	Кислотостойкость в 10 % растворе холодной HCl	класс А
2	Кислотостойкость к горячей кислоте по ISO 2742	4,8 г/м ²
3	Водостойкость – кипячение в дистиллированной воде	3 г/м ²
4	Терmostойкость покрытий	240°С
5	Прочность на удар	3,9 Дж

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны легкоплавкие безникелевые темноокрашенные однослойные стеклоэмали, физико-химические параметры которых соответствуют требованиям, предъявляемым к защитным покрытиям для изделий бытовой техники. Синтезированные безгрунтовые покрытия характеризуются блеском, достаточной эластичностью, требуемой прочностью сцепления с малоуглеродистой тонколистовой сталью и рекомендуются для эмалирования духовок, панелей управления, столов и других деталей бытовых плит.

Список литературы: 1. Брагина Л.Л. Технология эмали и защитных покрытий / [Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый и др.]; под ред. Л.Л. Брагиной. – Х.: НТУ «ХПИ», 2003. – 484 с. 2. Иоффе В.Я. Технология эмалирования бытовой газовой и электрической аппаратуры / В.Я. Иоффе // Стекло и керамика. – 1993. – № 8. – С. 25 – 27. 3. Dietzel A. Emaillierung – Wissenschaftliche Grundlagen und Grundzüge der Technologie / A. Dietzel. – Berlin: Springer-Verlag, 1981. – 420 s. 4. Яценко Е.А. Цветные однослойные стеклоэмали для стали / Е.А. Яценко, Е.В. Земляная, О.С. Красникова // Стекло и керамика. – 2006. – № 1. – С. 28 – 31. 5. Пат. 44973 Україна, МПК С 03 С 8/00. Склоемалева фрита подвійного призначення / Брагіна Л.Л., Шалигіна О.В., Покровська Я.О., Воронов Г.К.; заявник і патентовласник НТУ «ХПІ». – № u2009 03775; заявл. 17.04.09; опубл. 26.10.09, Бюл. № 20.

Поступила в редколлегию 08.11.10

Л.Л. БРАГИНА, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

О.В. ШАЛЫГИНА, канд. техн. наук, доцент, НТУ «ХПИ»

Н.А. КУРЯКИН, аспирант, НТУ «ХПИ»

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ ЭМАЛИРОВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ БЫТОВЫХ ПЛИТ

В статті розглянуто сучасний стан емалювання духових шаф побутових плит. Встановлена перспективність каталітичних покриттів серед яких для досліджень обрані самоочисні каталітичні покриття композиційного типу. В результаті випробувань розроблено емалеве покриття, яке характеризується здатністю до окиснення та розкладання харчових забруднень.

В статье рассмотрено современное состояние эмалирования духовых шкафов бытовых плит. Установлена перспективность каталитических покрытий, среди которых для исследований были выбраны самоочищающиеся каталитические покрытия композиционного типа. В результате испытаний разработано эмалевое покрытие, характеризующееся способностью к окислению и разложению пищевых загрязнений.

Contemporary conditions of the ovens enameling are reviewed in the article. The perspectiveness of catalytic coatings is established, among which composite self-cleaning catalytic coatings are chosen for investigations. As a result, enamel coating is developed, which is characterized by the ability to oxidize and decompose food residues.

Развитие современного мирового рынка эмалированной бытовой техники сопровождается активной конкуренцией со стороны нержавеющей и алюминированной сталей и стеклокерамики. Этот факт определяет актуальность и перспективность создания новых типов покрытий на основе стеклоэмалей, имеющих не только защитные, но и специальные свойства. К ним, в частности, относятся самоочищающиеся покрытия: пиролитические и каталитические, а также легкоочищающиеся, или, так называемые, ЕТС-эмали (от англ. Easy to Clean). Указанные покрытия отличаются по способу очистки своей поверхности.

Очистка стенок духового шкафа, покрытого пиролитической эмалью, осуществляется посредством пиролиза органических загрязнений, т.е. их диссоциацией под действием повышенной температуры (около 500 °С).

Благодаря каталитическим покрытиям при температуре приготовления пищи (до 250 °С) происходит непрерывная очистка путем поглощения и катализа жира, попавшего на стенки духового шкафа [1].

ЕТС-покрытия благодаря слабой смачиваемости и гладкости поверхности, а также высокой химической стойкости характеризуются почти полным отсутствием сцепления с пригоревшими пищевыми загрязнениями, что и обеспечивает их легкую очистку [2]. Такие покрытия применяются для духовых и жарочных шкафов, микроволновых печей высокого класса. На сегодняшний день отечественные производители бытовых газовых и электроплит не выпускают изделия с само- и легкоочищающимися покрытиями. Среди самоочищающихся покрытий наибольшей перспективностью характеризуются каталитические покрытия благодаря отсутствию необходимости контакта потребителя с духовым шкафом для его очистки, а также меньшими затратами энергии по сравнению с пиролитическим покрытием [3].

Целью данной работы явилось получение самоочищающегося каталитического покрытия для духовых шкафов бытовых плит. Одним из эффективных путей получения самоочищающихся каталитических покрытий является использование в качестве основы стеклокомпозиционных материалов, причем нанесение этих покрытий может производиться по шликерной технологии [4]. Катализаторами в данных покрытиях могут являться оксиды переходных металлов, твердокислотные катализаторы, а также силикаты и алюминаты элементов 2 группы периодической системы. В качестве катализаторов самоочищающегося покрытия были выбраны диоксид марганца (соединение, катализирующее окисление жиров), а также цеолит *NaA* и волластонит (катализаторы разложения жиров). В качестве стекломатрицы использована легкоплавкая покровная щелочноборосиликатная эмаль, используемая для бытовой техники. Выбор состава эмали в качестве стекломатрицы-основы базировался на необходимости предотвращения процесса разложения катализаторов, вводимых в шликерную суспензию. Температура начала размягчения этой эмали составила 590 °С, что, учитывая нестабильность цеолитов температурах около 520 °С, является очень важным.

Варку эмали производили в корундовых тиглях в лабораторной электрической печи с карбид-кремниевыми нагревателями. Максимальная температура варки 1300 °С с изотермической выдержкой 15 мин. Полученную фритту и катализаторы измельчали до полного прохождения сквозь сито 008.

На основе эмалевой фритты и катализаторов были созданы шликерные композиции, которые содержали, масс. ч.: 100 фритты, 5 матирующего агента (глинозема), 5 – 40 MnO_2 , 5 – 40 волластонита (или цеолита *NaA*), 5 глины, 5 электролитов и 50 воды. Шликеры наносили на стальные пластинки с грун-

товым эмалевым покрытием, подвергали сушке при температуре 120 °С и обжигали при температурах 660 – 740 °С. Глинозем в составе покрытий был необходим для получения развитой поверхности при температуре обжига, близкой к температуре получения гладкого эмалевого покрытия.

Для полученных экспериментальных каталитических покрытий определяли водопоглощение и открытую пористость методом гидростатического взвешивания [5].

Важнейшую характеристику для покрытий этого типа – степени самоочистки оценивалась по методике стандарта ДСТУ ISO 8291:2005 [6].

Установлено, что с повышением температуры обжига в интервале 660 – 700 °С происходит существенное уменьшение значений водопоглощения и пористости экспериментальных покрытий. Это связано с образованием в покрытии жидкой фазы – стеклорасплава и увеличением его количества. Данный процесс, в свою очередь, способствовал спеканию и уплотнению покрытия. Открытая пористость обеспечивает большую площадь контакта и способствует поглощению загрязнений покрытием. Это является необходимым условием высокой степени самоочистки каталитического покрытия для духового шкафа [7].

В результате предварительных испытаний было установлено, что наибольшей степенью самоочистки, которая определялась по потере массы капли соевого масла на покрытии после выдержки образцов в течение 30 мин при температуре 250 °С (табл. 1), характеризуются покрытия на основе выбранной эмали и комплексных каталитических наполнителей MW40/5, MW23/23 и MZ23/23.

Таблица 1

Способность к самоочистке композиционных покрытий

Маркировка покрытия	Масса образца, m_0 г	Масса образца с каплей масла m_1 , г	Масса масла $m_1 - m_0$, г	Масса образца после испытания m_2 , г	Масса удаленного масла, $m_1 - m_2$, г	Степень самоочистки, %	Содержание диоксида марганца, масс. ч.	Содержание цеолита NaA / волластонита, масс. ч.	Содержание глинозема, масс. ч.
MZ23/23-660	16,3417	16,3636	0,0219	16,3479	0,0157	71,69	22,5	22,5 / 0	5
MW23/23-780	6,7535	6,7896	0,0361	6,7758	0,0138	38,23	22,5	0 / 22,5	5
MW40/5-780	7,6226	7,656	0,0334	7,6431	0,0129	38,62	40	0 / 5	5

Составы шликеров для получения экспериментальных каталитических композиций приведены в табл. 2.

Таблица 2

Состав каталитического наполнителя экспериментальных покрытий,
на 100 масс. ч. Фритты

Маркировка покрытия	Состав шликера, масс. ч.						
	MnO_2	воластонит	цеолит NaA	глинозем	глина	$NaNO_2$	вода
MW40/5	40	5	–	5	5	0,5	50
MW23/23	22,5	22,5	–				
MZ23/23	22,5	–	22,5				

Значения открытой пористости указанных самоочищающихся покрытий в зависимости от температуры обжига покрытий показаны на рисунке.

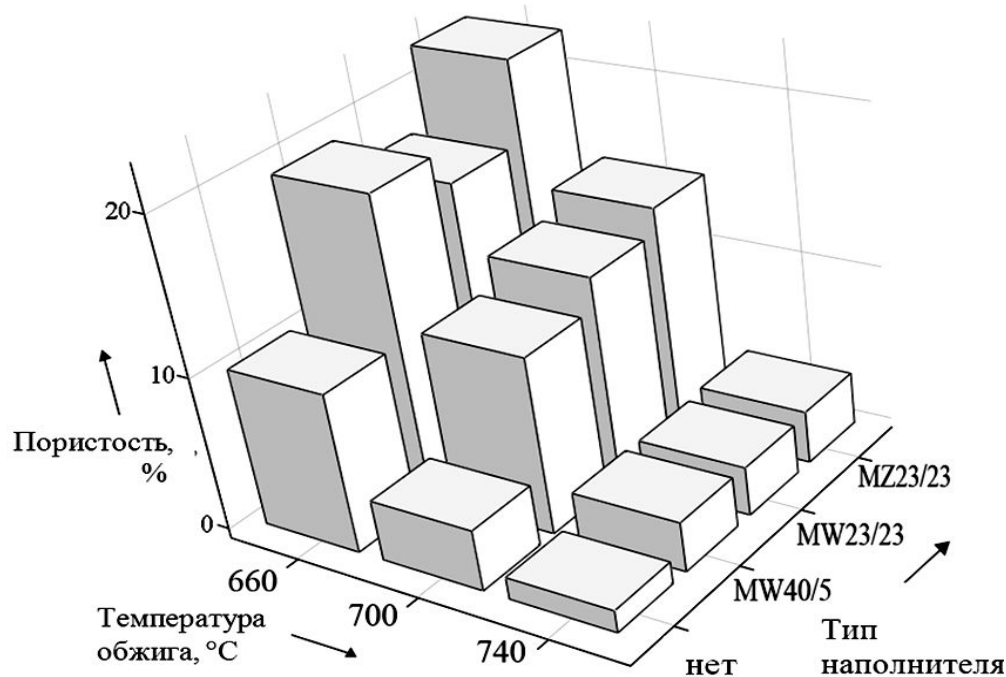


Рисунок – Пористость самоочищающихся покрытий

С использованием данных ДТА и РФА была выявлена связь между составом исследуемых каталитических покрытий и температурой их обжига, а также влияния состава покрытий на способность к самоочищению. Установлено, что сравнительно высокая открытая пористость покрытий на основе комплексного наполнителя MZ23/23 вызвана интенсивной дегидратацией цеолита. Рентгенофазовый анализ показал, что в качестве катализатора окисления в композициях после обжига, кроме MnO_2 , вероятно, присутствуют Mn_2O_3 .

и браунит – $Mn^{II}Mn^{III}_6[SiO_4]O_8$, причем с повышением температуры обжига концентрация браунита в покрытии повышается, а способность к самоочищению покрытия снижается.

Таким образом, было установлено, что оптимальная температура обжига каталитических эмалевых покрытий составляет 660 °С.

Покрытия на основе фритты и наполнителей, полученные после обжига при указанной температуре испытывали на способность к самоочистке по стандарту ДСТУ ISO 8291:2005. Согласно ему, на образец с самоочищающимся покрытием в разных точках наносят 5 капель растительного масла и выдерживают при температуре 250 ± 10 °С в течение одного часа. После этой операции нанесение капель с последующим нагревом повторяется, пока в точках нанесения не появится блеск. Количество циклов термического воздействия до появления блеска и характеризует способность покрытия к самоочистке.

В результате испытаний было установлено, что покрытие на основе композиции MW23/23 характеризуется 18 циклами самоочистки, MW40/5 – 14, MZ23/23 – 16. Данные значения в 3 – 4,5 раза превышают необходимое для каталитических покрытий для духовых шкафов количество циклов.

Выводы

Таким образом, показано, что оптимальная температура обжига каталитических покрытий на основе экспериментальных композиций составляла 660 °С. Разработанные покрытия характеризуются способностью к самоочистке, превышающей необходимое для каталитических покрытий духовых шкафов количество циклов в 3 – 4,5 раза.

Список литературы: 1. Брагина Л.Л. Особенности составов и технологии получения самоочищающихся стеклоэмалевых покрытий / Л.Л. Брагина, О.В. Шалыгина, Н.А. Курякин // Вісник НТУ «ХПІ». – 2008. – Вип. 39. – С. 149 – 152. 2. Jacobs D. Smaltura di Forni / D. Jacobs // Smalto Porcellanato. – 2006. – № 1. – Р. 36 – 44. 3. Baldwin C. Advanced coatings for the home of tomorrow / [C. Baldwin, B. Devine, D. Fedak et al.] // Appliance. – 2006. – № 11. – Р. 50 – 53. 4. Брагина Л.Л. Технология эмали и защитных покрытий / [Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый и др.]; под ред. Л.Л. Брагиной. – Х.: НТУ «ХПІ», 2003. – 484 с. 5. Андрианов Н.Т. Практикум по технологии керамики / [Н.Т. Андрианов, А.В. Беляков, А.С. Власов и др.]; под ред. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. – 336 с. 6. Посуд зі склоподібним та фарфоровим емалевим покритвом. Метод випробування на самоочищення: ДСТУ ISO 8291:2005. – ДСТУ ISO 8291:2005. – [Чинний від 2007-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 8 с. – (Національні стандарти України). 7. Aronica A. Smalti autopulenti catalitici per applicazione elettrostatica a polvere / A. Aronica // Smalto Porcellanato. – 2002. – № 2. – Р. 49 – 53.

О.Л. ОВСИЕНКО, канд. хим. наук, зам. директора, ТИ ВНУ,
Т.Н. АЛЕКСЕЕВА, нач. отдела, ИХТП, г. Северодонецк

ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЯМИ НАТРИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА

Досліджено вплив промотуючих добавок Na на каталітичні та фізико-хімічні властивості Cu-Zn-Al каталізатора низькотемпературної конверсії CO. Випробовано 3 варіанти внесення промотора на різних стадіях виготовлення каталізатора: в карбонатну, прожарену та гідрооброблену каталізаторні маси. Встановлено, що внесення 0,5 % Na зменшує утворення побічного метанолу в 2 – 3 рази. Внесення Na в карбонатну масу зменшує концентрацію метанолу в більшій мірі, ніж внесення промотора в прожарену масу. Показано спекаючу дію Na на кристалічну структуру каталізатора, негативний вплив на його активність та стабільність в реакції конверсії CO. Присутність Na також впливає на фазовий склад каталізатора: кількість фази деформованого малахіту зменшується; замість гідраргілітної модифікації гідроксиду алюмінію формується баєритна модифікація.

Исследовано влияние промотирующих добавок Na на каталитические и физико-химические свойства Cu-Zn-Al катализатора низкотемпературной конверсии CO. Опробованы 3 варианта внесения промотора на разных стадиях приготовления катализатора: в карбонатную, прокаленную и гидрообработанную катализаторную массы. Установлено, что внесение 0,5 % Na уменьшает образование побочного метанола в 2 – 3 раза. Внесение Na в карбонатную массу уменьшает концентрацию метанола в большей мере, чем внесение промотора в прокаленную массу. Показано спекающее действие Na на кристаллическую структуру катализатора, негативное влияние на его активность и стабильность в реакции конверсии CO. Присутствие Na также влияет на фазовый состав катализатора: количество фазы деформированного малахита уменьшается; вместо гидраргилитной модификации гидроксида алюминия формируется байеритная модификация.

The effect of promoting Na admixtures on the catalyst and physico-chemical properties of Cu-Zn-Al catalyst of low-temperature CO conversion have been investigated. Three variants of introducing the promoter at different stages of catalyst preparation have been tested: into carbonate, calcinated and hydrotreated catalyst masses. It has been determined that the introduction of 0,5 % Na reduces the formation of by-product methanol by 2 – 3 times. Introducing Na into carbonate catalyst mass results in less amount of methanol formation compared to introducing Na into calcinated one. It is shown that Na gives a sintering action and reduces activity and stability of the catalyst in the target process of CO conversion. The presence of Na also effects the catalyst phase composition: the quantity of deformed malachite phase is reduced; bayerite modification of aluminium hydroxide is formed instead of gibbsite one.

Катализатор низкотемпературной конверсии оксида углерода используется в производствах аммиака и водорода, на установках получения защитных атмосфер производств, связанных с обработкой металлоизделий, а также

стекол. Для обеспечения работы химических, нефтехимических и металлургических предприятий только на Украине необходимо ежегодно до 500 тонн таких катализаторов.

На современном этапе возрос интерес к промотированному катализатору низкотемпературной конверсии СО, обеспечивающему низкую концентрации метанола как побочного продукта реакции. Связано это прежде всего с тем, что во многих странах в силу экологических и экономических причин принимаются новые законы, ограничивающие выбросы метанола в атмосферу.

Минимальное образование побочного метанола важно еще и по той причине, что на его образование расходуется продукционный водород. Кроме того, метанол негативно влияет на качество технологического конденсата в производственном цикле.

Анализ литературы показывает, что в большинстве случаев в качестве добавок, снижающих выход метанола в реакции конверсии СО, для катализаторов различного химического состава используются щелочные металлы IА группы периодической системы. Известно, что промотирование Zn-Cr и Cu-Zn катализаторов калием оказывает ингибирующий эффект на реакцию образования метанола. Однако большое содержание калия снижает активность катализаторов в реакции конверсии СО и их стабильность [1, 2]. В патенте [3] в качестве промотора использован цезий.

Что касается причины промотирующего действия оксида щелочного металла на катализаторы конверсии СО, то единого мнения не существует. Согласно работы [4] калий взаимодействует с Zn-Cr системой и закрепляется в катализаторе в виде Zn-Cr-K соединения. Авторы [5] показали, что промотирование добавками калия приводит к значительному увеличению содержания основных центров. Известно, что для нанесенных катализаторов введение на стадии приготовления модифицирующих добавок щелочных металлов позволяет в значительной мере изменить текстурные и кислотные свойства носителя, а также каталитические свойства полученных на его основе катализаторов [6].

Авторы [7] считают, что причинами промотирующего действия оксида щелочного металла могут быть:

- а) влияние на каталитическую активность изменения электронных свойств меди (понижают работу выхода электрона и облегчают их переход);
- б) или оксид щелочного металла отравляет кислотные группы поверхно-

сти Al_2O_3 , препятствуя катализируемому кислотами распаду промежуточных продуктов синтеза.

Промотирующую активность щелочных добавок связывают с их основностью, которая возрастает в ряду: литий < натрий < калий < рубидий < цезий.

Цель данного исследования – изучение влияния промотирующих добавок натрия на активность и физико-химические свойства катализатора низкотемпературной конверсии СО, а именно: его производительность, селективность, стабильность, кристаллическую структуру и морфологию в рамках решения задачи создания высокоактивного катализатора, обеспечивающего низкое содержание побочного метанола.

Исследования проведены для медь-цинк-алюминиевого катализатора, состав которого аналогичен составу отечественного непромотированного катализатора СНК-2, хорошо зарекомендовавшему себя в промышленной эксплуатации. В данной работе исследовано промотирующее действие натрия.

В исследовании опробованы 3 варианта внесения щелочного промотора.

Первый, наиболее простой в технической реализации – внесение промотора в готовую прокаленную катализаторную массу перед ее таблетированием.

Второй – внесение Na в карбонатную массу производства катализатора. Техническая реализация второго варианта, особенно в условиях промышленного производства, связана с трудностями расчета необходимого количества промотора, поскольку влажность и содержание карбонатных групп в полупродукте значительно колеблются. По третьему варианту – готовая катализаторная масса перед внесением промотора подвергается дополнительной, не предусмотренной технологией производства катализатора СНК-2, гидротермальной обработке (ГТО) с целью упрочения кристаллической структуры.

Сравнение характеристик экспериментальных образцов проводилось с промышленными образцами непромотированного базового катализатора СНК-2 и импортного промотированного катализатора близкого химического состава.

Методика эксперимента

Методика приготовления образцов

Образцы Cu-Zn-Al катализатора состава $1\text{CuO}\cdot 1\text{ZnO}\cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3$ готовили методом соосаждения азотнокислого медь-цинк-алюминиевого раствора (с

соотношением металлов в пересчете на оксиды $1\text{CuO}\cdot 1\text{ZnO}\cdot 0,08\text{Al}_2\text{O}_3$) раствором соды с последующим добавлением в суспензию порошкообразного Al_2O_3 (1/2 часть от общего количества в образце). Полученную суспензию фильтровали, промывали дистиллированной водой от нитрата натрия, осадки сушили и прокаливали. Из прокаленной массы прессовали таблетки с добавлением графита. Фракции таблеток тестировали на каталитическую активность. Добавки натрия вносились в образцы катализатора в виде Na_2CO_3 на разных стадиях их приготовления. В образцы первой группы промотор вносился в прокаленную катализаторную массу, в образцы второй группы - в катализаторную массу, подвергшуюся после прокалики гидротермальной обработке путем кипячения в дистиллированной воде в течении 2-х часов, в образцы третьей группы – в отмытую карбонатную массу (полупродукт производства катализатора).

Образцы промотировались щелочной добавкой путем механического смешения. На первом этапе сухая катализаторная масса смешивалась с сухим порошкообразным промотором, на втором этапе в смесь порциями добавлялся бидистиллят до содержания влаги ~ 65 %. Промотированную массу после сушки прокаливали при температуре 180 °С в течение 3 часов с целью разложения гидроалюминатов.

Для отделения влияния на структурные характеристики катализатора промотора от влияния технологических параметров, связанных с внесением промотора, были приготовлены «холостые образцы» – полученные с соблюдением технологии промотирования, но без добавок щелочного металла.

Методы исследований образцов

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-7 с высокотемпературной камерой-приставкой в $\text{Cu K}\alpha$ излучении. Размер кристаллитов меди в восстановленных образцах определяли in-situ с использованием высокотемпературной камеры-приставкой с помощью программного комплекса PDWin.

Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе Q-1500 D со скоростью нагрева 10 град/мин в воздушной среде в области температур 20 – 1000 °С. Величина навески 200 мг.

Поверхность меди определяли с использованием газового хроматографа «Цвет-213» по низкотемпературной хемосорбции кислорода.

Удельную поверхность определяли на адсорбционно-вакуумной установке объемного типа по адсорбции азота по методу Брунауэра, Эмметта и

Теллера.

Активность катализатора в реакции образования метанола изучалась на лабораторной установке под давлением 3 МПа.

Состав реакционного газа (% об.): CO - 3; CO₂ - 12; N₂ - 20; H₂ – остальное. Соотношение пар : газ – 1 : 3. Температура испытаний 220 °С. Объем загрузки катализатора 6 см³ (фракция 2 – 3 мм). Восстановление катализатора велось азото-водородной смесью. Содержание метанола в конденсате определялось на хроматографе «Цвет 100». Анализ повторяли 4 раза с интервалом в 1 час.

Активность катализаторов по степени конверсии оксида углерода определялась при атмосферном давлении с объемом загрузки катализатора 3 см³ (фракция 0,5 – 1 мм) при 180 °С по ТУ У 6-04687873.047-2000. Восстановление катализатора проводилось водородом в токе реакционной смеси при 200 – 220 °С в течение 3 часов. Объемная скорость парогазовой реакционной смеси во время испытаний – 5000 ч⁻¹ при соотношении пар : газ = 0,7 : 1; содержание СО в смеси с азотом – 10 об. %. Для определения стабильности катализатора проводили его перегрев в реакционных условиях в течение 3 часов при 350 °С.

Контроль содержания натрия в катализаторе осуществляли пламенно-фотометрическим методом.

Экспериментальные результаты

Результаты испытаний образцов катализатора на селективность по метанолу представлены в таблице 1.

Во всех случаях щелочная добавка значительно уменьшает выход метанола (в 1,5 – 3 раза относительно базового непромотированного образца СНК-2). Степень снижения выхода побочного метанола зависит от технологии внесения промотора. При внесении 0,5 % Na в прокаленную катализаторную массу выход метанола уменьшается в 2 раза с 0,45 % до 0,21 % . Дополнительная стадия гидрообработки катализаторной массы перед внесением промотора, как видно из экспериментальных данных (образцы 5, 6), приводит к увеличению производительности по метанолу с 0,45 % до 0,68 %. Внесение 0,5 % Na в гидрообработанную прокаленную катализаторную массу снижает выход метанола в 2,5 раза с 0,68 % до 0,27 % . Таким образом, влияние технологии приготовления гидрообработанного промотированного катализатора и, собственно, щелочного промотора результируется в снижении образования метанола в ~ 1,5 раза относительно базового образца – про-

мышленного СНК-2 (с 0,45% до 0,27 %). Наиболее эффективным оказалось внесение промотора в карбонатную массу на стадии получения полупродукта катализатора. По экспериментальным данным при такой технологии внесения 0,5 % Na выход метанола относительно базового образца снижается в 3 раза – с 0,45 % до 0,16 %.

Внесение Na менее 0,5 % оказывает меньший эффект ингибирования реакции образования метанола (образец 7) и не представляет интереса. Присутствие Na в большем, чем 0,5 % количестве негативно влияет на активность катализатора в основной реакции конверсии СО и именно по этой причине содержание Na регламентируется при производстве промышленного непромотированного медь-цинк-алюминиевого катализатора (до 0,1 %) [8]. Данные испытаний промотированных 0,5 % Na образцов в основной реакции конверсии СО полностью это подтверждают: активность образцов снижается на 10 – 25 % в зависимости от технологии внесения промотора

Данные испытаний образцов в реакции конверсии СО после перегрева в реакционных условиях при температуре 350 °С указывают на негативное влияние промотора на стабильность катализатора: активность промотированного катализатора падает в ~ 2 раза – до недопустимо низкого уровня.

Активность медь-цинк-алюминиевых катализаторов связана с величиной поверхности активного медного компонента. Данные изменений поверхности меди, приведенные в таблице 1, коррелируют с данными по активности образцов. Внесение Na в прокаленную и гидрообработанную массы в количестве 0,5 % снижает поверхность с 31 м²/г до 23 – 24 м²/г. Однако, как показывают исследования, при внесении натрия в карбонатную массу поверхность меди остается практически неизменной (около 30 м²/г).

После воздействия реакционных условий и температурных перегревов (что моделирует в лабораторных условиях длительную промышленную эксплуатацию) в образцах с внесенным промотором в прокаленную и гидрообработанную прокаленную массы поверхность меди снижается с 23 – 24 м²/г до 15 – 16 м²/г. В образце с натрием, внесенным в карбонатную массу, снижение поверхности меди после испытаний активности менее значительно: с 29 м²/г до 21 м²/г. Это свидетельствует о том, что натрий, внесенный в карбонатную массу, оказывает меньшее спекающее действие.

Внесение 0,5 % Na ведет к уменьшению общей поверхности всех образцов катализатора с 84 м²/г до ~50 м²/г.

Что касается влияния на величину поверхности отдельных технологиче-

ских операций, то из полученных данных (табл. 1) следует, что сама процедура внесения промотора методом смещения влияния на поверхность активного медного компонента катализатора не оказывает: поверхность меди при этом остается $\sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$. В тоже время гидротермальная обработка (кипячение в течении 2-х часов) уменьшает поверхность меди до $26 \text{ м}^2/\text{г}$. Влияние технологических операций на величину общей поверхности образцов отлично от влияния на поверхность меди. Так перемешивание снижает величину общей поверхности, в то время как гидротермальная обработка влияния не оказывает. С учетом наложения влияния факторов можно предположить, что гидротермальная обработка способствует увеличению общей поверхности катализатора скорее всего за счет образования новых гидратированных фаз с большей величиной удельной поверхности по сравнению с фазами исходного образца.

Поскольку стабильность работы катализаторов в промышленных условиях связана с устойчивостью его кристаллической структуры, были проведены исследования экспериментальных образцов катализатора в высокотемпературной рентгеновской камере с проточной реакционной средой по разработанной методике тестирования катализаторов [9]. Изменения фазовой и кристаллической структуры образцов в интервале температур $200 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$ исследовали *in-situ*.

На рисунке приведены зависимости среднего размера кристаллитов активного медного компонента образцов катализатора от температуры.

Чем ниже находится кривая, тем выше прогнозируемая активность катализатора, поскольку меньший размер кристаллитов активного компонента обеспечивает большую площадь его поверхности, и, соответственно, большее число активных центров поверхности.

Чем меньше угол наклона касательной кривой, тем выше термостабильность кристаллической структуры образца.

Как видно из рисунка, внесение Na увеличивает размер кристаллитов активного медного компонента катализаторов во всем интервале температур.

Степень снижения прогнозируемой активности образцов в основной реакции зависит от способа внесения промотора.

Минимальное снижение наблюдается при внесении Na в карбонатную массу, максимальное – при внесении промотора в гидрообработанную прокаленную массу. Данные рентгенографии коррелируют с данными испытаний активности образцов в реакции конверсии CO таблицы 1.

Таблица 1

Каталитическая активность и морфологические характеристики образцов катализатора

№ п/п	Наименование	Образование метанола, %				Степень конверсии, %		S_{Cu} , м ² /г	S_{Cu} после исп. акты по метанолу, м ² /г	S_{Cu} после исп. конверсии CO_2 , м ² /г	S_{BET} , м ² /г	S_{BET} после исп. акты по метанолу, м ² /г	Na, % (фото- метрия)
		I слив	II слив	III слив	IV слив	180 °С до перегрева	180 °С по- сле перегрева						
1	Импортный промотированный аналог	0,28	0,26	0,21	0,21	92,0	87,1	27	24	23	74	39	–
2	СНК-2 промышленный	0,48	0,48	0,44	0,45	94,4	90,9	31	25	24	84	–	0,01
3	Прокаленная масса (холостой эксперимент)	0,35	0,34	0,35	0,35	87,3	84,8	29	14	–	64	–	–
4	Прокаленная масса + 0,5 % Na	0,37	0,26	0,21	0,21	71,1	49,3	24	16	–	49	–	–
5	ГО масса (гидрообработки)	0,75	0,64	0,72	0,68	73,0	38,2	26	18	–	83	–	–
6	ГО масса (холостой эксперимент)	0,61	0,61	0,62	0,57	–	–	26	15	–	73	–	–
7	ГО масса + 0,2 % Na	0,38	0,30	0,28	0,26	81,0	74,2	24	17	–	63	–	0,21
8	ГО масса + 0,5 % Na	0,27	0,21	0,24	0,27	67,4	50,3	23	15	–	53	–	0,47
9	Карбонатная масса (холостой эксперимент)	0,45	0,45	0,46	0,46	92,3	89,1	30	22	–	75	–	–
10	Карбонатная масса + 0,5 % Na	0,25	0,16	0,16	0,10	84,6	82,9	29	21	21	50	32	0,48

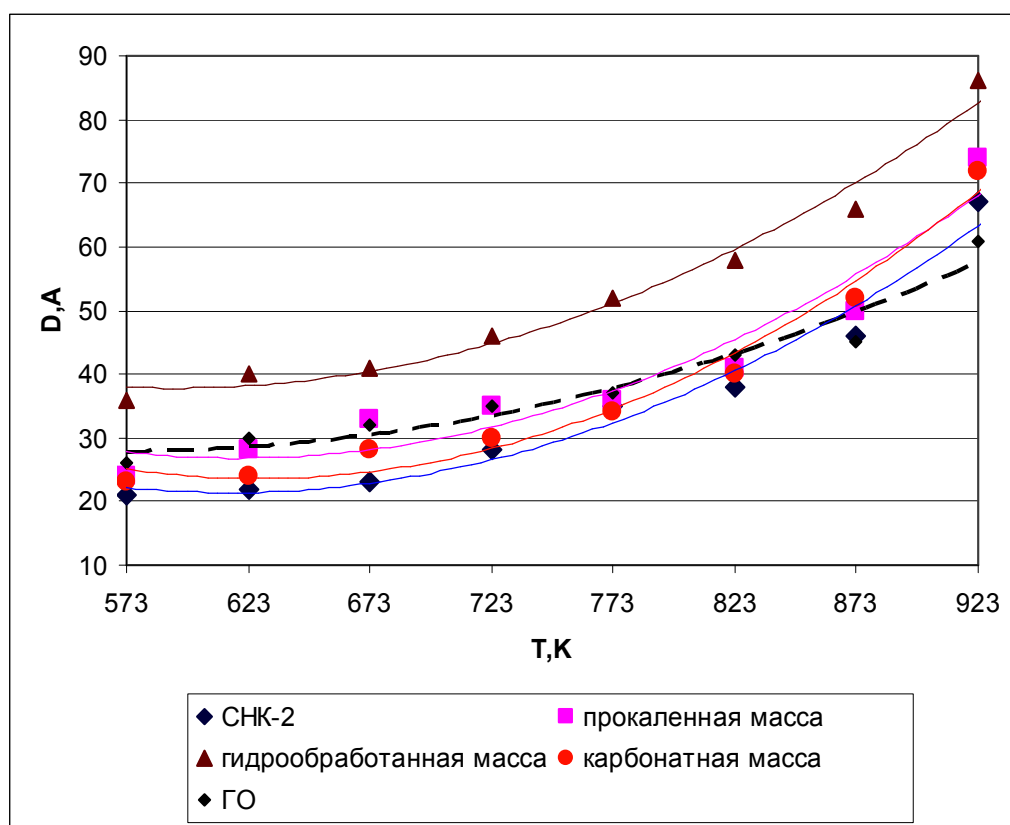


Рисунок – Зависимости среднего размера кристаллитов меди от температуры для промотированных Na образцов катализатора

Негативное влияние технологической операции гидрообработки заключается в ухудшении структурных характеристик катализатора - увеличении среднего размера кристаллитов меди, причем даже в большей мере, чем внесение 0,5 % промотора Na (рисунок).

Меньший угол наклона касательной температурной зависимости размеров кристаллитов меди гидрообработанного непромотированного образца по сравнению с кривыми, соответствующими промотированным образцам, прямо указывает на спекающее действие щелочного промотора.

Параллельность кривых рисунка 1, соответствующих промотированным образцам, свидетельствует о том, что спекающее действие промотора не зависит от способа его внесения в катализатор, а определяется количеством промотора.

С целью выяснения механизмов действия Na было проведено изучение фазового состава всех экспериментальных образцов методами рентгенографии и термогравиметрии.

Различий в фазовом составе образцов методом рентгенографии не установлено. Все образцы в оксидном (товарном) виде представляют собой смесь

высокодисперсных оксида меди и оксида цинка. В восстановленном состоянии, соответствующем активированному состоянию в условиях эксплуатации, образцы рентгенографически представляют собой смесь дисперсной металлической меди и оксида цинка. В некоторых образцах кроме металлической меди в очень малых (следовых) количествах присутствует оксидная форма меди, которая образуется при контакте образцов, запассивированных после испытаний в реакционных условиях, с кислородом воздуха.

Различаются образцы дисперсностью фаз (табл. 2).

Таблица 2

Фазовый состав и размер кристаллитов образцов катализатора

№ п/п	Наименование образца	Фазовый состав	
		в исходном состоянии	после испытаний активности
1	Импортный аналог	ZnO, CuO (58 Å)	ZnO, Cu (120 Å), C, следы CuO
2	СНК-2	ZnO, C, CuO (32 Å)	ZnO, Cu (70 Å),
3	Прокаленная масса (холостой эксперимент)	ZnO, CuO (41 Å)	ZnO, Cu (80 Å),
4	Прокаленная масса + 0,5 % Na	ZnO, CuO (50 Å)	ZnO, Cu (94 Å), следы CuO
5	ГО масса	ZnO, CuO (52 Å)	ZnO, Cu (90 Å),
6	ГО масса (холостой эксперимент)	ZnO, CuO (52 Å)	ZnO, Cu (105 Å), следы CuO
7	ГО масса + 0,2 % Na	ZnO, CuO (52 Å)	ZnO, Cu (110 Å)
8	ГО масса + 0,5 % Na	ZnO, CuO (56 Å)	ZnO, Cu (120 Å), следы CuO
9	Карбонатная масса (холостой эксперимент)	ZnO, CuO (30 Å)	ZnO, Cu (72 Å),
10	Карбонатная масса + 0,5 % Na	ZnO, CuO (44 Å)	ZnO, Cu (78 Å),

Как видно из приведенных в таблице 2 данных, различия размеров кристаллитов оксида меди в оксидном состоянии катализатора полностью переносятся на различия размеров кристаллитов меди в активированном состоянии (после восстановления CuO до Cu).

Термогравиметрически в образцах обнаруживаются эффекты разложения фаз при температурах 90 – 120 °С, 180 – 210 °С, 230 – 290 °С, 285 – 300 °С, 370 °С, 500 – 530 °С и 710 – 740 °С, которые можно соответст-

венно отнести к удалению влаги (H_2O), разложению гидроалюмината (ГА), разложению гидроксида алюминия (ГО), разложению фазы деформированного гидроцинкита (дГЦ), разложению деформированного малахита (дМ), фазовому переходу $\gamma AlOOH \rightarrow \alpha Al_2O_3$ и окислению графита (С) (табл. 3).

Таблица 3

Данные дериватографического анализа образцов катализатора

№ п/п	Температура термоэффекта, °С							Σ, % масс.
	Убыль веса, масс. %							
	H ₂ O	ГА	ГО	дГЦ	дМ	Al	С	
1	90 3,0	210 9,0	250 5,0	-	-	-	710 3,5	23,5
2	100 3,0	180 4,0	-	285 1,5	370 4,0	510 2,3	740 2,7	19,0
3	90 3,5	180 1,5	260 2,0	290 2,0	370 3,0	500 2,5	740 2,7	15,0
4	120 4,5	-	250 2,5	300 4,6	370 2,5	-	745 2,5	20,0
5	110 3,0	190 3,0	-	-	-	510 1,5	740 3,0	13,0
6	110 4,0	-	280 3,0	-	-	520 1,5	750 3,0	14,5
7	110 5,0	-	290 5,0	-	-	-	750 3,0	16,5
8	110 4,5	-	290 6,0	-	-	-	760 3,0	17,0
9	105 6,0	180 2,8	235 3,5	300 9,0	370 4,0	530 2,8	740 2,0	32,8
10	110 3,0	190 4,0	230 2,5	300 11,0	370 4,0	460 3,2	750 2,0	30,0

Сравнение термогравиметрических данных показывает, что внесение Na в катализаторную массу уменьшает количество фазы неразложившегося деформированного малахита.

Именно эта фаза в наибольшей степени обеспечивает активность катализатора [10]. Количество этой фазы в образцах коррелирует с их активностью в целевой реакции конверсии CO (табл. 1).

Кроме того, в промотированных образцах, включая импортный аналог, (кроме образца с внесенным промотором в карбонатную массу) полностью

отсутствует эффект фазового перехода $\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 510 °С. Внесение натрия в карбонатную массу приводит к снижению температуры разложения фазы $\gamma\text{-AlOOH}$ на 60 °С (с 530 до 460 °С).

Данные термографии позволяют заключить, что внесение Na способом мокрого смешения приводит к образованию гидроксида алюминия со структурой, отличной от структуры непромотированного образца. В исходном катализаторе присутствует модификация гидроксида алюминия, соответствующая гидраргиллиту, а при внесении щелочной добавки – модификация байерита. Об этом свидетельствуют максимумы ДТА-кривых, сдвигающиеся в область более низких температур.

Гидрообработка с последующей прокалкой образцов при температуре 300 °С приводит к полному разложению фаз, наблюдаемых в непромотированном базовом образце при $T = 285$ °С и 370 °С. Можно с большой степенью уверенности полагать, что последующее внесение воды и водного раствора карбоната натрия в гидрообработанный образец ведет к гидролизу присутствующего в катализаторе алюминия, о чем свидетельствует появление эндоэффекта при $T = 280 - 290$ °С.

Выводы.

На основании комплексных исследований влияния добавок Na на катализатор низкотемпературной конверсии оксида углерода можно заключить следующее:

1. Внесение Na в количестве 0,5 % снижает активность катализатора в побочной реакции образования метанола в 2 – 3 раза.
2. Степень ингибирования побочной реакции образования метанола зависит от технологии промотирования катализаторной массы. Внесение Na в полупродукт производства катализатора – карбонатную катализаторную массу приводит к большему снижению выхода метанола по сравнению с внесением Na в готовую прокаленную массу.
3. Наряду со снижением активности катализатора в реакции образования метанола внесение Na снижает активность катализатора и в целевом процессе – конверсии CO.
4. Оптимальным с точки зрения активности катализатора в реакции конверсии CO и его селективности по метанолу является способ внесения щелочного промотора в карбонатную массу.

5. На оказывает спекающее действие на кристаллическую структуру катализатора. Большой размер кристаллитов промотированных натрием образцов обуславливает уменьшение их общей удельной поверхности и удельной поверхности активного медного компонента в восстановленном состоянии по сравнению с непромотированными образцами.

6. Присутствие щелочного металла в катализаторе снижает его термостабильность. В условиях повышенных рабочих температур (350 °C) и реакционной среды активность промотированных 0,5 % Na образцов падает до недопустимо низкого уровня (~ в 2 раза).

7. Промотирующий эффект Na связан с его влиянием на фазовый состав катализатора, а именно:

- уменьшением количества фазы деформированного малахита из-за снижения в присутствии Na растворимости атомов цинка в гидроксокарбонате меди;
- формированием вместо гидраргиллитной модификации гидроксида алюминия его байеритной модификации.

Список литературы: 1. Пат. Франції № 2490215. Procédé pour la préparation de mélanges de méthanol et d'alcools supérieurs et mélanges ainsi obtenus / Paggini A., Lagana V., Manara G., Fattore V.; 14.09.81; publ. 19.03.82. 2. Пат. Великобритании № 2110558 A. Catalyst and its use for producing methanol/higher alcohol mixtures / Fattore V., Notary B., Paggini A., Lagana V.; 05.11.82; publ. 22.06.83. 3. Патент US 5530168. Process for synthesis of C.sub.2+ Aliphatic alcohol in a slurry reactor comprising an in-situ catalyst impregnation step / Underwood R.P., Toseland B.A., Dahl T.A., Hugo J.F.; 25.06.96. 4. Муренкова А.А. Влияние калия на структуру и каталитические свойства Zn-Cr-K катализатора синтеза смеси спиртов C₁-C₅ / [А.А. Муренкова, А.С. Маркова, Н.Н. Литовченко и др.] // Технология синтетического метанола. – М.: НИИТЭХИМ, 1989. – С. 31. 5. Курина Л.Н. Физико-химическое изучение катализаторов синтеза метанола и совместного синтеза метанола и высших спиртов / [Л.Н. Курина, Г.В. Итина, В.С. Леонов, Л.Э. Суцкая] // Физико-химические основы синтеза метанола «Метанол-3»: 3-е Всес. сов.: тез. докл. – Новомосковск, 1986. – С. 45. 6. Костров В.В. Твердофазное взаимодействие при термообработке нанесенных катализаторов CuO, ZnO, K₂O/Al₂O₃ / [В.В. Костров, Л.Н. Морозов, А.С. Борисов, Л.Н. Титова] // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1988. – Т. 31, № 1. – С. 62 – 64. 7. Бремер Г. Введение в гетерогенный катализ / Г. Бремер, К.П. Вендлант. – М.: Мир, 1981. – 94 с. 8. Катализатор медь-цинк-алюминиевый (СНМ-У, СНК-2). ТУУ 6-04687873.047-2000. 9. Овсиенко О.Л. Методики тестирования и их использование для исследования медьсодержащих катализаторов / О.Л. Овсиенко, Л.М. Родин, Л.П. Сидоренко // Катализ в промышленности. – 2004. – № 2. – С. 27 – 34. 10. Овсиенко О.Л. Медь-цинк-алюминиевые катализаторы синтеза метанола / О.Л. Овсиенко, Л.М. Родин, Л.П. Сидоренко // Украинский химический журнал. – 1998. – № 7 – 8. – С. 97 – 102.

Поступила в редколлегию 10.06.10

І.Л. СОЛНЦЕВА, канд. техн. наук, пров. наук. співроб.,
УкрНДІпротезування,
Є.К. ГРИШКО, наук. співроб., УкрНДІпротезування,
Л.О. БЄЛЄВЦОВА, молод. наук. співроб., УкрНДІпротезування,
О.В. БЛИЗНЮК, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»

ВПЛИВ АРАМІДНИХ ВОЛОКОН В СИСТЕМІ АРМУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ «ПРЕПРЕГА»

У роботі наведені результати дослідження пружно-міцностних властивостей отвердженого поліефірного препрега залежно від складу армуючої системи, до якої входить тканина на основі арамідних волокон. Встановлено, що оптимальний комплекс властивостей препрега забезпечує 7-ми шарова гібридна армуюча система з склотканини, вуглетканини та тканини на основі арамідних волокон, що чергуються між собою.

В работе приведенные результаты исследования упруго-прочностных свойств отвердженого полиефирного препрега в зависимости от состава армирующей системы, в которую входит ткань на основе арамидных волокон. Установлено что оптимальный комплекс свойств препрега обеспечивает 7-ми слоевая гибридная армирующая система из стеклоткани, углетканины и ткани на основе арамидных волокон, которые чередуются между собой.

In the work the results of study of elastic - strengthening properties of hardened prepreg depending on the structure of the reinforcement system which contains fabric based on aramide fibers have been presented. It was found out, that the optimum complex of properties of prepreg is provided with the reinforcement hybrid system of 7 layers consisting from alternating among themselves fiber glass fabric, carbon fabric and fabric based on aramide fibers.

Одним з пріоритетних напрямків розвитку протезобудування є розробка технологій виготовлення протезно-ортопедичних виробів (ПОВ) з сучасних матеріалів, а саме препрегів [1]. Застосування цих матеріалів дозволяє забезпечити ПОВ високі міцностні та експлуатаційні властивості, косметичність та комфортність шляхом урахування індивідуальних особливостей кожного пацієнта [2].

Як було зазначено у попередніх публікаціях [3, 4] вирішальним фактором при формуванні міцностних властивостей препрегів, поряд з системою зв'язуючого, є підбір армуючих компонентів.

Розроблений в УкрНДІпротезування препрег на основі поліефірної смоли з гібридною армуючою системою ламінатного типу, що складається зі

склотканини й вуглетканини, по міцностним показникам значно перевершував поліпропілен та його сополімери з поліетиленом марки Термолін, що традиційно використовують у протезобудуванні. Але, як видно з таблиці 1, препрег мав значно меншу гнучкість, ніж термопласти, яка необхідна ортезним системам.

Таблиця 1

Порівняльні властивості полімерних матеріалів

Матеріали	Руйнуюча напруга при вигині, МПа	Модуль пружності при вигині, МПа	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Температура формування, °С
Термолін Т95	30,1	780,0	Без руйнування	160
Термолін Т16	26,1	734,0	Без руйнування	195
Препрег типа А	200	6000,0	78	140

З метою рішення цієї проблеми була розроблена нова армуюча система, до складу якої входила тканина на основі арамідних волокон та вивчався її вплив на властивості препрега.

У якості зв'язуючого препрега використовували композицію на основі безстирольної поліефірної смоли ПН-609-21М, наповненої аеросилом, сополімером А-15 і пастою перекису бензоїла у диоктилфталаті як каталізатор твердіння.

Як армуючі матеріали використовували склотканину Т-13 (ГОСТ 19170-2001), вуглетканину Урал Т-2-22 (СТБ 995, Беларусь), а також тканину на основі арамідних волокон СВМ (ТУ 17 РСФСР 62-10540-2005) полотняного плетіння.

Препрег одержували методом пошарового просочення армуючого матеріалу, а потім витримували при (20 ± 2) °С протягом 3 діб для дозрівання.

Зразки для іспитів вирізували з препрега у вигляді смужок шириною $(10 \pm 0,5)$ мм і довжиною (80 ± 5) мм.

Товщина зразків коливалась від необхідної мінімальної для ортезів – 1,5 до 3,0 мм. Подальше збільшення товщини не доцільно, так як сприяє збільшенню ваги та об'єму ПОВ.

Твердіння зразків препрега здійснювали способом формування з еластичною мембраною при температурі 140 °С, тиску $(- 0,6) - (0,8)$ кг/см² протягом 120 хвилин.

Фізико-механічні властивості пререгу, а саме: міцність при вигині, модуль пружності при вигині, величину прогибу при руйнуванні та при навантаженні 200 Н, а також ударну в'язкість визначали за стандарними методиками при швидкості деформації 10 мм/хв.

Результати досліджень наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Залежність фізико-механічних властивостей препрега від армуючої системи

№ системи	Система армування	Фізико-механічні властивості				
		Руйнуюча напруга при вигині, МПа	Модуль пружності при вигині, МПа	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Прогин при руйнуванні мм	Прогин при навантаженні 200 Н, мм
1	Вуг-ск-вуг-ск-вуг	205,3	6217,3	78,6	3,9	3,5
2	Вуг-ар-ск-ар-вуг	135,3	4293,0	74,9	4,2	-
3	Ар-вуг-ск-вуг-ар	235,5	5203,7	82,3	7,2	5,0
4	Ар-ск-вуг-ск-ар	135,3	4090,0	104,2	4,4	-
5	Ар-ск-ар-ск-ар	235,8	4856,0	82,6	3,5	3,0
6	Вуг-ар-вуг-ар-вуг	135,6	4369,3	88,4	4,3	-
7	Ар-вуг-ар-вуг-ар	328,6	5901,0	112,7	6,1	4,0
8	Ар-ск-вуг-ск-вуг	184,9	6243,2	87,8	4,3	-
9	Ар-ар-ар-ар-ар	227,5	3758,9	78,2	6,1	-
10	Вуг-ск-вуг-ск-вуг-ск-вуг	217,7	7436,6	65,7	4,6	3,3
11	Ар-вуг-ск-вуг-ск-вуг-ар	249,3	6322,0	109,4	7,2	3,8

Примітка: У таблиці 2 використали такі скорочення: вуг – вуглетканина; ск – склотканина; ар – тканина на основі арамідних волокон.

Як видно з наведеної таблиці 2, у якості армуючих систем були обрані гібридні системи ламінатного типу, які, як відомо [5], найбільш повно зберігають позитивні якості кожного з армуючих компонентів.

Як варіант порівняння використовували розроблений раніше препрег (система № 1).

У результаті проведених досліджень встановлено, що при заміні в моносистемі двох шарів арамідної тканини на два шари вуглетканини (система № 7) мав місце позитивний гібридний ефект (ГЕ), тобто збільшувалися міцність, пружність і ударна в'язкість препрега.

У випадку застосування армуючої системи, у яку, крім арамідної тканини й вуглетканини, вводили один шар склотканини (система № 3), позитив-

ний ГЕ, в основному, проявлявся в більшій деформаційності матеріалу, що характеризується більшим прогином як при руйнуванні так і при навантаженні 200 Н, що виникає в період фази заднього поштовху кінцівки.

Збільшення кількості шарів склотканини в армуючій системі (система № 4) приводило до погіршення деформаційно-міцностних властивостей матеріалу.

Оптимальний комплекс властивостей препрега з армуючою системою № 3, особливо міцність і гнучкість, дозволяє використовувати його при виготовленні ПОВ без обмеження вагової категорії пацієнтів.

На діаграмі (рисунок) і в таблиці 2 показано як змінюються властивості препрегів з армуючими системами 1 і 3 при збільшенні кількості шарів.

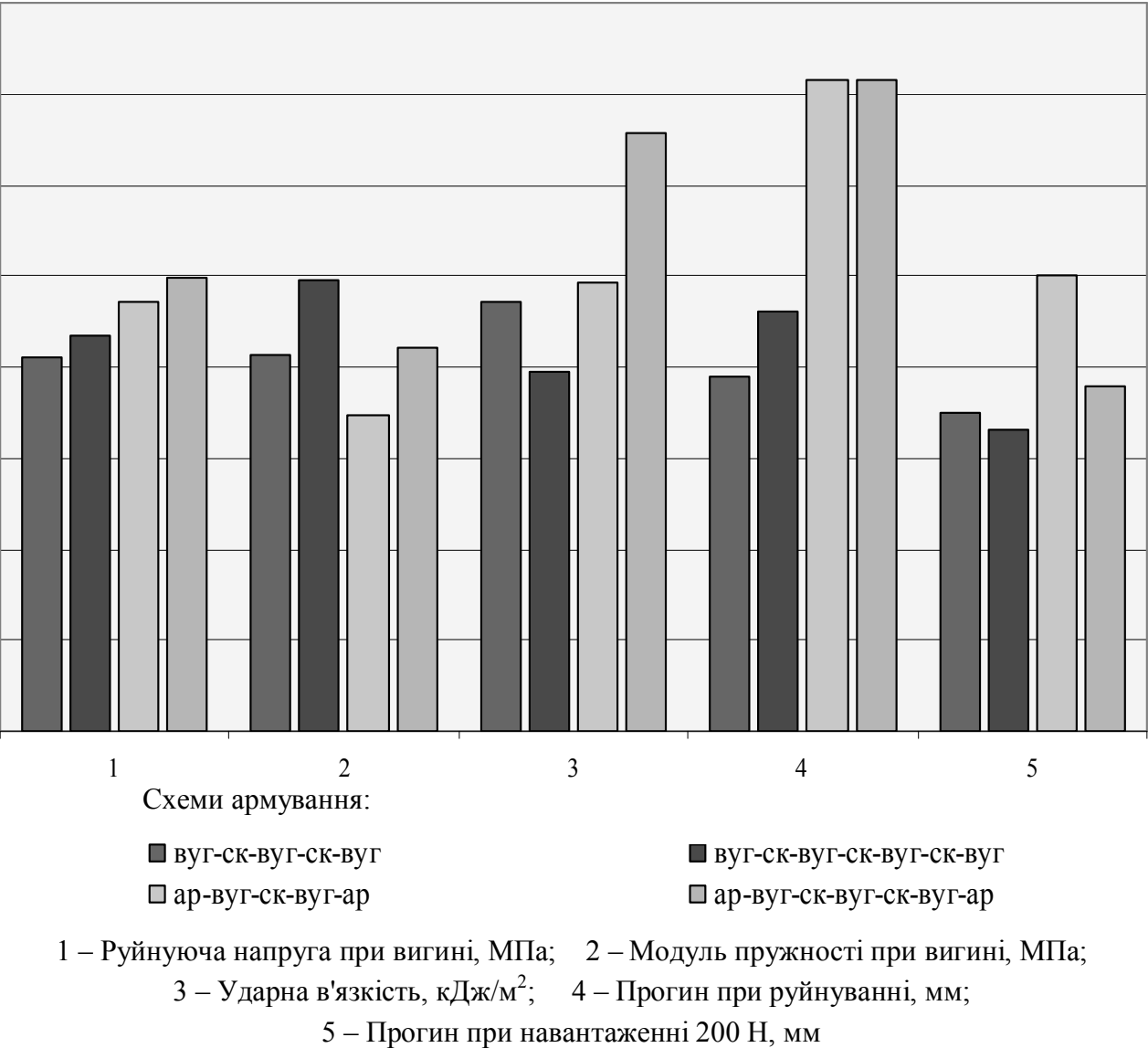


Рисунок – Діаграма залежності фізико-механічних властивостей препрега від кількості шарів армуючої системи

Наведені дані свідчать про те, що збільшення кількості шарів армуючої системи препрега до 7 (система № 10) приводило до збільшення міцності й пружності матеріалу, але знижувало його ударну в'язкість, що пояснюється збільшенням у системі вугільного компонента.

Збільшення ж шарів армуючої системи, що містить тканину на основі арамідних волокон (система № 11), приводило до поліпшення фізико-механічних властивостей препрега, в тому числі, до зниження його крихкості. Препрег із цією системою армування мав найкращий комплекс властивостей із усіх досліджених. Цей матеріал варто використовувати при виготовленні ортезів для пацієнтів з вагою 100 кг і вище.

Висновки.

Таким чином введення в систему армування поліефірного препрега тканини на основі арамідних волокон значно збільшувало його гнучкість, і як слідство, приводило до поліпшення міцностних властивостей.

Розроблена найкраща армуюча система для поліефірного препрега, а саме: гібридна 7-ми шарова система ламінатного типу, до складу якої входять склотканина, вуглетканина та тканина на основі арамідних волокон.

Використання таких систем значно поліпшить фізико-механічні властивості поліефірного препрега, що дозволить розширити його використання при виготовленні ПОВ.

Список литературы: 1. Вюришинг А. Ортезы по технологии препег / А. Вюришинг, П. Радке, М. Сегл // *Ortopadie Technik*. – 2001. – № 11. – С. 814 – 829. 2. Ластринг Л. Изготовление препрега в ортопедической мастерской / Л. Ластринг // *Ortopadie Technik*. – 2001. – № 11. – С. 810 – 813. 3. Хмелевская И.О. Исследование влияния различных наполнителей на свойства материала препрег на основе полиэфирной смолы / [И.О. Хмелевская, И.Л. Солнцева, А.А. Луковенко и др.] // *Вестник НТУ «ХПИ»*. – 2005. – № 11. – С. 103 – 105. 4. Солнцева И.Л. Дослідження впливу різних армуючих матеріалів на властивості препрега / [И.Л. Солнцева, И.О. Хмелевська, О.О. Луковенко та інші.] // *Вестник НТУ «ХПИ»*. – 2006. – № 43. – С. 169 – 173. 5. Котомин С.В. Гибридные волокнистые наполнители для полимерных композиционных материалов / С.В. Котомин. – М.: НИИТЭХИМ, 1990. – 33 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10

Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
О.Н. ЧУНЯЕВ, канд. техн. наук, науч. сотр. НТУ «ХПИ»,
Л.О. ЧУНЯЕВА, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НТУ «ХПИ»,
З.И. КОЛУПАЕВА, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. НТУ «ХПИ»

СОСТАВ И СТРУКТУРА ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПОВЕРХНОСТНОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ ХРОМОМ

Досліджено склад і структуру дифузійних шарів на конструкційних сталях, що утворюються під час обробки по технології дифузійного карбідного поверхневого легування (ДКПЛ) при застосуванні азотовмісних активаторів і негерметичних затворів. Головною фазою в покриттях, що утворюються, за зазначених умов, є змішаний нітрид хрому $(Cr, Fe)_2N$. Встановлено, що при підвищенні температури обробки і терміну ізотермічної витримки, покриття $(Cr, Fe)_2N$ має текстуру з площинами (001) , паралельно матеріалу підкладки.

Исследован состав и структура диффузионных слоев на конструкционных сталях, которые образуются при обработке по технологии диффузионного карбидного поверхностного легирования (ДКПЛ), при использовании азотсодержащих активаторов и негерметичных затворов. Главной фазой в покрытиях, которые образуются в указанных условиях, является смешанный нитрид хрома $(Cr, Fe)_2N$. Установлено, что при повышении температуры обработки и времени изотермической выдержки, покрытие $(Cr, Fe)_2N$ имеет текстуру с плоскостями (001) , параллельно материалу подложки.

The composition and structure of the diffusion layers that are formed on construction steels during diffusion carbide surface alloying (DCSA) processing with the use of nitrogen-containing activators and non hermetic seals have been researched. The main phase of the mentioned layers is mixed chromium nitride $(Cr, Fe)_2N$. It is found, that elevation of the processing temperature and an increase in processing time the coating $(Cr, Fe)_2N$ has the texture with the plane (001) parallel to the base material.

Актуальность темы.

Развитие технологий поверхностного модифицирования сплавов с целью повышения их стойкости к износу и коррозии является одним из основных направлений современного материаловедения.

Как показали теоретические оценки и экспериментальные данные среди методов поверхностного легирования углеродистых сталей и чугуна, технология диффузионного карбидного поверхностного легирования (ДКПЛ) является одной из наиболее перспективных [1].

Она разработана в харьковском Национальном Техническом Университете “ХПИ” [2, 3, 4] и не имеет аналогов в мире. Фундаментальное отличие технологии ДКПЛ – химическая природа процесса. При этом, процесс ДКПЛ является самоорганизующимся, а образующийся в его ходе карбидный слой – термодинамически равновесным.

Помимо высокой твердости, карбиды переходных металлов, в сравнении с чистым металлом, обладают гораздо большей износостойкостью и устойчивостью к химическим взаимодействиям [5, 6].

Вместе с тем, при промышленном освоении технологии ДКПЛ, экономичность процесса зависит от необходимой номенклатуры компонентов шихты, а также от себестоимости и надежности используемого термического оборудования и оснастки. В ходе многочисленных исследований, было установлено, что качественные карбидные слои формируются в условиях применения безазотистых активаторов (таких как HCl , CCl_4 , CrCl_2 , TiCl_4), и герметичных реакционных камер, или вакуумных печей (с возможностью напуска реакционных газов) [5, 7]. Такое технологическое решение обуславливает высокую себестоимость обработки.

В связи с этим было проведено исследование состава защитных покрытий, образующихся при обработке по технологии ДКПЛ с применением азотсодержащего активатора (NH_4Cl), раскислителя (ферросиликохром марки ФХС48), с использованием негерметичных контейнеров (снабженных буферным слоем, поглощающим кислород).

Методика исследования.

В качестве материала исследования, применяли конструкционные стали Х12М и ШХ15. Базовые компоненты для исходного состава шихты: феррохром – 50 % марки ФХ003, Al_2O_3 – 50 % марки А1, катализаторы, вводимые сверх базового состава – NH_4Cl 5 %, , раскислитель – от 2,5 % – ферросиликохром марки ФХС48.

Термообработку, при защите образцов, проводили по следующим режимам: сталь Х12М температура $T = 1075^\circ\text{C}$, время изотермической выдержки $\tau = 4$ ч; сталь ШХ15 $T = 1115^\circ\text{C}$, $\tau = 6$ ч.

Для изучения свойств диффузионного слоя использовали физические методы исследования. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0, в излучении железного анода. Определение элементного состава проводили методом рентгеновского флюоресцентного анализа, в области элементов от титана до урана.

Обсуждение результатов.

Для исследования использовались образцы сталей X12M и ШХ15 с толщиной покрытия 10 – 12 и 40 мкм соответственно.

Полученные дифрактограммы представлены на рис. 1 и 2. Дифрактограмма покрытия, на стали X12M, представляет собой систему дифракционных линий, не принадлежащих ни одному из карбидов хрома, но хорошо укладывающихся в решетку $(Cr, Fe)_2N$. Покрытие поликристаллическое, отношение интенсивности дифракционных линий близко к справочным данным. Более толстое покрытие, на стали ШХ15, так-же представляет собой нитрид хрома, но характеризуется текстурой.

На дифрактограмме (рис. 2) выявляются только отражения (002) и (004), т.е. наблюдается преимущественная укладка зерен плоскостями (001), параллельно поверхности подложки.

Наблюдаемая текстура достаточно совершенна – никаких других линий кроме (001) не выявляется.

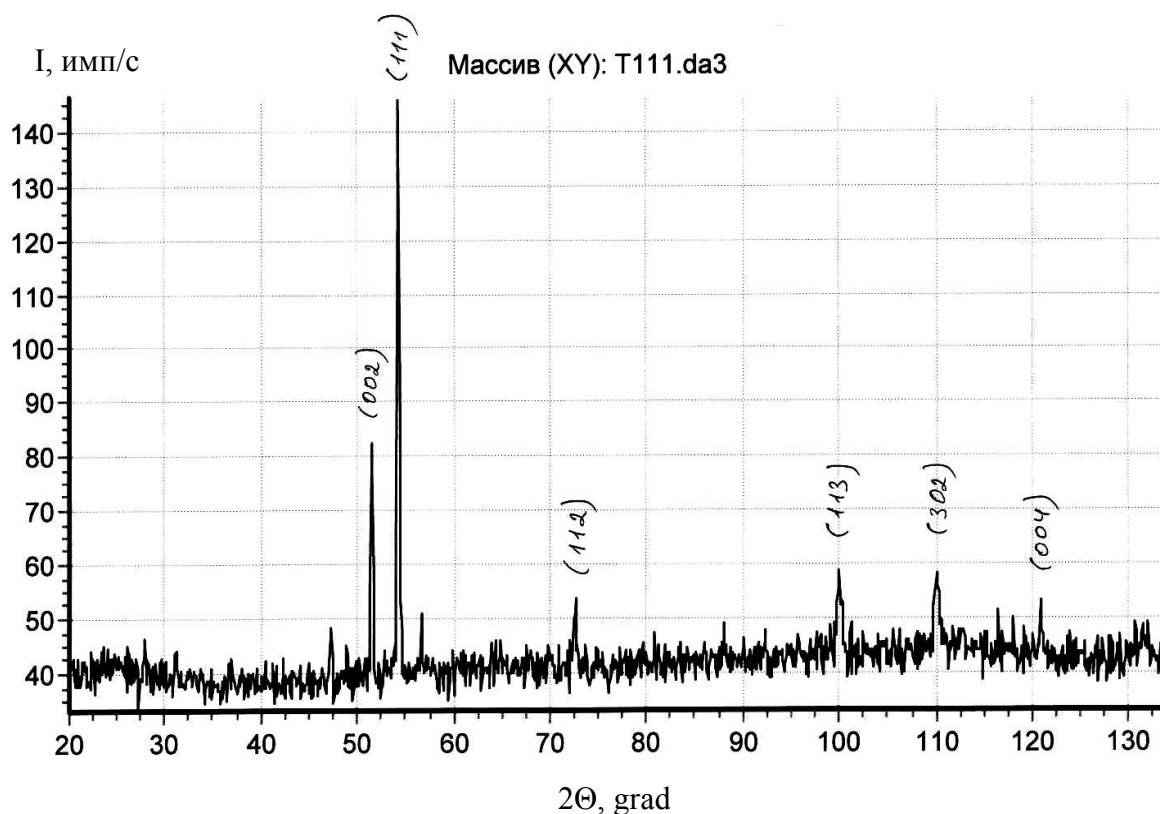


Рис. 1. Дифрактограмма покрытия толщиной 10 – 12 мкм на образце стали X12M

Определение элементного состава, методом рентгеновского флуоресцентного анализа, в области элементов от титана до урана, показало, что в покрытии кроме хрома содержится и железо.

В охватываемом спектре элементов, состав покрытия соответствовал, на стали Х12М: Cr – $86,029 \pm 0,981$ %, Fe – $13,609 \pm 0,389$ %, Mo – $0,362 \pm 0,026$ %; на стали ШХ15: Cr – $92,431 \pm 0,04$ %, Fe – $7,569 \pm 0,306$ %.

Информативная глубина данного анализа составляет ≈ 11 мкм.

Следовательно, можно утверждать, что покрытие представляет собой нитрид (Cr, Fe)₂N.

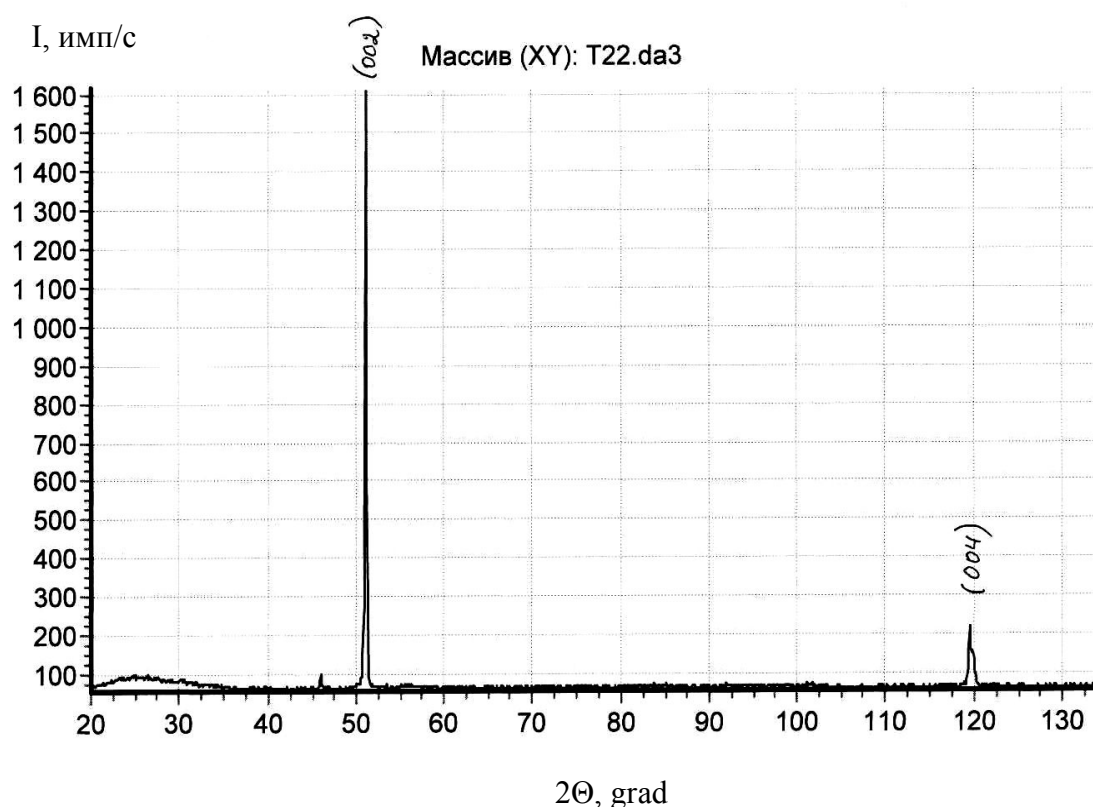


Рис. 2. Дифрактограмма покрытия толщиной 40 мкм на образце стали ШХ15

Кроме дифракционных линий кристаллической фазы (Cr, Fe)₂N, на дифрактограмме, на рис. 3 выявляется широкое гало на малых углах, что свидетельствует о наличии аморфной фазы.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что вследствие привнесенных технологических изменений, процесс диффузионного карбидного легирования обращается в процесс диффузионного легирования нитридом хрома (Cr, Fe)₂N.

При этом следует подчеркнуть, что изменяется и сама физико-химическая природа процесса.

В отличие от самоорганизации карбидного слоя, при осаждении хрома из насыщающей среды и встречной диффузии углерода из матрицы стали,

образование нитрида хрома происходит целиком за счет осаждения хрома и азота из образующейся в контейнере реакционной газовой среды.

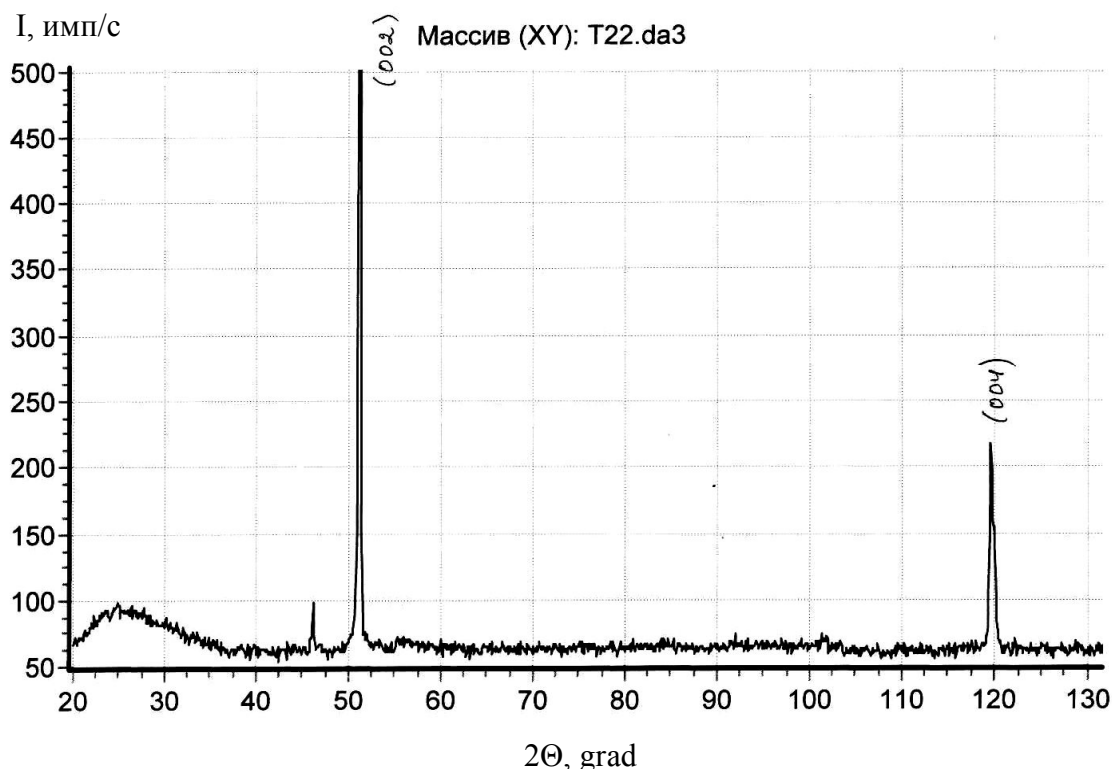


Рис. 3. Дифрактограмма покрытия толщиной 40 мкм, на стали ШХ15 (гало на малых углах)

Выводы.

1. В результате применения новой методики активирования шихты, заключающейся в совместном введении азотсодержащего активатора (NH_4Cl) и раскислителя (ферросиликохрома ФХС48), а также применения негерметичных контейнеров, качественно изменились состав и структура покрытий, образующихся при обработке по технологии ДКПЛ.

2. Как показали результаты рентгеновского и флуоресцентного анализа, основной фазой в образующемся покрытии является смешанный нитрид хрома $(\text{Cr, Fe})_2\text{N}$.

3. Установлено, что при увеличении температуры обработки и времени изотермической выдержки покрытие $(\text{Cr, Fe})_2\text{N}$ имеет текстуру с плоскостями (001), параллельно поверхности подложки.

4. В результате технологических нововведений изменилась и сама физико-химическая природа процесса ДКПЛ.

В отличие от самоорганизации карбидного слоя, при осаждении хрома из насыщающей среды и встречной диффузии углерода из матрицы стали,

образование нитрида хрома происходит целиком, за счет осаждения хрома и азота из образующейся в контейнере реакционной газовой среды.

Список литературы: 1. Чуняева Л.О. Противокоррозионное карбидное легирование углеродистых сталей – ресурсосберегающий процесс / Л.О. Чуняева, И.И. Заец, О.Н. Чуняев // Физико-химическая механика материалов. – 2002. – № 3. – С. 483 – 488. 2. Колотыркин Я.М. Закономерность изменения коррозионной стойкости черных металлов / [Я.М. Колотыркин, И.И. Заец, И.Д. Зайцев и др.] // Сб. Открытия в СССР. – 1989. – С. 13. 3. Товажнянський Л.Л. Термодинаміка процесу дифузійного карбідного поверхневого легування / Л.Л. Товажнянський, О.М. Чуняєв, Л.О. Чуняєва // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – № 5. – С. 568 – 573. 4. А.с. 912772 СССР, МКлЗ С 23 С 9/02. Порошкообразный состав для титанохромирования стальных и чугуновых изделий / И.И. Заец, И.Д. Зайцев, Г.А. Ткач (СССР). – № 2595419/22-02; заявл. 27.03.78; опубл. 15.03.82, Бюл. № 10. 5. Лоскутов В.Ф. Диффузионные карбидные покрытия / [В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хиженяк, Ю.А. Куницкий, М.В. Киндарчук]. – К.: Техника, 1991. – 168 с. 6. Чуняева Л.О. Коррозионно-механические свойства диффузионнолегированных сталей / Л.О. Чуняева, О.Н. Чуняев // Вестник НТУ “ХПИ”. – 2002. – № 9, Т. 2. – С. 33 – 38. 7. Дубинин Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов / Г.Н. Дубинин. – М.: Машиностроение, 1964. – 451 с.

Поступила в редколлегию 30.10.10

Содержание

1.	Г.М. ШАБАНОВА, К.В. ПОПСУЙ, Д.Ю. МАРКОВ, А.М. КОРОГОДСЬКА, О.О. ГАПОНОВА, О.В. МИРГОРОД БЕЗКЛІНКЕРНІ В'ЯЗУЧІ МАТЕРІАЛИ ЛУЖНОЇ АКТИВІЗАЦІЇ	3
2.	Л.П. ЩУКІНА, В.В. ЦОВМА, Л.О. БІЛОСТОЦЬКА, Ю.Д. ТРУСОВА, В.П. НАБОКОВ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ НИЗЬКОСОРТНОЇ СИРОВИНИ У ВИРОБНИЦТВІ ТЕПЛОЕФЕКТИВНОЇ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ	10
3.	О.В. КОШЕЛЬНИК РОЗРОБКА ЕНЕРГОЕФЕКТИВНИХ ТЕРМОСОРБЦІЙНИХ КОМПРЕСОРІВ З СИСТЕМОЮ РЕГЕНЕРАЦІЇ ТЕПЛОТИ ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ	16
4.	В.И. КОНДРАЩЕНКО, В.Д. КУДРЯВЦЕВА, А.В. КЕНДЮК, А.В. СЕМАК, Е.В. КОНДРАЩЕНКО ИМИТАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ МАКРОСТРУКТУРЫ БЕТОНА	21
5.	Э.Б. ХОБОТОВА, И.В. ГРАЙВОРОНСКАЯ, В.В. ДАЦЕНКО, О.И. ЮРЧЕНКО КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ НА ШЛАКОВОМ СОРБЕНТЕ	36
6.	О.М. ДУБОВЕЦЬ, Б.Г. ЛЯХ, В.І. ТОШИНСЬКИЙ, М.О. ПОДУСТОВ, І.І. ЛИТВИНЕНКО, І.Г. ЛИСАЧЕНКО, С.Р. ЄНОКЯН РЕГУЛЯТОР РІВНЯ – ДОЗАТОР	46
7.	А.А. ПЕСТИНА ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМЫ «АЛЬГИНАТ НАТРИЯ – CaCO_3 – D-ГЛЮКОНО- δ -ЛАКТОН» В ТЕХНОЛОГИИ РЕСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	51
8.	А.О. МАЙЗЕЛІС, Б.І. БАЙРАЧНИЙ, Л.В. ТРУБНІКОВА РОЗЧИНЕННЯ МІДНИХ І НІКЕЛЕВИХ АНОДІВ У ПІРОФОСФАТНО-АМІАЧНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ	55
9.	І.В. УДАЛОВ, Д.Ю. НЕТИМЕНКО МОЖЛИВІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ ГАЗОГЕОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРИ АНАЛІЗІ ТА ОЦІНЦІ ЕКОЛОГІЧНОГО РИЗИКУ	59
10.	О.В. ШОВКОПЛЯС, О.В. ЗАЙЧУК, Я.І. БІЛИЙ ВИКОРИСТАННЯ ГРАНУЛЬОВАНОГО ДОМЕННОГО ШЛАКУ ДЛЯ СИНТЕЗУ КЕРАМІЧНИХ ПІГМЕНТІВ СИНЬОЇ КОЛІРНОЇ ГАМИ	65
11.	А.А. САЛЕЙ, Л.В. ЗАХАРОВА, О.Ф. ШЕВЧЕНКО, А.А. СИГУНОВ, Н.П. ПЕСКОВА, Р.П. ПЕСКОВ СИНТЕЗ КАЛЬЦИЕВО-БАРИЕВЫХ СУЛЬФОФЕРРИТНЫХ КЛИНКЕРОВ И СВОЙСТВА ВЯЖУЩИХ КОМПОЗИЦИЙ С ИХ ПРИМЕНЕНИЕМ	73
12.	Е.А. СВЕТИЧНЫЙ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФЛОКУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА СВОЙСТВА ШЛИКЕРА ZrO_2 , СТАБИЛИЗИРОВАННОГО 3 МОЛ. % Y_2O_3	79
13.	О.В. САВВОВА, О.В. БАБІЧ, Д.Є. ПАНТУС, Г.М. ШАДРІНА ВПЛИВ КРИСТАЛІЗАЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ СТЕКОЛ СИСТЕМИ $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ НА ЇХ ТКЛР	85

14.	Н.А. МОРОЗ, М.И. ВОРОЖБИЯН, А.Я. ЛОБОЙКО, Н.Б. МАРКОВА, В.С. БАГДАСАРЯН АБСОРБЦИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ВОДОЙ, АКТИВИРОВАННОЙ ПОСРЕДСТВОМ ЭФФЕКТА КАВИТАЦИИ	90
15.	В.І. ТОШИНСЬКИЙ, Ю.А. БАБІЧЕНКО, Т.В. ВЛАСОВА ЗАСТОСУВАННЯ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ДЛЯ ДІАГНОСТИЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕПЛООБМІНУ У ВИПАРНИКАХ БЛОКУ ВТОРИННОЇ КОНДЕНСАЦІЇ АПАРАТІВ СИНТЕЗУ АМІАКУ	95
16.	В.И. УБЕРМАН, А.Е. ВАСЮКОВ, Л.А. ПОЛОСУХИНА, В.В. КАРТАШЕВ, А.М.КАСИМОВ, А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, Л.А. ВАСЬКОВЕЦ ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ	102
17.	А.М. ІВАНОВ ВПЛИВ МІСЦЯ ВВОДУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ЕФЕКТИВНІСТЬ РОБОТИ ТРУБНИХ МЛІНІВ	117
18.	В.В. ЄВЛАШ, І.М. ДЕМИДОВ, О.В. НЄМІРІЧ, А.В. ГАВРИШ ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ЗАЛІЗОВМІСНОЇ ДІЄТИЧНОЇ ДОБАВКИ НА ЯКІСТЬ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КОНДИТЕРСЬКИХ ВИРОБІВ ПІД ЧАС ЗБЕРІГАННЯ	123
19.	Т.О. ШЕВЧЕНКО, О.С. МИХАЙЛЮТА, В.В. КОЛЄДА, В. КИСЛИЧНИЙ ВПЛИВ РЕЖИМУ ВИПАЛУ НА ВЛАСТИВОСТІ ГЛАЗУРНИХ ПОКРИТТІВ	133
20.	Я.І. ВАХУЛА, Х.С. БЕСАГА ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ РОЗЧИНЕННЯ ТА ГІДРОЛІЗУ КОМПОНЕНТІВ ПРИ ОДЕРЖАННІ СТАБІЛЬНИХ ТИТАНОВМІСНИХ РОЗЧИНІВ	141
21.	М.В. ПРЕЖДО, В.В. ЗУБКОВА, В.В. ПРЕЖДО, ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ПАРА-ГАЛОГЕНФЕНОЛОВ	145
22.	И.Г. БЕРДЗЕНИШВИЛИ, О.В. ШАЛЫГИНА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОДНОСЛОЙНЫЕ ТЕМНООКРАШЕННЫЕ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ БЫТОВЫХ ПЛИТ	155
23.	Л.Л. БРАГИНА, О.В. ШАЛЫГИНА, Н.А. КУРЯКИН СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ ЭМАЛИРОВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ БЫТОВЫХ ПЛИТ	159
24.	О.Л. ОВСИЕНКО, Т.Н. АЛЕКСЕЕВА ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЯМИ НАТРИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА	164
25.	І.Л. СОЛНЦЕВА, Є.К. ГРИШКО, Л.О. БЕЛЄВЦОВА, О.В. БЛИЗНЮК ВПЛИВ АРАМІДНИХ ВОЛОКОН В СИСТЕМІ АРМУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ «ПРЕПРЕГА»	177
26.	Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, О.Н. ЧУНЯЕВ, Л.О. ЧУНЯЕВА, З.И. КОЛУПАЕВА СОСТАВ И СТРУКТУРА ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПОВЕРХНОСТНОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ ХРОМОМ	182

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск
“Хімія, хімічна технологія та екологія ”

Збірник наукових праць

Випуск №

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. № 191-10

Підп. до друку 11.11.2010 р. Формат 60х84 1/16. Папір офісний.
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 10,6. Обл.-вид. арк. 10,6.
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 028397. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ “ХПІ”.

61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3657 від 24.12.2009 р.

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.

61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16