

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

Сборник научных трудов

Тематический выпуск

«Химия, химическая технология и экология»

27'2011

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 2011

УДК 621.833

Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2011. – № 27. – 176 с.

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

Для наукових співробітників, викладачів, аспірантів, спеціалістів.

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

Для научных работников, преподавателей, аспирантов, специалистов.

**Друкується за рішенням Вченої ради НТУ “ХПІ”,
протокол № 5 від 27.05.2011 р.**

ISSN 2079-0821

© Національний технічний університет «ХПІ», 2011

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

О.В. БАБІЧ, аспірант, НТУ «ХПІ»,

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

Г.М. ШАДРИНА, магістрант, НТУ «ХПІ»

АПАТИТОВІ ПОКРИВНІ СКЛОЕМАЛЕВІ ПОКРИТТЯ АРХІТЕКТУРНО-БУДІВЕЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

В статті розглянуто особливості синтезу модельних стекол в системі $R_2O - CaO - R_2O_3 - P_2O_5 - TiO_2 - SiO_2 - Na_3AlF_6$, як основи для одержання апатитових склопокриттів архітектурно-будівельного призначення. Досліджено вплив кристалізаційної здатності модельних стекол на техніко-експлуатаційні та естетико-декоративні характеристики апатитових покривних склопокриттів на їх основі.

В статье рассмотрено особенности синтеза модельных стекол в системе $R_2O - CaO - R_2O_3 - P_2O_5 - TiO_2 - SiO_2 - Na_3AlF_6$, как основы для получения апатитовых стеклопокрытий архитектурно-строительного назначения. Исследовано влияние кристаллизационной способности модельных стекол на технико-эксплуатационные и эстетико-декоративные характеристики апатитовых покрывных стеклопокрытий на их основе.

Features of synthesis of model glasses in $R_2O - CaO - R_2O_3 - P_2O_5 - TiO_2 - SiO_2 - Na_3AlF_6$ system as the basis of obtainment of apatite coatings for architectural purpose are reviewed in the paper. Effect of crystallization ability of model glasses on technical, performance and aesthetic-decorative characteristics of apatite cover glassy coatings on their basis are investigated.

Вступ. Тривалий час вітчизняними та закордонними вченими проводились дослідження спрямовані на використання нового типу склопокриттів, у тому числі титанових покривних емалей, які вміщують значну кількість оксиду кальцію [1 – 3]. На сьогоднішній день перспективним напрямком застосування титанвміщуючих кальційфосфатних склоемалей є медична та фармацевтична галузь. Апатитові покривні склоемалеві покриття окрім високої хімічної стійкості та ступеня знепрозорення характеризуються також значною бактерицидністю та біосумісністю.

Впровадження титано-кальцієвих емалей в виробництво дозволить забезпечити значний економічний ефект, за рахунок зниження вмісту TiO_2 , окрім того склади титано-кальцієвих емалей дозволяють використовувати борат кальцію, який є більш перспективною сировиною, аніж бура або борна кислота. Однак дані емалі є більш чутливими до різних технологічних факто-

рів і тому важливим є регулювання їх структури з метою забезпечення відповідних фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей. Для регулювання кристалізаційної здатності титано-кальцієвих емалей за рахунок ліквідаційного розподілу додатково вводять до їх складу P_2O_5 в кількості від 3 до 8 мол. %.

Інтенсивна кристалізація фосфатів кальцію, які не розчиняються в розплавах силікатних стекол і викликають їх знепрозорення, значно підвищує в'язкість емалевого розплаву, що негативно позначиться на експлуатаційних характеристиках емалевого покриття. Тому, важливим аспектом при синтезі апатитових емалей є забезпечення тонкодисперсної об'ємної кристалізації фосфатів кальцію в процесі термообробки. Кристалізаційна здатність даних емалей визначається стехіометричним співвідношенням фазоутворюючих оксидів CaO/P_2O_5 та вмістом SiO_2 . При більш високому співвідношенні CaO/Al_2O_3 вміст алюмінію стає недостатнім для зв'язування всього фосфору, внаслідок чого посилюється кристалізація натрій-кальцієвих фосфатів [4]. Введення оксиду алюмінію до складу кальційфосфатних емалей, який локалізований у тетраедрі, створює умови для утворення єдиного алюмофосфорнокисневого каркасу, що позначається на підвищенні хімічної стійкості емалі. Введення оксиду бору при $\varphi_b > 1$ також сприяє зв'язності структурної сітки скла в результаті утворення стійкого угруповання $[(BO_3)^{5-}Me^+]^4$.

Авторами [5] було досліджено що введення комплексного каталізатору 5 мол. % TiO_2 та 5 мол. % ZrO_2 в склад кальцій фосфатних стекол призводить до об'ємної тонкодисперсної кристалізації розплаву при відливці. В результаті проведеного дослідження встановлено, що значно впливає на температуру кристалізації і кількість фаз, які виділяються, валентний стан іонів титану, який залежить від кислотності фосфатної матриці.

Метою даної роботи є розробка та вивчення особливостей кристалізації апатитових емалей в системі $R_2O - CaO - R_2O_3 - P_2O_5 - TiO_2 - SiO_2 - Na_3AlF_6$.

Методика експерименту. Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу, який проводили на установці «ДРОН-ЗМ», термогравіметричні дослідження проводились на дериватографі системи Paulic-Paulic-Erdey. Кислотостійкість дослідних покриттів визначали пробою прямою за ДОСТ 24405-80. Блиск покриттів оцінювали за допомогою фотоелектричного блискоміру ФБ-2 відносно до полірованої металеві пластинки.

Експериментальні результати та їх обговорення. Для розробки апатитових покривних склоемалевих покриттів (АЕП) була обрана система

$R_2O - RO - R_2O_3 - P_2O_5 - TiO_2 - SiO_2 - Na_3AlF_6$, де $R_2O - Na_2O, K_2O$; $RO - CaO, ZnO$; $R_2O_3 - B_2O_3, Al_2O_3$ та синтезовано 6 складів модельних стекол з постійним вмістом $\Sigma SiO_2 + R_2O + Al_2O_3 = 70$ мас. % та змінним вмістом CaO від 12 до 15 мас. %, ZnO 0 – 1 мас. %, TiO_2 0 – 2 мас. %, B_2O_3 5 – 8 мас. %, P_2O_5 5 – 7 мас. %, Na_3AlF_6 0 – 5 мас. %.

Варку модельних стекол здійснювали у корундових тиглях при температурі 1300 – 1350 °С протягом 2 годин. Одержані шлікери наносили обливом на зразки зі сталі 08 кп з випаленим ґрунтовим покриттям, висушували при температурі 80 – 120 °С та випалювали в електричній печі при температурі 800 – 820 °С протягом 3 – 3,5 хвилин.

За даними РФА модельні стекла характеризуються наявністю кристалічної фази кварцу та $Ca_5(PO_4)_3F$ з різною інтенсивністю в залежності від вмісту CaO та P_2O_5 та їх співвідношення (рис. 1).

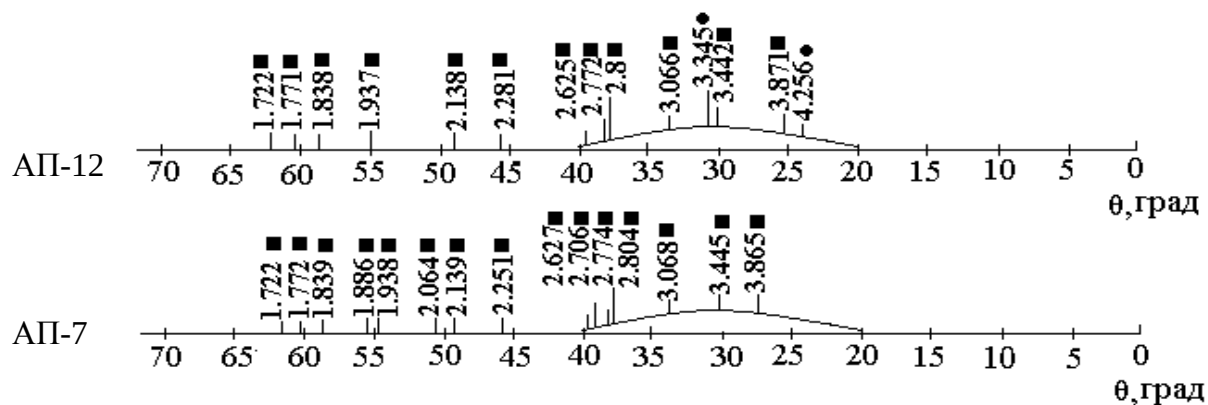


Рис. 1. Дифрактограми дослідних стекол
■ – $Ca_5(PO_4)_3F$; ● – SiO_2 (кварц)

Найвища хімічна стійкість та блиск до 60 % спостерігається в АЕП-7 та АЕП-11. Однак, АЕП-7 має високу температуру варки 1350 °С, що позначиться на собівартості продукції.

Недостатня знепрозореність АЕП-7 пояснюється високим співвідношенням $CaO/P_2O_5 = 3$ та виявляється пологим нахилом кривої ДТА, який фіксується в інтервалі температур 720 – 820 °С (рис. 2). Введення 1 мас. % ZnO до складу АЕП-11 призводить до зниження температури варки скла та зниження ТКЛР покриття. АЕП-12 характеризується хімічною стійкістю класу В, що пов'язано з підвищенням вмісту B_2O_3 до 8 мас. %. Заміна 5,0 мас. % K_2O на 5,0 мас. % Na_3AlF_6 для покриття АЕП-9 призводить до зниження хімічної стійкості.

Для покриття АЕП-8 введення TiO_2 в кількості 2 мас. % призводить до інтенсивної кристалізації фосфатів кальцію в процесі випалу з утворенням матової поверхні покриття.

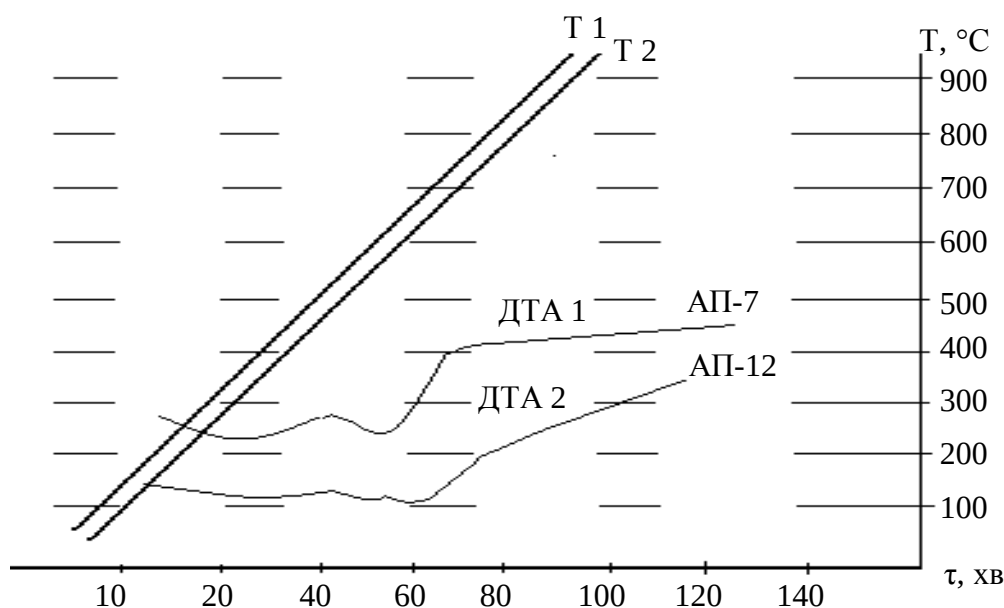


Рис. 2. Термограми дослідних стекол

Висновки.

Одержане апатитове емалеве покриття рівномірного білого кольору з блиском 70 – 80 % характеризується високими техніко-експлуатаційними характеристиками.

Покриття АЕП-11 може бути рекомендоване при виготовленні емалевих виробів архітектурно-будівельного призначення.

Список літератури: 1. А. с. 908757 СССР, МКИ С 03 С 9/00. Глазурь / Т.М. Туник, Л.Л. Кошляк, Д.С. Нестеров. (СССР). – № 2907270/29-83; заяв. 07.04.80; опубл. 28.02.82, Бюл. № 8. 2. Grellner F. Gradient coatings – a new use in the manufacture of implants / [F. Grellner, S. Ahne, S. Gottschling et al.] // Ceram. Forum Int. – 1997. – Vol. 74, № 9. – С. 540 – 542. 3. Пауки П.Г. Исследование структуры титано-кальциевых эмалей и покрытий / П.Г. Пауки, С.Э. Редала, И.Р. Паукиа // Неорганические стекла, покрытия и материалы: сб. науч. трудов. – Рига: Риж. техн. ун-т, 1975. – С. 153 – 171. 4. Иванов В.А. Влияние P_2O_5 на кристаллизационную способность натриевоцинкалюмосиликатных стекол / В.А. Иванов // Новые легкоплавкие глазури, эмали и фосфорсодержащие стекла: междунар. научн.-техн. конф., 20 – 22 марта 1973 г.: тезисы докл. – Рига, 1973. – С. 208 – 209. 5. Строганова Е.Е. Кристаллизация титансодержащих кальциевофосфатных стекол / Е.Е. Строганова, Н.Ю. Михайленко // Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол: междунар. научн.-техн. конф., 25 – 26 апреля 1990 г.: тезисы докл. – Рига, 1990. – С. 63 – 64.

В.Т. ЧАЛЫЙ, ст. научн. сотруд., ИСМ НАНУ, Киев,
Е.А. ПАЩЕНКО, докт. техн. наук, завлаб., ИСМ НАНУ, Киев,
Н.А. ЩУР, мл. научн. сотруд., ИСМ НАНУ, Киев,
О.В. МАНЬКО, вед. инженер, ИСМ НАНУ, Киев,
В.В. ШАТОХИН, канд. техн. наук, науч. сотруд. ИСМ НАНУ, Киев,
А.Г. ЛУБНИН, вед. инженер, ИСМ НАНУ, Киев

АЛМАЗНЫЙ ЭЛАСТИЧНЫЙ ИНСТРУМЕНТ С СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРОЙ НА ПОЛИМЕРНОЙ И ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ СВЯЗКАХ

Запропоновано і реалізовано принципово нове конструкторсько-технологічне виконання алмазних еластичних дисків на полімерній і гальванічній зв'язках, що забезпечують підвищення продуктивності і якості шліфування.

Предложено и реализовано принципиально новое конструкторско-технологическое исполнение алмазных эластичных дисков на полимерной и гальванической связках, обеспечивающих повышение производительности и качество шлифования.

In this article was proposed and realized in essence new engineering-technological implementation of diamond elastic disks on polimeric and galvanic bonds, which ensures increasing of productivity and quality grinding.

Одним из перспективных направлений абразивной обработки является эластичное шлифование, обеспечивающее формирование оптимального микрорельефа и качества шлифованной поверхности деталей. Эластичное шлифование производится в основном, абразивной лентой, фибровыми и лепестковыми кругами, а также прерывистым инструментом из абразива и алмаза на полимерной и резиновой связках [1, 2]. Вследствие "засаливания" этих видов инструментов, вызываемого заполнением межзернового пространства продуктами обработки они имеют сравнительно низкую износостойкость и режущую способность. Это ограничивает их широкое применение при эластичном шлифовании железоуглеродистых, титановых сплавов и других конструкционных материалов.

Поэтому разработка высокопроизводительного и износостойкого эластичного инструмента из сверхтвердых материалов (СТМ) является актуальной и перспективной задачей.

Исходя из комплекса требований к рабочему слою инструмента такого назначения, вытекающего из результатов исследований его износа и режущей способности [1 – 3], принимая во внимание высокую эффективность работы кругов сетчатой структуры на гальванической никелевой связке при обработке других материалов [4], изучив результаты поверхностных явлений и адгезии в металлополимерных системах [5], предложено изготавливать эластичный инструмент с новым конструкторско-технологическим исполнением рабочего слоя на основе токопроводящей металлической сетки с открытыми ячейками.

На рис. 1 представлен один из видов предлагаемого инструмента – алмазный эластичный диск и фрагмент его рабочего слоя на основе латунной сетки, на поверхности проволоочных элементов которой закрепляют зерна синтетических алмазов (СА) с помощью адгезионно-активного электропроводящего термореактивного полимерного клея и электрохимически осажденного никеля.

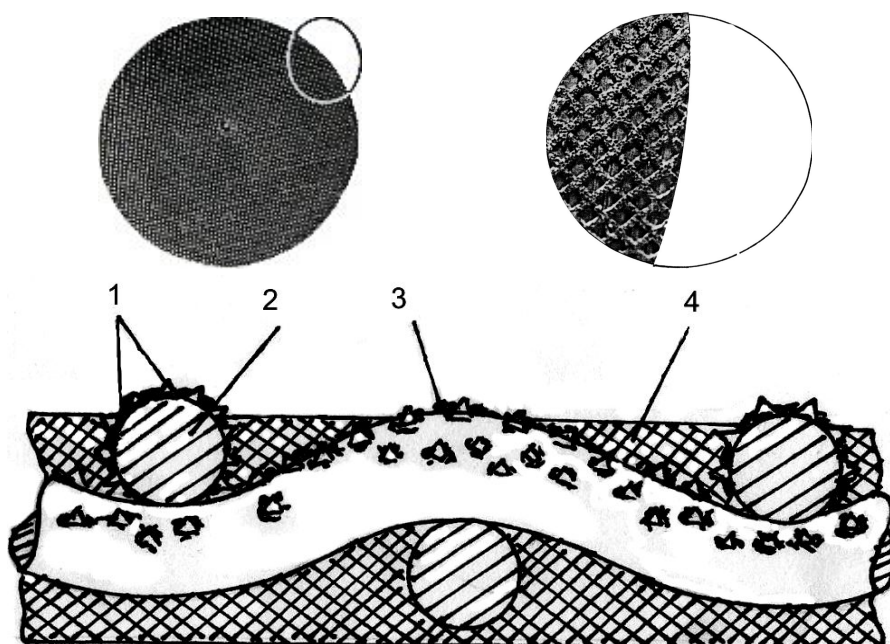


Рис. 1. Алмазный эластичный шлифовальный диск с сетчатой структурой:
1 – зерна алмаза; 2 – сетка металлическая; 3 – никель; 4 – фторопласт.

Программированная ориентация с желаемой плотностью распределения и прочное закрепление зерен СА в один слой на передней поверхности проволоочных элементов сетки с достаточно большим вылетом их над уровнем рабочей поверхности сетки ($1/2$ размера основной фракции) обеспечивают

увеличение вероятности внедрения режущих зерен алмаза инструмента на более полную их высоту, предопределяя тем самым рост съема припуска, а также исключение или уменьшение контакта связки с обрабатываемым материалом, что является необходимым условием для эффективного резания.

Управление размерами и объемом свободных ячеек – карманов путем выбора сетки соответствующей характеристики обуславливает кардинальное повышение объема свободного пространства в зоне обработки и тем самым возможность размещения и удаления практически всей обрезаемой стружки в межзеренных промежутках и в дополнительных резервуарах – карманах рабочего слоя инструмента.

Последний фактор способствует исключению засаливания, интенсификации и повышению качества резания.

Улучшению условий стружкообразования способствуют и относительно незначительные размеры (по ширине) режущих площадок, лимитированные номинальным диаметром проволочных элементов, на которых закреплены ориентированные и значительно выступающие из связки частицы СА.

При этом [6], геометрически ориентированные зерна СА должны быть зафиксированы на подобных режущих площадках друг за другом, с предельным шагом и рядами, число которых предопределяется схемой обработки, зернистостью СА и необходимостью получения требуемой шероховатости шлифованной поверхности.

Ориентация зерен СА предусматривает их установку к поверхности обработки наиболее острыми вершинами, имеющие меньшие углы заострения и радиусы округления по сравнению с другими, что благоприятно влияет на процесс съема материалов.

При шлифовании значительная часть энергии расходуется на трение, при этом важна роль связки как элемента процесса трения и источника теплообразования [7].

В предлагаемом инструменте из-за небольшого размера режущих площадок и существенного выступания расположенных на них зерен СА, отношение фактических площадей контакта связки и частиц СТМ к обрабатываемой поверхности уменьшается, что должно содействовать снижению работы трения и интенсивности теплообразования, повышению коэффициента использования потенциальных шлифующих свойств алмазов.

Наряду с этим улучшению теплового режима и работоспособности инструмента будет способствовать и охлаждающее воздействие непосредст-

венно в зоне резания сильного потока воздуха, который будет захватываться свободными и глубокими карманами алмазозоносного слоя.

Кроме того, сетчатая структура рабочего слоя определяет условия прерывистого шлифования со всеми положительными аспектами его влияния на эксплуатационные характеристики инструмента и обрабатываемого материала [8].

Для экспериментального подтверждения изложенного положения и эффективности предлагаемого инструмента была разработана технология его изготовления и эксплуатации.

На рабочих участках проволоочных элементов сетки предварительно закрепляют одним слоем ориентированные зерна СА марки АС20 зернистостью 400/315 с применением токопроводящего клея на основе эпоксифенольного полимера, наполненного наночастицами графита и меди.

Для ускорения распределения зерен абразива путем локального снижения вязкости клея, их перед нанесением на слой клея нагревают до температуры на 60 – 70 % ниже температуры стеклования (T_g) клея.

При этом толщина нанесенного клея составляет ориентировочно 1/10 размера зерен СА.

Толщина слоя клея менее этой величины не обеспечивает прочного прикрепления частиц алмаза из-за небольшой фактической площади их контакта с клеящей средой.

Применение нагретых зерен интенсифицирует их распределение в 1.5 – 2.0 раза, вследствие более полного проявления действия известного явления "ускорения силы тяжести" частиц (зерен) из-за локального снижения вязкости клеящей среды (непосредственно контактирующей с дисперсной фазой) при передаче ей тепловой энергии.

Зерна СА прикрепляли путем частичного отверждения клея при температуре на 25 – 40 % ниже его T_g , после этого заращивали зерна электролитическим никелем. При таком температурном режиме происходит отверждение клея до состояния (точки) гелеобразования (желатинизации), когда по экспериментальным данным вступают в реакцию только ~ 50 % функциональных групп связующего.

Клей из вязкотекучего переходит в неплавкий и нерастворимый продукт, который относительно прочно прикрепляет зерна СА, а также сохраняет точность профиля рабочего слоя инструмента.

Кроме того, клей в гелеобразном состоянии содержит ~ 50 % "свободных" реакционноспособных групп, ответственных за адгезионную способность и прочность сцепления катодной поверхности с электроосажденным слоем металла.

С целью достижения заданной величины выступания зерен алмазов, определяющей прочность их закрепления, для уменьшения или исключения контакта связки с обрабатываемым материалом, создания необходимого межзернового пространства и в совокупности с другими факторами обеспечения повышения эффективности шлифования, заращивание гальваническим никелем алмазных микрорезцов проводили электрохимическим способом являющимся простым и экономичным, позволяющим получать покрытия необходимой толщины.

Электролитическое осаждение осуществляли из раствора следующего состава, г / л:

NiSO_4 – 300

NiCl_2 – 30

H_3BO_3 – 30

ПАВ

(рН 4,5 – 4,8) при $T = 18 - 20$ °С, плотности катодного тока $i_k = 2$ А/дм².

В процессе формирования металлического слоя сетка с алмазными микрорезцами находилась на дне ванны, параллельно к которой размещался анод марки НА. Время заращивания составило 4 ч.

Выбранный технологический режим является оптимальным для осаждения равномерных, безпористых, бездендритных никелевых покрытий [9].

Микротвердость полученных металлических осадков составляет 2,8 – 3,0 ГПа.

В процессе электролиза ионы никеля восстанавливаются на поверхности

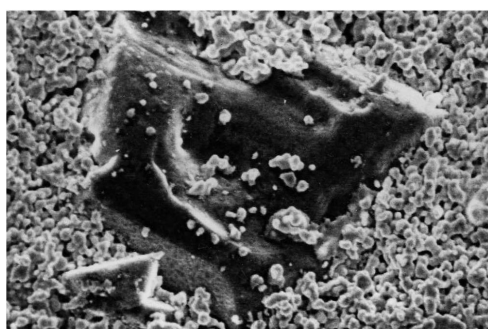


Рис. 2. Фрагмент рабочей поверхности диска с единственным зерном алмаза ($\times 2000$)

электропроводящего клея и сетки, образуя сплошной мелкокристаллический износостойкий слой из гальванического никелевого покрытия (рис. 2).

Электролитический осадок не только прочно закрепляет зерна, но и обладает повышенной адгезией с поверхностью катода за счет взаимодействия ионов металла с основой клея и сетки.

После технологической операции заращивания проводили окончательное отверждение клея до стеклообразного состояния путем термообработки при температуре на 20 % выше T_g клея.

Указанный температурный режим повышает подвижность молекулярных цепей эпоксифенольного связующего клея, предварительно отвержденного клея до гелеобразного состояния.

В связи с этим в реакцию полного отверждения вступают реакционно-способные группы связующего и переход клея в более структурированное состояние.

Поэтому повышается прочность сцепления клея с электроосажденным металлом; тепло- и термостойкость клеевого соединения, что в совокупности с высокой прочностью закрепления зерен СА и износостойкостью связки позволит эксплуатировать инструмент на режимах повышенной производительности резания. Полотно сетки заданного размера с закрепленными на ней ориентированными зернами СА укладывается на нижний пуансон прессформы, засыпается определенным количеством порошка эластичного фторопласта и прессуется на гидравлическом прессе при необходимых значениях температуры и давления.

В полученном инструменте металлическая сетка является не только основой для закрепления режущих зерен СА, но и выполняет функции армирующего элемента полимерной матрицы, определяющего его прочность на разрыв, демпфирующую способность и интенсивный теплоотвод из зоны резания, что позволяет работать ему при высоких скоростях шлифования.

Полимерная матрица инструмента из фторопласта, одного из самых антифрикционных материалов, обеспечивает при температуре резания образование на поверхности трения-резания смазочной пленки, что определяет эффект самосмазываемости инструмента и возможность работы в условиях отсутствия внешнего подвода смазки, что важно в технологии шлифования материалов без применения смазочно-охлаждающей жидкости.

Таким образом, сформированный инструмент представляет собой алмазосодержащий эластичный антифрикционный самосмазывающийся материал регулярной сотовой макроструктуры.

Алмазные эластичные диски $\varnothing 178 - 200$ мм АС20 400/315 нашли применение при шлифовании и зачистки криволинейных поверхностей деталей (лопатки, лопасти турбин, винты судов) из стали, алюминиевых и титановых сплавов и других материалов.

Применяются взамен абразивных гибких дисков на фибровой основе отечественного (14А 50-ПС, ГОСТ 8692 -92) и импортного (2А36Р, фирма "САИТ" Италия) производства на ручных приводных машинах фирмы "БОШ" (ФРГ). Скорость движения алмазного диска – 60 м/с, усилие прижима – $(25 \pm 5\text{Н})$. Алмазный инструмент с сетчатой структурой по сравнению с импортным обеспечивает снижение мощности резания на 30 % и повышение производительности качественной обработки в 5 – 8 раз, а срок службы его до полного износа в 35 раз выше, при этом существенно улучшается гигиена и культура производства. При шлифовании новым инструментом получают заданную шероховатость, и исключается образование прижогов на обрабатываемой поверхности. Предложенный конструкторско-технологический принцип исполнения инструмента в зависимости от материала и размера открытых ячеек сетки, марки и зернистости сверхтвердых абразивов, состава электролита и режимов электроосаждения металла для закрепления режущих зерен, материала и физико-механических свойств полимерной матрицы и параметров формирования структуры позволяет прогнозировать получение армированных инструментов с широким диапазоном вязкоупругих (демпфирующих), режущих, полирующих и технологических эксплуатационных возможностей. Таким образом, производственные испытания алмазных дисков на основе металлической сетки с закрепленными на ней зернами алмаза в один слой электролитическим никелем, выполняющей функции режущего и армирующего элементов в антифрикционной самозатачивающейся полимерной матрице, показали высокую технико-экономическую эффективность.

Данный инструмент имеет программированный рельеф рабочей поверхности алмазоносного слоя с сетчатой структурой, который обеспечивает высокую прочность закрепления ориентированных режущих зерен СА с заданной величиной их выступания над уровнем связки, прерывистость резания, способность к демпфированию, свободные объемные "карманы" для приема и последующей эвакуации из зоны обработки диспергированного материала, теплоотводящие и смазывающие элементы.

Все это в совокупности предопределяет направленное изменение механизма динамического взаимодействия поверхностей контакта (инструмент – обрабатываемый материал) и условия для облегчения процесса резания. Это является предпосылкой высокой режущей способности и износостойкости инструмента с сетчатой (сотовой) структурой, обеспечивающего надлежащее качество и экологию шлифования материалов.

Список литературы: 1. *Щеголев В.А.* Эластичные и алмазные инструменты / *В.А. Щеголев, М.Е. Уланова.* – Л.: Машиностроение, 1987. – 180 с. 2. Алмазная обработка эластичным инструментом. РТМ 88УССР ИСМ 1-82. – К.: ИСМ АН УССР, 1982. – 28 с. 3. *Аносов Ю.Л.* Синтетические сверхтвердые материалы: монография в 3-х т. / [*Ю.Л. Аносов, Т.Н. Антонова, Е.К. Бондарев и др.*]. – К.: Наукова думка, 1986. – Т. 2: Композиционные инструментальные сверхтвердые материалы. – Глава II: Абразивные композиты на органических связках. – 1986. – 264 с. 4. *Чалый В.Т.* Высокопроизводительный алмазный инструмент с сетчатой структурой для шлифования древесно-полимерных и резиновых композитов / *В.Т. Чалый, А.Г. Лубинин, В.Г. Сороченко* // Абразивсо-державні композити для виготовлення інструмента і якість поверхні деталей при фізико-механічній обробці: збірник наукових трудов. – К.: ИСМ ім. В.Н. Бакуля НАН України, 1992. – с. 52 – 59. 5. *Белый В.А.* Адгезия полимеров к металлам / *В.А. Белый, Н.И. Егоренков, Ю.М. Плескачевский.* – Минск: Наука и техника, 1991. – 288 с. 6. *Жук М.М.* Повышение эффективности шлифовальных лент на основе программированного расположения зерен: автореф. дис ... канд. техн. наук: спец. 05.03.01 « Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки» / *М.М. Жук.* – К., 1989. – 18 с. 7. *Грабченко А.И.* Расширение технологических возможностей алмазного шлифования / *А.И. Грабченко.* – Х.: “Вища школа”, 1985. – 184 с. 8. *Якимов А.В.* Прерывистое шлифование / *А.В. Якимов.* – К.: – Одесса: Высш. Шк., 1986. – 175 с. 9. *Щур Н.А.* О влиянии магнитного поля на процесс электроосаждения никеля / *Н.А. Щур, М.И. Донченко* // Вісник НТУ «ХП». – 2006. – № 44. – С. 60 – 66.

Поступила в редколлегию 24.02.11

УДК 153.192

И.В. КРАВЧЕНКО, канд. техн. наук, доц.,
ТИ СНУ им. В. Даля, Северодонецк

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ N_2O ДО NO

Проведено лабораторні дослідження термoxiмічного некаталітичного окиснення закису азоту до монооксиду азоту проміжними продуктами розкладання нітратної кислоти. Показано, що при 923 – 1073 К окиснення N_2O до NO перебігає з селективністю близько 58 %, що практично у двічі вище відомих показників термічного процесу.

Проведены лабораторные исследования термoxиmического некаталитического окисления закиси азота до монооксида азота промежуточными продуктами разложения азотной кислоты. Показано, что при 923 – 1073 К окисление N_2O до NO протекает с селективностью около 58 %, что практически вдвое выше известных показателей термического процесса.

The laboratory studies of thermochemical non-catalytic oxidation of $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}$ by intermediates of the decomposition of nitric acid. It is shown that at the temperature 923 – 1073 K oxidation proceeds with a selectivity of 58 %, almost twice as higher than the known parameters of the thermal process.

Введение. Одним из существенных недостатков промышленных производств адипиновой и азотной кислот является образование неиспользуемой закиси азота. Количество закиси азота, образующейся в производстве адипиновой кислоты, составляет 0,5 моль N_2O на 1 моль израсходованного циклогексанола [1], а в производстве азотной кислоты достигает 2 – 8 % об. от общего количества оксидов азота $\text{NO} + \text{NO}_2$ [2].

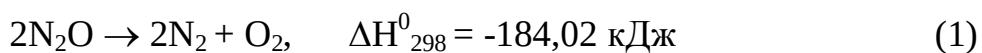
Выделяемое в глобальном масштабе количество N_2O оценивают в $5,4 \cdot 10^8$ т/год, а годовую эмиссию в биосферу около $1,27 \cdot 10^7$ т, из которых $4,5 \cdot 10^6$ т имеет антропогенное происхождение – транспорт, ТЭЦ, сельское хозяйство, химическая промышленность и др. [3, 4].

В связи с большой парниковообразующей способностью (в 260 – 310 раз больше, чем у CO_2), промышленные производства адипиновой и азотной кислот в атмосферу N_2O не выбрасывают, а уничтожают термическим разложением в пламени горения природного газа и с применением катализаторов.

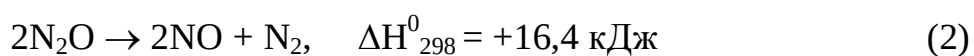
Однако, теряя связанный азот разложением N_2O до N_2 и O_2 , производители адипиновой и азотной кислот несут убытки из-за повышения себестоимости продукции.

Утилизация N_2O экономически целесообразна в том случае, если при ее переработке образуются не только N_2 и O_2 , но и смесь оксидов азота $\text{NO} + \text{NO}_2$, которую обычно возвращают и перерабатывают в азотную кислоту.

В [5] предложено закись азота, образующуюся в производстве адипиновой кислоты при температуре 1483 К сжигать вместе с водородом или метанолом одновременно по экзотермической



и эндотермической реакции



с такими селективностями реакций, чтобы суммарный процесс был экзотермическим.

Выход NO в данном процессе достигает 21 % на израсходованный N_2O .

Видно, что в этом способе не весь связанный азот в молекуле N_2O регенерируется в виде оксида NO.

Максимальный выход NO по реакции (2) теоретически может составить только 1 моль на 1 моль израсходованного N_2O .

Целью работы является увеличение выхода NO за счет эффективной утилизации N_2O . Поставленная цель, очевидно, в термохимическом методе может быть достигнута использованием более сильного окислителя для N_2O .

Закись азота химически инертна, её реакционная способность проявляется практически только в состоянии преддиссоционных температур, например, выше 793 К [6 – 8]; она не взаимодействует с водой, растворами кислот, щелочей и кислородом.

Такие сильные окислители как $KMnO_4$, Cl_2O и др. почти закись азота не окисляют [8].

Поэтому заслуживает внимания известный способ получения оксидов азота каталитическим окислением молекулярного азота парами азотной кислоты, который можно перенести на окисление закиси азота.

В этом способе [9] нагретый воздух и пары азотной кислоты смешиваются в заданном соотношении, а затем при 1023 – 1123 К поступают на катализатор.

Нагретый воздух получают путем сжигания в нем водорода, азотоводородной смеси или аммиака.

При совместном присутствии в газе химически инертных N_2O и N_2 в первую очередь должна проходить реакция окисления N_2O .

Энергии разрыва трех, двух и одной связей в молекуле N_2 составляют [10] соответственно 941,6, 418 и 154,7 кДж.

Если учесть, что разрыв двойной связи до одинарной требует затраты 263,3 кДж, а разрыв одинарной связи требует всего лишь 154,7 кДж, то становится понятным, почему большинство реакций азота предпочтительно протекает с разрывом трех связей.

Наблюдаемые [11] значения энергий связи в молекуле N_2O показывают, что связь азот-азот является промежуточной между двойной и тройной (в сравнении с молекулой азота $:N\equiv N:$ крайний атом азота в закиси азота $N=N=O$ уже несколько активирован), а связь азот-кислород является промежуточной между одинарной и двойной связями.

Из рассмотрения структур N_2 и N_2O следует, что условия проведения реакции окисления N_2 должны быть более жесткими, чем окисления N_2O , поэтому, если в смеси присутствует N_2O , то она должна окислиться в первую очередь.

Проверку пригодности продуктов термического разложения азотной кислоты в качестве окислителя для N_2O осуществили экспериментально.

Экспериментальная часть. Исследования окисления закиси азота промежуточными продуктами термического разложения азотной кислоты проводили на лабораторной установке (рис. 1), состоящей из узла непрерывного приготовления газовой реакционной смеси, проточного реактора окисления и узла улавливания нитрозных газов.

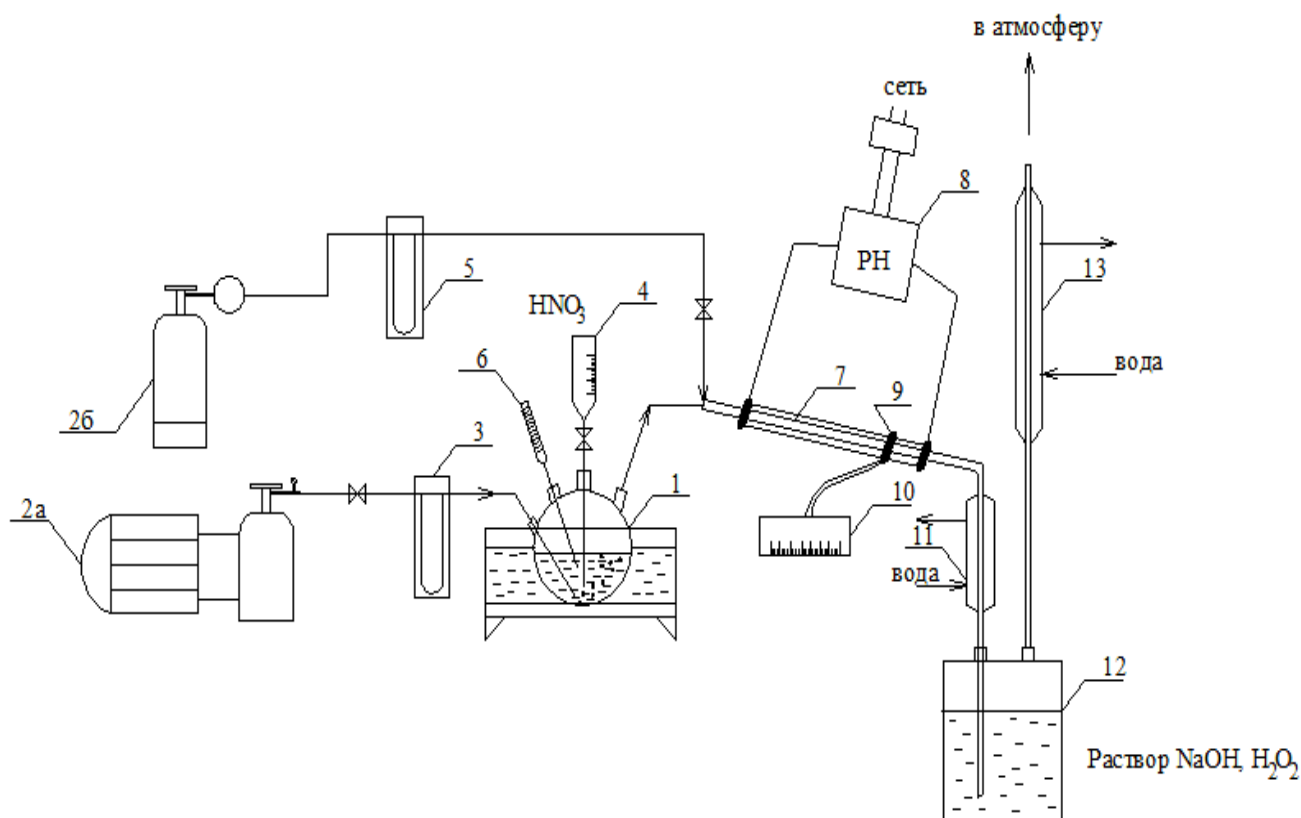


Рис. 1. Лабораторная установка для исследования процесса окисления N_2O продуктами разложения азотной кислоты:

- 1 – колба для испарения азотной кислоты на кипящей водяной бане;
- 2а – компрессор воздуха; 2б – баллон N_2O ; 3,5 – реометры; 4 – мерник азотной кислоты;
- 6 – термометр, 7 – реактор в печи сопротивления; 8 – регулятор напряжения;
- 9 – термопара; 10 – милливольтметр; 11,13 – холодильники;
- 12 – ловушка нитрозных газов

Испарение азотной кислоты проводили в стеклянной круглодонной колбе поз. 1, помещенной на кипящую водяную баню, путем барботирования воздуха из компрессора поз. 2а через реометр поз. 3 при постоянной температуре, регистрируемой термометром поз. 6.

Уровень азотной кислоты поддерживался в колбе поз.1 постоянным за счет дозировки её из мерника поз. 4.

На выходе из колбы в трубопроводе получалась смесь воздуха и паров азотной кислоты определенного состава.

Заданный состав газовой реакционной смеси создавали смешиванием парогазового состава из колбы поз. 1 и чистого газа N_2O , поступающего из баллона поз. 2б через реометр поз. 5.

Окисление закиси азота продуктами разложения азотной кислоты проводили в реакторе поз. 7. объемом 209 см^3 , представляющий собой кварцевую трубку длиной 55 см и диаметром 2,2 см.

Температура 873 – 1073 К регулировалась электрообогревом стенок реактора поз.7, регулятором напряжения поз. 8, замерялась хромель-алюмелевой термопарой ТХ (531-Б) поз. 9 и регистрировалась милливольтметром поз. 10.

В приведенных условиях образующийся при испарении азотной кислоты оксид азота (II) не распадается на атомы и, следовательно, азотная кислота не может превратиться в молекулярный азот.

После реактора поз. 7 продукты реакции, проходя через водяной холодильник поз.11, поступали в ловушку нитрозных газов поз. 12, поглощались 20 %-ным раствором NaOH, в котором содержалось 3 % пероксида водорода [12].

Результат оценивался по разности количества расходуемой и образуемой азотной кислоты.

Количество расходуемой азотной кислоты по окончании опыта определялся взвешиванием её остатков в мернике поз. 4 и колбе поз. 1 и анализами ее концентрации.

Количество образуемой азотной кислоты по окончании опыта определяли расчетом по результатам прироста веса и анализа понижения концентрации раствора щелочи в ловушке поз. 12.

Проводили по три параллельных опыта, продолжительность всех опытов при установившемся расходе воздуха выдерживали одинаковой.

Предварительно ставили холостые опыты – барботирование воздуха через воду (опыт 1).

Состав сухого атмосферного воздуха принимали согласно [13].

По окончании холостого опыта замеряли объемы и вес остатков в поз. 1, поз. 4, поз.12 и сравнивали с исходными значениями.

Рассчитывали состав паровоздушной смеси после колбы поз. 1 и перед реактором поз. 7.

Для трубки диаметром 2,2 см рекомендуемый расход газа в зависимости от его линейной скорости 12 – 25 м/с должен составлять [14]:

линейная скорость, м/с	12	15	25
расход, л/мин	274	342	570

Но поскольку на лабораторной установке рекомендуемые для промышленных условий расходы газов не достигались, то все опыты проводились при одном значении расхода.

Порядок проведения эксперимента на азотной кислоте (опыт № 2) аналогичен холостому пробегу на воде, только для азотной кислоты определяли вес, плотность и концентрацию. В ловушку поз. 12 заливали известное количество 20 %-ного раствора NaOH, содержащего 3 % перекиси водорода. Температуру выдерживали пониженной (583 К), чтобы азотная кислота термически разлагалась, но не принимала участия в окислении N_2O . По окончании опыта определяли концентрацию NaOH в анализируемом объеме титрованием стандартным раствором хлороводородной кислоты в присутствии фенолфталеина или метилового оранжевого. Расход азотной кислоты на образование оксидов азота ($NO + NO_2$) и поглотившихся в ловушке поз. 12, рассчитывали по реакции нейтрализации едким натром. На основании сравнения количеств расходуемой и образующейся азотной кислоты вычисляли степень её участия в окислении закиси азота.

Обработка результатов экспериментов и их обсуждение. Усредненные результаты холостых опытов на воде (при температуре в поз. 1 – 351 К, в поз. 7 – 1073 К с расходом воздуха 3,5 л/мин) сведены в таблицу 1.

Из результатов табл. 1 следует, что коэффициент улавливания воды, который необходимо учесть в последующих опытах, составляет:

$$(243,13 - 200)/(75 - 30) = 0,958.$$

Таблица 1

Результаты холостого опыта №1 на воде

Объем воды в колбе (поз. 1), мл	Объем воды в ловушке (поз. 12), мл	Примечания
75	200,00	Начало опыта
30	243,13	Конец опыта

В холостом опыте № 2 на азотной кислоте в ловушку-сборник поз. 12 было загружено 150 мл 18,5 %-ного раствора КОН с добавлением 3 % H_2O_2 , вес раствора составил 166,36 г, после опыта получено 161 мл, все 178,95 г, концентрация NaOH – 12,71 %.

Прирост веса в ловушке поз. 12 составил 12,59 г. Установка работала с расходом воздуха 3,5 л/мин.

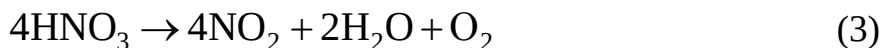
Усредненные результаты холостых опытов на азотной кислоте сведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты холостого опыта №2 на азотной кислоте (в реакторе $T = 583\text{K}$)

Загружено HNO_3 в колбу (поз. 1)		Температура в поз. 1, К	Остаток в колбе поз. 1				Подано на реактор (поз. 7)		Примечание
мл	г		мл	г	плотность, г/мл	концентрация, масс. %	HNO_3 , г	H_2O , г	
75	101,14	371	-	-	1,35	57,09	-	-	Начало опыта
-	-	359	63,0	82,85	1,32	50,00	16,32	1,57	Конец опыта

Термическое разложение HNO_3 на 100 % при 583K происходит по реакции [15]:



поэтому в результате опыта № 2 должно образоваться NO_2 – 11,91 г, H_2O – 2,33 г, O_2 – 2,07 г.

Теоретически должно сконденсироваться воды в ловушке поз. 12: $1,57 + 2,33 = 3,90$ г. Практически с учетом потерь сконденсировалось воды: $3,90 \cdot 0,958 = 3,74$ г. Значит в поз. 12 поглотилось оксида азота (IV): $12,59 - 3,74 = 8,85$ г.

Степень улавливания NO_2 в холостом опыте (коэффициент абсорбции) составила: $K = 8,85/11,91 = 0,7432$ (74,32 %).

Этот результат необходимо учесть и в последующих рабочих опытах.

В рабочем опыте № 3 при 1023 К в реакторе поз. 7 при аналогичных условиях испарения азотной кислоты в колбе поз.1 ожидалось окисление N_2O подобно результатам патента [9].

Для контроля процесса в ловушку поз.12 загрузили 244,98 г раствора NaOH концентрации 16,31 % и 3 % пероксида водорода.

После 18 мин работы установки с расходом воздуха 3,5 л/мин и расходом N_2O , равном 0,32 л/мин, в ловушке поз. 12 получено 265,78 г раствора с концентрацией 9,45 % NaOH .

Таким образом, по окончании опыта произошел прирост веса в ловушке поз. 12 на $265,78 - 244,98 = 20,87$ г и снижение концентрации раствора на $16,31 - 9,45 = 6,86$ % по NaOH .

По аналогии с опытом № 2 при 100 %-ном расходе азотной кислоты только на термическое разложение по реакции (4) в ловушке поз. 12 сконденсировалось бы воды 3,74 г и остальной прирост веса приходился на $20,8 - 3,74 = 17,06$ г NO_2 . Теоретически по реакции (4) может образоваться только 11,91 г NO_2 , а значит больше в опыте № 3 в $17,06/11,91 = 1,432$ раз, т.е. на 43,21 % по NO_2 или $43,21 \cdot 63/46 = 59,2$ % по азотной кислоте.

С учетом установленного в опыте 2 коэффициента абсорбции NO_2 , равного 0,74, прирост NO_2 в сравнении с реакцией термического разложения азотной кислоты в опыте составил $43,21/0,74 = 58,14$ % или по азотной кислоте $58,14 \cdot 63/46 = 79,63$ %.

Следует отметить, что в аналогичных температурных условиях патента РФ [1], но с применением катализатора, степень прироста соединений азота (степень полезного использования продуктов разложения азотной кислоты) при окислении молекулярного азота составила 84 %. Вероятно, применение катализатора позволило бы улучшить селективность процесса окисления закиси азота до оксидов азота примерно на 25 %.

В последующих опытах температуру в реакторе поз. 7 варьировали в интервале 823 – 1073 К с шагом 50 °.

Ниже (рис. 2) представлена зависимость прироста NO_2 от температуры при мольном соотношении $\text{HNO}_3 : \text{N}_2\text{O}$ равном 1 : 1, из которой видно, что максимальный прирост NO_2 в некаталитическом процессе окисления N_2O около 58 % наблюдается при температуре 973 – 1023 К.

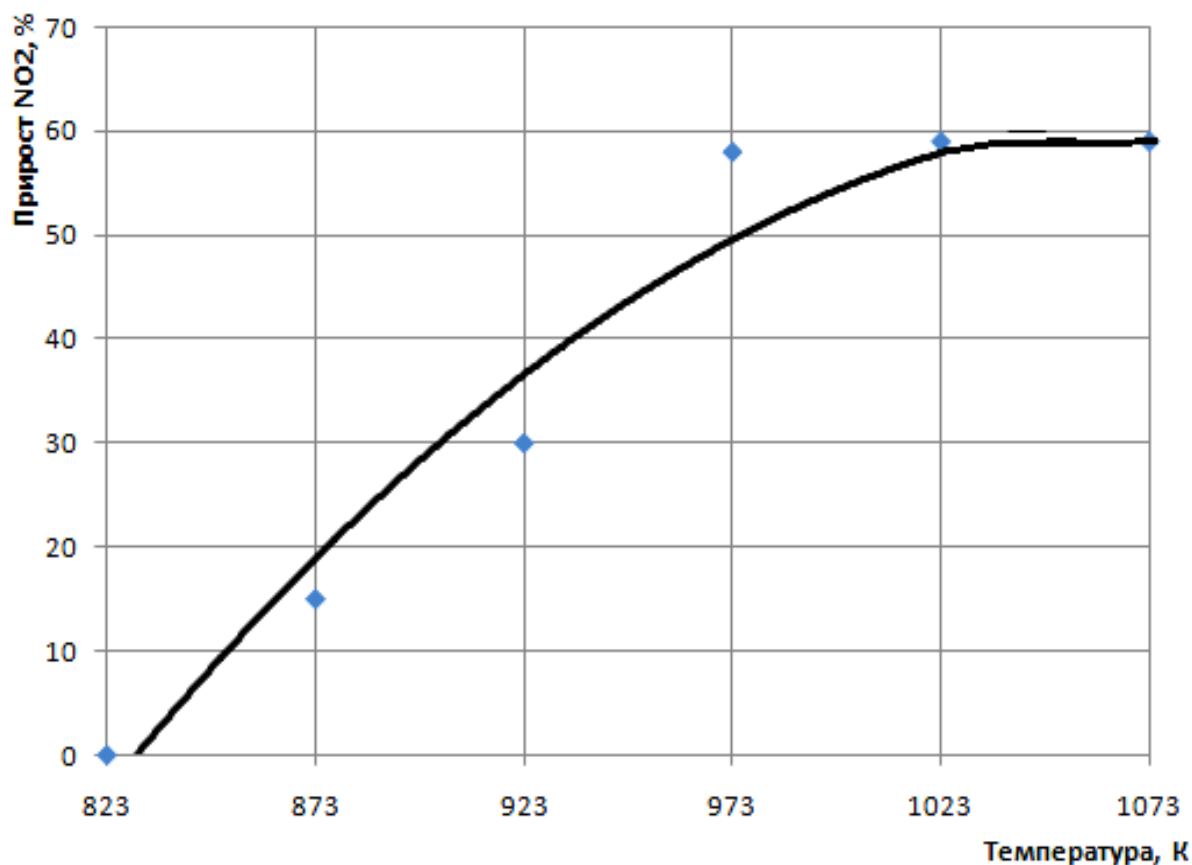


Рис. 2. Залежність прироста NO₂ від температури при співвідношенні HNO₃ : N₂O = 1 : 1

Вывод. В лабораторних умовах термохімічне окислення закиси азота до NO проміжними продуктами розкладання азотної кислоти при 823 – 1073 К проходить з селективністю 58 %, що більше ніж в два рази перевищує відомі показники термічного процесу.

Список літератури: 1. Хімія і технологія продуктів органічного синтезу. Полупродукти для синтезу поліамідів / Під ред. А.М. Цукерман. – М.: ГОСХІМиздат, 1963. – 266 с. 2. Атрощенко В.І. Технологія зв'язаного азота / [В.І. Атрощенко, А.М. Алексєєв, А.П. Засорин і др.]. – К.: Вища школа, 1985. – 327 с. 3. Захист атмосфери від промислових забруднень: справочник в 2-х частинах / Під ред. С. Калверта. – М.: Металлургія, 1988. – 760 с. 4. Кравченко І.В. Приток N₂O в біосферу при сжиганні палива / [І.В. Кравченко, В.І. Дышловой, О.І. Захарова і др.] // Збірник наукових праць Луганського національного аграрного університету. – Луганськ: Вид-во ЛНАУ, 2008. – № 81. – С. 376 – 382. 5. Патент РФ 219062 С2 МПК В01 Д53/56 Спосіб і пристрій для запобігання глобального потепління / Асахи Касеі, Кабусікі Кайсё; заявл. 27.01.00. 6. Кравченко І.В. К вопросу о термостойкости оксида азота (I) / [І.В. Кравченко, О.І. Захарова, В.І. Дышловой і др.] // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту. – 2006. – № 2 (3). – С. 128 – 132. 7. Данько Т.Ю. Преобразование размерностей в константах скорости реакций разложения закиси азота / [Т.Ю. Данько, І.В. Кравченко, В.І. Дышловой і др.] // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля. – 2009, № 2 (132), Ч. 2. – С. 7 – 13. 8. Справочник азотчика : в 2 т. – М.: Хімія, 1969. – Т. 2. – 446 с. 9. Патент РФ 2156730, МКИ С1 С01 В21/30.

Способ получения оксидов азота / Ю.А. Иванов, М.М. Караваев (Россия); заявл. 27.01.00. **10.** Темкин О.Н. Химия молекулярного азота / О.Н.Темкин // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 10. – С. 98 – 104. **11.** Полинг Л. Общая химия / Под ред. проф. М.Х. Карпетьянца. – М.: Мир, 1974. – 846 с. **12.** Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / Под ред. проф. М.Е. Позина. – Л.: Химия, 1980. – 368 с. **13.** Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Ю.Ф. Некряч. – К.: Изд. АН УССР, 1962. – 660 с. **14.** Тетеревков А.И. Оборудование заводов неорганических веществ и основы проектирования / А.И. Тетеревков, В.В. Печковский – Мн.: Выш. школа, 1981. – 335 с. **15.** Справочник азотчика / Под общей ред. Е.Я. Мельникова. – [2-е изд. перераб.]. – М.: Химия, 1987. – 464с.

Поступила в редколлегию 03.02.11

УДК 504.064.4; 658.567

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, ведущ. научн. сотрудн.,
А.Е. ВАСЮКОВ, докт. хим. наук, проф.,
Л.А. ПОЛОСУХИНА, канд. техн. наук, старш. научн. сотрудн.,
В.В. КАРТАШЕВ, канд. техн. наук, старш. научн. сотрудн.,
А.М. КАСИМОВ, докт. техн. наук, зав. лабораторией,
А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, старш. научн. сотрудн., УкрНИИЭП, Харьков,
Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, доцент, НТУ «ХПИ»

ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ И ПРИЗНАКИ

Досліджується матеріально-виробниче походження компонентів «теплостійкого наповнювача «Премікс»» (ТНП), завезеного з Угорщини у 1995 – 2005 рр. ТНП є сипкою сумішшю дрібнодисперсних твердих речовин, що задекларована як мінеральні речовини для виготовлення гальмових колодок. Розглянуто виробництво гальмівних накладок у ймовірного виробника ТНП – ВАТ «CAROFLEX» (УНР). Розроблено систему ознак для визначення технологічного походження компонентів ТНП, пов'язаних з вмістом у суміші абразивів, часток із слідами механічної обробки, макрофрагментів бракованих виробів і паперової упаковки та ін. Одержано достовірні матеріальні докази належності більшої частини маси ТНП до відходів виробництва гальмівних накладок.

Исследуется материально-производственное происхождение компонентов «теплостойкого наполнителя «Премикс»» (ТНП), ввезенного из Венгрии в 1995 – 2005 гг. ТНП является сыпучей смесью мелкодисперсных твердых веществ, которая задекларирована как минеральные вещества для изготовления тормозных колодок. Рассмотрено производство тормозных накладок у вероятного производителя ТНП – ОАО «CAROFLEX» (ВНР). Разработана система признаков для определения технологического происхождения компонентов ТНП, связанных с содержанием в смеси абразивов, частиц со следами механической обработки, макрофрагментов бракованных изделий и бу-

мажной упаковки и др. Получены достоверные материальные доказательства принадлежности большей части массы ТНП к отходам производства тормозных накладок.

Material and industrial origins of components of "warm-resisted filling substance under the name "Pre-mix" (TFP), which imported from Hungary during 1995–2006 years, is investigated. TFP is dry mixture of small solid particles declared as minerals for brake blocks manufacturing. Producing of brake linings by "CAROFLEX" JSC as possible manufacturer is considered. To find technological origins the special feature system concerning such types of TFP's particles as abrasives, as solids with surface scratches (furrows) from mechanical processing, as fragments from rejected wares after its breaking, as paper pack scraps and others, is developed. Basing on the system reliable proofs is obtained to affirm the most part of TFP mass belongs to industrial wastes from technologies of brake linings manufacturing.

1. Общая задача исследования и ее актуальность. В данной работе представлена четвертая часть комплекса исследований смеси, известной под наименованием "Минеральные вещества для использования в технологиях изготовления систем торможения (теплостойкий наполнитель "Премикс")", далее упоминается как ТНП, завезенной в 1995 – 2005 гг. на территорию Закарпатской области из Венгрии в количестве более 4 тыс. т. Общая задача исследования описана в [1].

2. Анализ последних результатов и публикаций, в которых начато решение проблемы, нерешенные части общей проблемы. Соответствующая информация приведена в [1 – 3]. Там же описан объект и предыдущие части общего комплекса исследований, в которых изучались физические, органолептические, дисперсные, морфометрические, химические (включая содержание металлов) характеристики ТНП как смеси твердых веществ. Указаны нерешенные части общей проблемы.

3. Цель и задачи исследования. Основными целями данной работы являются: выделение материальных признаков ТНП, позволяющих определить и характеризовать принадлежность ТНП к промышленным отходам, сравнение этих признаков с информацией документальных источников. Для этого решаются задачи:

- 1) выявление вероятных производственно–технологических источников ТНП;
- 2) разработка системы диагностических (критериальных) признаков для определения технологического происхождения ТНП;
- 3) определение наличия (распознавание) соответствующих диагностических (критериальных) признаков у вещества проб ТНП.

Исследование основывается на рабочей гипотезе о справедливости информации, приведенной в технологической документации производителя, в

договорной документации конечного потребителя на поставку ТНП и в товаросопроводительной документации поставщика.

4. Объект и предмет исследования. Предположительно достоверные (и подлежащие верификации в данном комплексе исследований!) описания происхождения ТНП и его производственного назначения содержатся в источниках, указанных в [1 – 2]. Пробы ТНП отбирались в местах временного хранения. Территориальная и объектная привязка, маркировка и некоторые характеристики исследованных проб ТНП описаны в [1]. Объектами данной части общего комплекса исследований являются документация о вероятном происхождении и характеристиках ТНП, макро- и микрочастицы смеси ТНП, а предметом исследований – характеристики их цвета, формы и вещественной природы.

5. Производственное происхождение ТНП. В приведенных в [1 – 2] документах указывается, что производственным источником ТНП является завод ОАО "CAROFLEX" (г. Кишварда, ВНР), изготавливающий запчасти к транспортным средствам и тормозные накладки по лицензии компании JURID®. Последняя действует через международную корпорацию Honeywell под наименованием "The Company Honeywell Bremsbelag GmbH", главный офис расположен в г. Глинде (Glinde) возле Гамбурга (ФРГ). Компания JURID® работает в области фрикционных накладок с 1914 г. и ежегодно производит около 25 млн. накладок для дисковых тормозов и 10 млн. ед. другой продукции. При шлифовании колодок образуются отходы, шлифовальный порошок, который может использоваться как вторичное сырье в качестве мелкодисперсного стабилизатора трения и теплостойкого наполнителя в производстве фрикционных изделий и герметизирующих мастик. Шлифовальный порошок (продукт механической обработки безасбестовых тормозных колодок) продается под исключительным наименованием «Премикс-2». Предполагается, что «Премикс-2» поставлялся в Украину как ТНП.

Схема образования ТНП с указанием источников его компонентов приведена на рис. 1.

В соответствии с классификацией экономической продукции бывшего СССР тормозные накладки, выпускаемые "CAROFLEX", принадлежат *группе изделий фрикционных на полимерном связывающем*, код ОКП 25 7131, 25 7132 (накладки тормозные формованные, прессованные), требования к маркировке, упаковке, транспортированию и хранению которых регламентируются согласно [4].

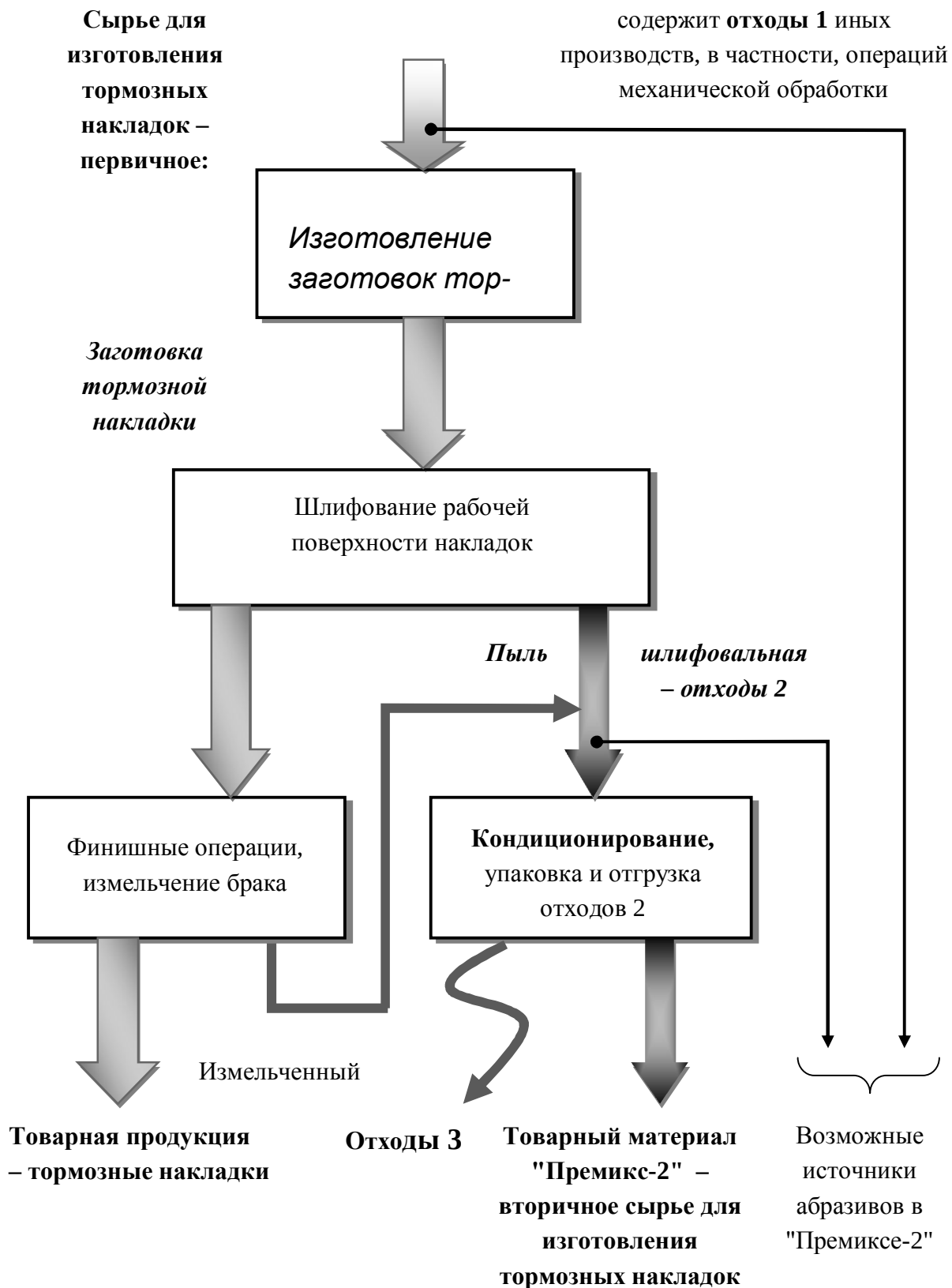


Рис. 1. Укрупненная схема материальных потоков при производстве тормозных накладок на предприятии ОАО "CAROFLEX" (ВНР)

По современной украинской классификации продукции и услуг ДК 016-97 продукция «тормозные накладки» относится к категории 26.82.11.930 – накладки фрикционные тормозные и тормозные колодки из асбестовых либо иных минеральных материалов, что соответствует категории HS/CN 6813.10 в Гармонизированной системе описания и кодирования товаров и Комбинированной номенклатуре ЕС.

Тормозные накладки изготавливаются из фрикционных материалов, реактопластов, состоящих из связующего (смолы, каучука), наполнителя и специальных добавок.

Следовательно, шлифовальный порошок механической обработки содержит в своем составе смесь фрикционных материалов после отверждения связующего и веществ, используемых в процессе шлифования. Состав материала «Премикс-2», выраженный в интервалах содержания 35-и компонентов, приведен в [2] на основании информации производителя ОАО "CAROFLEX". В товаросопроводительных документах поставщика [2] состав ввозимого ТНП описан точным (точечным) содержанием различных компонентов. Особенности образования отходов при шлифовании пластмасс приведены в [5]. При обработке фенопластов, аминопластов, волокнитов, стекло-волокнитов объемы пыли достигают 13 г/кг материала изделия массой от 100 до 2000 г. В состав основных вредных веществ, выделяющихся в атмосферу, входят пыль и продукты деструкции пластмасс.

6. Диагностические (критериальные) признаки для определения технологического происхождения ТНП. Предлагаемая система диагностических признаков направлена на выявление связи компонентов ТНП с основными технологическими процессами, которые предположительно являлись его источниками.

На основании гипотезы исследования к указанным процессам относятся:

P0 – получение компонентов фрикционных материалов (минералов, металлов и сплавов, пластмасс и др.);

P1 – изготовление заготовок накладок из фрикционных материалов;

P2 – шлифование рабочей поверхности накладок;

P3 – финишные операции изготовления накладок;

P4 – операции получения товарного материала «Премикс-2».

Ключевыми для данного исследования служат операции шлифования, связанные с получением сырья (процессы ***P0*** на рис. 1 не приведены), и шлифование в процессе ***P2***.

Из рис. 1 видно, что ТНП может содержать отходы трех видов. Источником отходов 1 служат процессы *P0*.

Надежными диагностическими признаками для определения отходного происхождения компонентов наполнителя исходных смесей могут служить морфометрические, оптические и массовые показатели, в т. ч. следы обрабатывающих инструментов на металлических частицах (*F01*), металлические стружки (*F02*), отработавшие абразивные зерна (*F03*) и др.

Дополнительные диагностические признаки характеризуют вероятное происхождение компонентов наполнителя: принадлежность металлических частиц к сталям и сплавам, используемым в машиностроении и др. производствах (*Fa01*); принадлежность неметаллических частиц к типовым наполнителям (*Fa02*), связкам (*Fa03*) и др. В процессах *P1* в качестве связующего применяются термореактивные смолы (фенолоформальдегидные, эпоксидные и др.).

Наличие полимеризованных остатков таких смол (*F11*), частиц со следами смол (*F12*), связанных этими смолами частиц наполнителя (комплексов) (*F13*) или фрагментов брака заготовок (*F14*) может служить диагностическими признаками. Источником отходов 2 является процесс *P2*.

В соответствии с фундаментальным определением из [6] шлифование – это абразивная обработка.

При шлифовании на обработанной поверхности образуются абразивные царапины.

В процессе обработки абразивные инструменты уменьшают свои размеры вследствие сработки [7].

При сработке инструмент теряет абразивные зерна и вещество связки.

Абразивная обработка выполняется с применением смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) – мокрое шлифование, и без применения СОЖ – сухое шлифование.

Из этого следует, что в отходы *P2* вместе с удаленным материалом обрабатываемой поверхности (частицами отвердевшей фрикционной композиции) (*F21*) обязательно поступают отработавшие абразивные зерна (*F22*), абразивная пыль (*F23*), вещества связки абразивного инструмента (*F24*), а также компоненты СОЖ (*F25*) и шлифовальных паст (*F26*).

Одним из наиболее важных признаков являются следы абразивных царапин (борозд) на поверхности частиц заготовки (*F27*).

Источником отходов 3 являются процессы *P3*, *P4*.

Эти отходы характеризуются двумя основными признаками: **F31** – недостаточное для проведения **P4** измельчение твердых фрагментов брака изготовленной накладки (к дополнительным усиливающим признакам относится наличие у фрагмента односторонне шлифованной поверхности фрагмента (**Fa31**), неровная с очевидными компонентами наполнителя противоположная поверхность (**Fa32**), и др.); **F41** – фрагмент упаковки товарного материала (ключья плотной бумаги). Нельзя также исключить попадания в отходы 3 некондиционных для **P4** фрагментов сырья, которые характеризуются признаком **F04** (крупность, превышающая требования **P4**).

Таким образом, достаточно надежная система диагностических (критериальных) признаков для определения принадлежности составляющих ТНП к отходам производства тормозных накладок на ОАО "CAROFLEX" (ВНР) имеет вид:

$$DF_{\text{ТНП}} = \{(F01, F02, F03)(Fa01, Fa02, Fa03);(F11, F12, F13, F14);(F21, F22, F23, F24, F25, F26, F27);F31(Fa31, Fa32);F41)\}. \quad (1)$$

Решающее ядро этой системы образуют признаки

$$DC(DF_{\text{ТНП}}) = \{(F01, F03);(F21, F22, F27);F31;F41\}, \quad (2)$$

которые характеризует основную массу ТНП, достаточно просто выделяются и распознаются. Признаки из **DC** охватывают все процессы вероятного образования ТНП и, кроме двух последних, связаны с присутствием либо механическим действием абразивов.

7. Наличие и оценка содержания абразивов (признаки F03, F22). Первый этап поиска абразивов в составе ТНП основывался на объективном различии между его насыпной плотностью (среднее $0,580 \pm 0,050$ г/см³) и плотностью искусственных и природных абразивных материалов [8]. Плотность абразивных материалов изменяется в интервале от 2,50 (для технического стекла и карбида бора) до 3,90 – 4,15 (для электрокорунда) или до 4,32 (для граната) г/см³. Наиболее распространенные в машиностроительной промышленности абразивные материалы имеют интервал плотности от 3,15 (для карбида кремния) до 4,05 (для формокорунда) и 4,94 (для карбида титана) г/см³. Такая разница в плотности дает возможность использовать на первом этапе поиска метод осаждения (седиментации) смеси в жидкости. При

этом принимается во внимание, что для данного исследования требуются не точные производственные, а лишь качественные результаты типа «обнаружено – не обнаружено». Наиболее распространенные шлифовальные материалы из карбида кремния имеют зеленый и черный цвет (по [9]), карбида титана – черный цвет, которые легко различаются в материале пробы. К зеленому карбиду кремния по определению принадлежат зерна зеленого, желтого, дымчатого и голубого цветов. Для поиска тяжелых седиментов формировалась объединенная проба, которая отмывалась в циркуляционном потоке дистиллированной воды методом фракционирования, а осажденные на дне тяжелые фракции отделялись, просушивались и подвергались микроскопическому исследованию. При микроскопическом исследовании осадка выявлено большое количество зерен абразивных материалов, наиболее представленными из которых были карбид кремния разных цветов, карбид титана черного цвета и белый электрокорунд.

Микрофотографии некоторых образцов представлены на рис. 2. Проводилось подтверждение наличия, определялась представленность абразивов в отдельных пробах ТНП и выполнялся поиск мелких фракций абразивов.

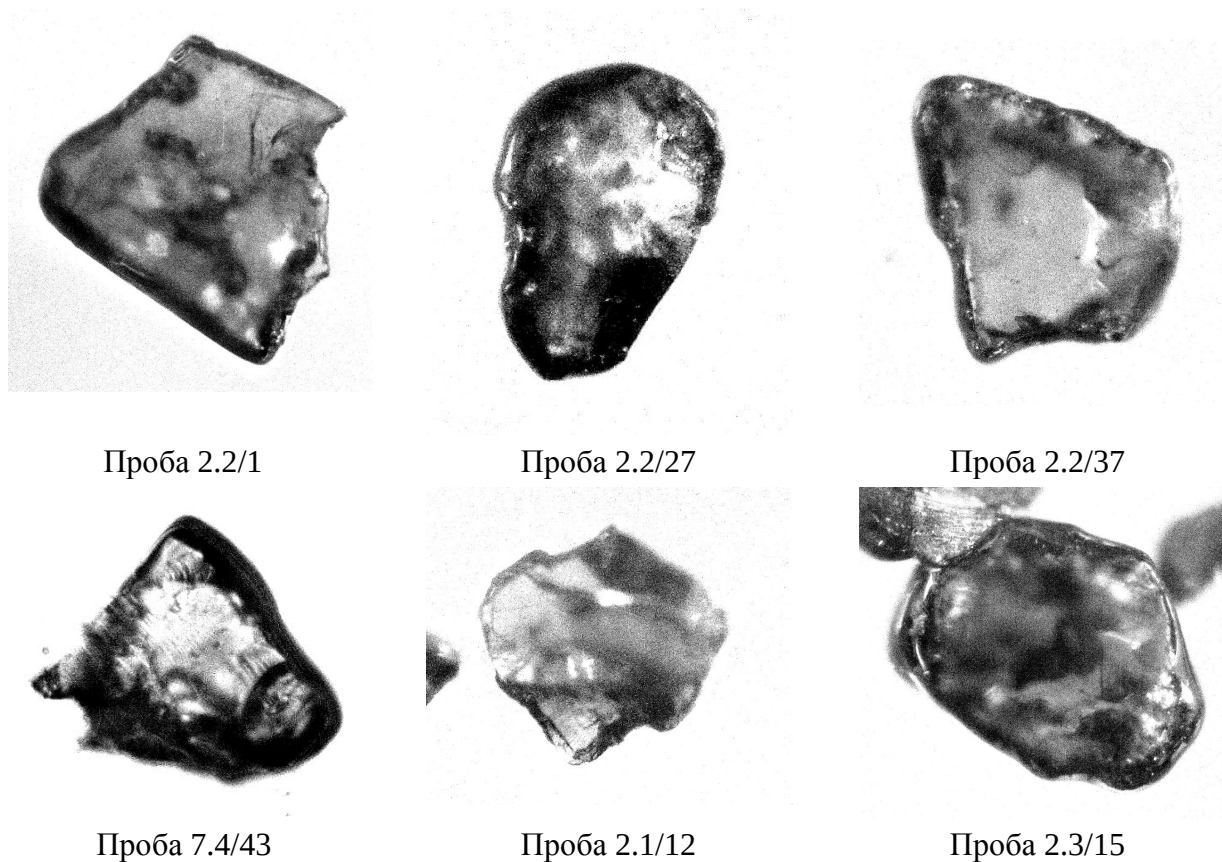


Рис. 2. Отрабатывшие абразивные зерна из некоторых проб ТНП (увеличение $\times 600$)

Наличие широкого спектра абразивов в отдельных пробах определялось по схеме методики из приложения 4 в [8]. Использовалась также методика выделения шлифовального материала, изложенная в [10].

Последняя основывается на выделении шлифовального материала после выжигания связки при $T = 720 \pm 2$ °С и последовательной химической обработке в кислотах: азотной, серной, фтористоводородной (плавиковой) с отмыванием остатков в соляной кислоте, которая полностью удаляет наполнитель. Наличие шлифовальных материалов наблюдалось визуально через микроскоп MICMED-5 (ЛОМО) в соответствии с указаниями и внешними признаками, приведенными в методике.

В каждой исследованной пробе наблюдалась наличие значительного количества абразивов разных видов.

Среди зерен наибольших размеров преобладал карбид кремния, а среди небольших зерен – электрокорунд. Наблюдались отдельные зерна (кристаллы) электрокорунда больших размеров.

Независимое подтверждение полученных результатов и определение количественных характеристик содержания абразивов выполнялось в специализированной лаборатории ОАО «Запорожский абразивный комбинат».

При этом исследовались пять проб ТНП массой 50 г (две точечные натуральные и три объединенные): точечные – № 1 (проба 2.1), № 2 (проба 3.1); объединенные – № 3, № 4, № 5, смеси масс в равных частях натуральных проб соответственно (1.2, 1.4, 1.5, 2.3, 2.7), (1.1, 1.6, 1.8, 2.2, 2.4, 2.5, 2.6, 2.8, 3.1, 3.2, 4.1, 4.3, 4.6, 5.2, 6.3, 7.5), (1.7, 3.3, 3.4, 4.2, 4.4, 4.5, 5.1, 5.3, 6.1, 6.2, 7.1, 7.4, 7.6).

Методика исследований заключалась в отделении органических примесей, металлов и связующего от чистого абразива.

Для этого пробы подвергались указанной выше обработке по [10].

После этого чистый абразив просматривался под микроскопом МИМ-8 с увеличением $\times 480$ в иммерсионной жидкости с показателем преломления 1,70 – 1,73 по [11].

Результаты определения приведены в таблице.

Следует отметить, что в этом независимом исследовании потери при прокаливании практически совпадают с величиной L_{800} [2], а содержание Fe – с результатами определений [3].

Особого внимания заслуживает возможность поступления абразивов из различных технологических источников (рис. 1).

Характеристика проб и содержания абразивов

Проба	Химический состав, % массы			Минеральный состав представления пробы и размеры зерен
	потери при про- каливан.	чистый абразив	Fe в пересчете на Fe_2O_3	
1	33,1	19,3	до 11	зерна электрокорунда $d = 50 \text{ } \mu\text{м}$ = 6 мкм
2	23,9	20,0	до 35	смесь зерен электрокорунда $d = 45 - 250 \text{ } \mu\text{м}$, единичные зерна карбида кремния $d = 100 - 300 \text{ } \mu\text{м}$
3	36,2	12,0	до 23	смесь зерен электрокорунда $d = 45 - 250 \text{ } \mu\text{м}$, единичные зерна карбида кремния $d = 50 - 200 \text{ } \mu\text{м}$
4	29,6	23,9	до 23	смесь зерен электрокорунда $d = 45 - 250 \text{ } \mu\text{м}$, единичные зерна карбида кремния $d = 100 - 300 \text{ } \mu\text{м}$
5	23,6	15,5	до 40	смесь зерен электрокорунда $d = 45 - 250 \text{ } \mu\text{м}$, единичные зерна карбида кремния $d = 100 - 500 \text{ } \mu\text{м}$

В частности, электрокорунд может поступать не только в результате износа шлифовального инструмента в процессе **P2** (вторичные отходы – шлифовальная пыль), но и в составе пресс-порошка (материал либо первичные отходы других производств), из которого на предприятии ОАО "CAROFLEX" изготавливаются заготовки тормозных накладок, подвергающиеся шлифованию (процесс **P0**).

Нельзя также исключить возможность смешивания первичных и вторичных отходов. В этом случае следует обратить внимание на наличие зерен электрокорунда больших размеров (от 100 мкм) и значительное количество зерен карбида кремния различного вида и размеров.

Широкий спектр типов и размеров зерен абразивов свидетельствует о разнообразии их технологических источников.

Наличие признаков **F03**, **F22** полностью подтверждается, т.е. масса ТНП содержит шлифовальные материалы. Кроме того, абразивы составляют очень высокую массовую долю ТНП, большая часть из них представлена отработавшими абразивами со следами связки на поверхности и краях, с обломанными и неровными краями.

Содержание этих материалов прямо не отражено производителем и поставщиком ни в одном сертификате на ТНП, т.е. почти пятая часть смеси перемещалась через таможенную границу Украины без соответствующего отображения в товаросопроводительных документах.

При микроскопических исследованиях наиболее крупных зерен абразивов на некоторых гранях хорошо видны коричневые следы, свидетельствующие об их вхождении в состав абразивного инструмента либо абразивосодержащего изделия.

В первом случае коричневый цвет может принадлежать фенолоформальдегидной связке инструмента, а во втором – такой же связке изделия (тормозной колодки).

Оба случая также свидетельствуют о принадлежности к отходам. У некоторых крупных зерен абразивов заметны коричневые следы на острых краях. Это может свидетельствовать о шлифовании зернами абразивов изделий из фенопласта.

8. Наличие следов механической обработки (признаки *F01*, *F27*). Признаки этой группы определяются при световых микроскопических исследованиях. В отраженном свете обнаружены следующие основные структурные элементы ТНП (частицы). Почти все пробы содержат желтые и желто-красные частицы с металлическим блеском, похожие на латунь и бронзу. На поверхностях всех указанных частиц при микроскопическом исследовании четко выделяются царапины в виде параллельных борозд углового либо закругленного профиля с гладкими поверхностями.

Микрофотографии некоторых частиц представлены на рис. 3.

Очевидно, что эти борозды имеют технологическое происхождение, сделаны обрабатывающим инструментом.

Наличие признаков ***F01*** свидетельствует, что соответствующие частицы являются отходами операций металлообработки.

По аналогии с абразивами указанные частицы латуни и бронзы в первичном либо вторичном источнике своего происхождения принадлежат к отходам.

При микроскопических исследованиях найдены частицы латуни или бронзы, борозды в которых плотно заполнены твердой коричневой либо желтовато-прозрачной массой, похожей на связывающий материал – пластмассовую (фенолоформальдегидную) основу – после горячей прессовки изделия и окончания процесса отверждения.

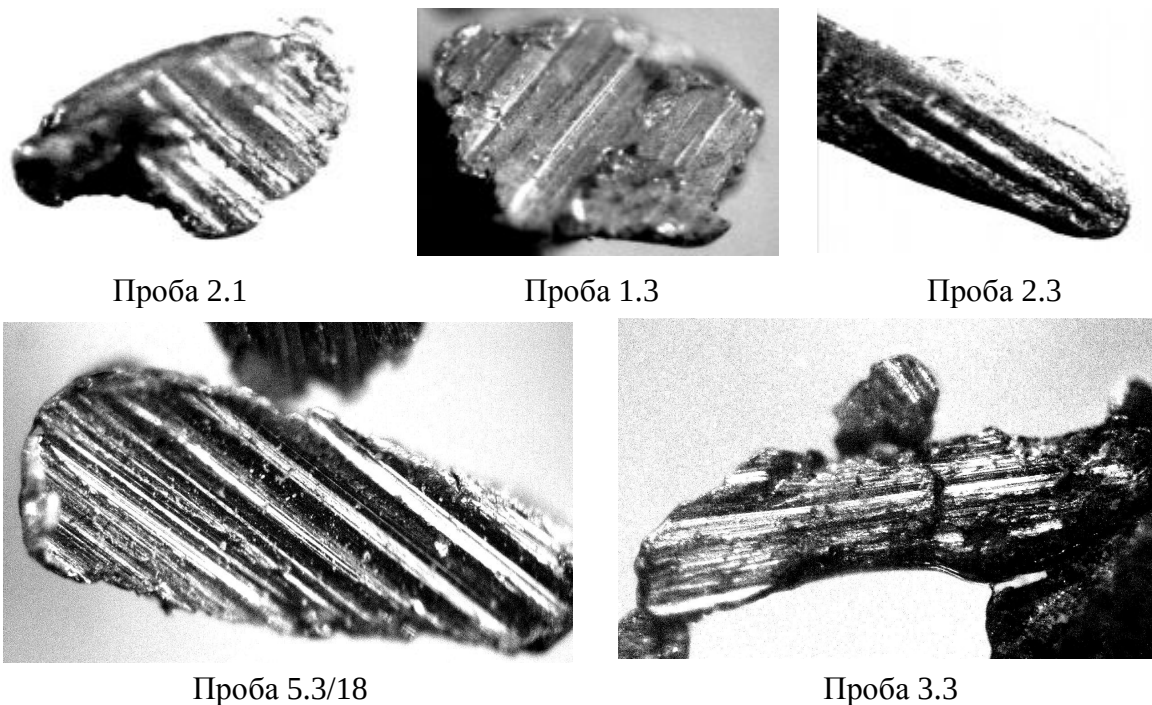


Рис. 3. Шлифовальные царапины, борозды, на металлических (латунь, медь, сталь) частицах из некоторых проб ТНП (увеличение $\times 450 - \times 600$)

Происхождение этих частиц можно объяснить лишь их извлечением из тела заготовки обрабатывающим инструментом.

Кроме этих бинарных частиц (комплексов) в составе образцов найдены аналогичные частицы без следов связывающего материала.

Полученные результаты свидетельствуют о наличии у ТНП признаков *F01*, *F27*, т.е. царапин (борозд) механической обработки на металлических частицах.

9. Наличие комплексов частиц (признак *F27*) из удаленного материала (отвердевшей фрикционной композиции) обрабатываемой поверхности накладок. При микроскопических исследованиях в каждой пробе найдено большое количество прозрачных прямолинейных цилиндрических частиц, похожих на обломки стеклянных волокон. Почти все обломки имеют на своей поверхности выступы из полупрозрачной коричневой массы, похожей на связывающий материал – фенолоформальдегидную основу после горячего прессования и отверждения. Некоторые из частиц плотно соединены между собою в единый комплекс (фрагмент) такой же коричневой массой.

Отдельные образцы приведены на микрофотографиях рис. 4.

Дальнейшие исследования с применением фтористоводородной кислоты подтвердили, что указанные цилиндрические частицы являются стеклянными-

ми. Происхождение этих фрагментов можно объяснить лишь процессом их инструментального извлечения из тела изделия (заготовки).

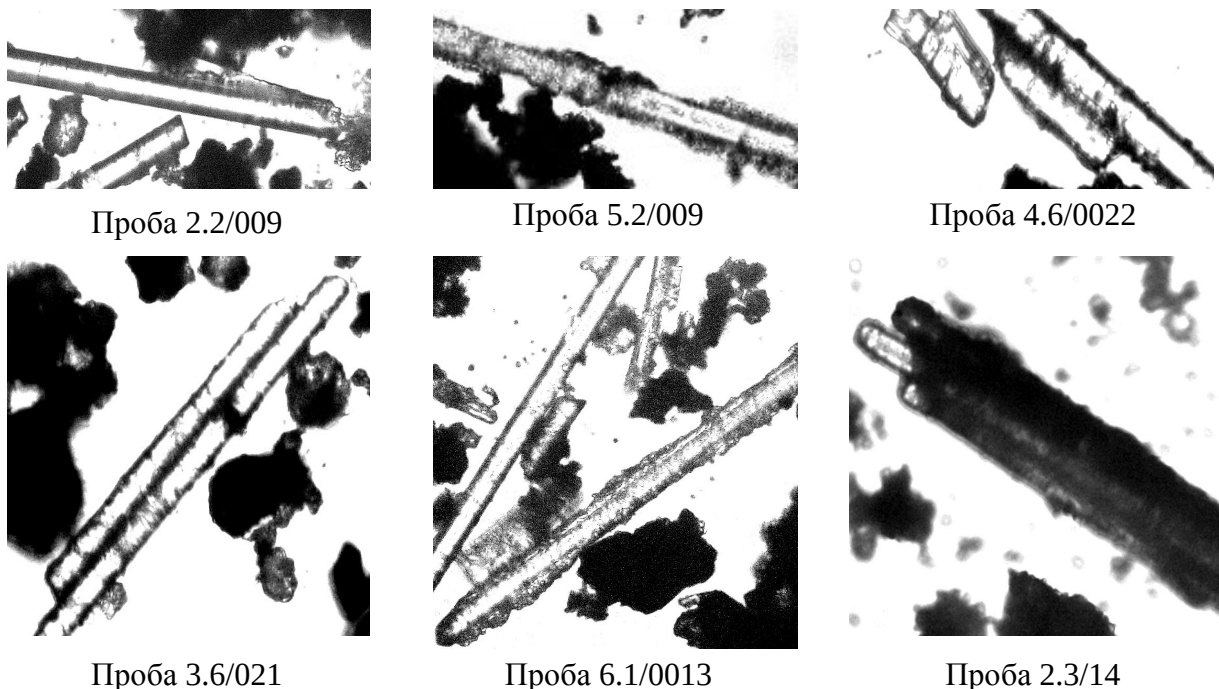


Рис. 4. Частицы с остатками связки и комплексы частиц ТНП (увеличение $\times 600$)

Полученные результаты свидетельствуют о наличии у ТНП признака *F21*, т.е. извлечения обрабатывающим (шлифовальным) инструментом частиц заготовки, которые принадлежат к отходам 2.

10. Включение недостаточно измельченных фрагментов брака изготовленных накладок и фрагментов упаковки товарного материала (признаки *F31*, *F41*). В соответствии с информацией [1] верхняя технологическая граница допустимой крупности измельчения частиц ТНП составляет 400 мкм. Количественные характеристики наиболее крупных фракций приведены в [1].

Однако в отобранных пробах ТНП обнаружены макрофрагменты значительно больших, сантиметровых, размеров.

По внешним признакам эти фрагменты имеют темно коричневый цвет и подобны обломкам изделий из пластмассовых композитов на фенолоформальдегидной связке.

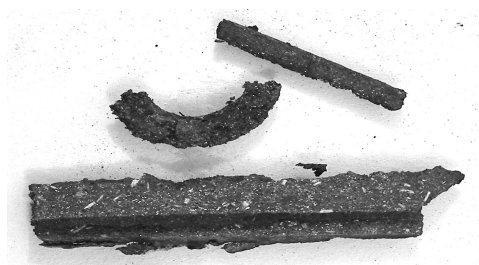
Некоторые образцы приведены на photographиях рис. 5, имеют длину 15 – 50, ширину 5 – 15 мм, обладают одной гладкой поверхностью.

На двух последних photographиях изображены небольшие макрофрагменты (обрывки) плотной упаковочной бумаги светло коричневого цвета, ис-

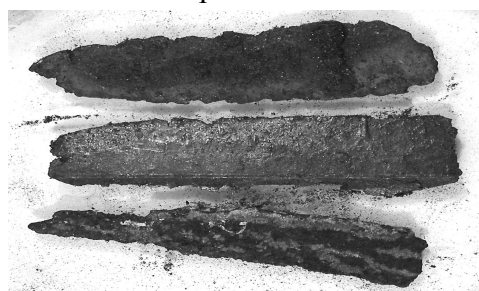
пользующейся на ОАО «CAROFLEX» при изготовлении товарных пакетов для «Премикс-2».



Проба 1.5



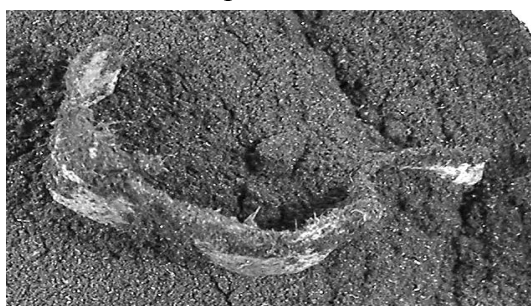
Проба 1.9



Проба б/н



Проба 2.3



Проба 4.6



Проба 5.2

Рис. 5. Образцы сплошных макрофрагментов бракованных накладок и клочков упаковочной бумаги в пробах ТНП

Полученные результаты свидетельствуют о наличии у ТНП признака **F31**, т.е. недостаточно измельченных твердых фрагментов изготовленных накладок, и признака **F41** – фрагментов упаковки упаковочного материала, клочьев плотной бумаги, использующейся для пакетирования товарного материала «Премикс-2».

11. Выводы и перспективы дальнейших исследований. Разработана система (1) из 16 основных и 5 дополнительных диагностических (критериальных) признаков для определения технологического происхождения ТНП, включающая основные свойства и особенности отходов, образующихся на всех вероятных процессах изготовления тормозных накладок у предполагаемого производителя ТНП.

К решающему ядру этой системы (2) относятся 7 основных признаков, связанных с наличием в массе проб ТНП абразивов, металлических частиц со следами шлифования (царапинами), включением в массу ТНП недостаточно измельченных макрофрагментов бракованных колодок (накладок) и бумажной упаковки.

Предложенные признаки легко распознаются простыми и убедительными методами исследования (световая микроскопия).

В работе доказывается наличие у ТНП всех решающих признаков.

Полученные результаты служат непосредственным, достоверным и однозначным материальным доказательством того, что большая часть массы ТНП по своему происхождению и природе является смесью отходов производства изделий из фенопластов и отходов процессов шлифования (шлифовальным порошком из частиц шлифовальной пыли), соответствующей технологическим процессам на предприятии ОАО «CAROFLEX».

В дальнейших исследованиях необходимо определить:

- 1) наличие у ТНП дополнительных признаков, связанных с металлами;
- 2) возможности использования ТНП как вторичного сырья;
- 3) экологическую опасность ТНП.

Весь комплекс исследований ТНП должен быть ориентирован на разработку методики экспертизы 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. – Вып. 46. – С. 88 – 99. 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. – Вып. 22. – С. 154 – 168. 3. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – содержание металлов / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2010. – Вып. 52. – С. 102 – 116. 4. Изделия фрикционные. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение: ГОСТ 27513-87. – [Действует с 1989-01-01]. – М.: Госстандарт, 1988. – 11 с. 5. Тищенко И.Ф. Охрана атмосферного воздуха. Расчет содержания вредных веществ и их распространение в воздухе: справочник / И.Ф. Тищенко. – М.: Химия, 1991. – 368 с. 6. Обработка абразивная. Термины и определения: ГОСТ 23505-79. – [Действует с 1980-01-01]. – М.: Госстандарт, 1979. – 13 с. 7. ССБТ. Процессы обработки абразивным и эльборовым инструментом. Требования безопасности: ГОСТ 12.3.028-82. – [Действует с 1983-01-01]. – М.: Госстандарт, 1982. – 18 с. 8. Абразивные материалы и инструменты: каталог / ВНИИ абразивов и шлифования (ВНИИАШ). – М.: ВНИИИиТЭИ по машиностроению и робототехнике, 1986. – 359 с. 9. Материалы шлифовальные из карбида кремния. Технические условия: ГОСТ 26327-84 (СТ СЭВ 4169-83). – [Действует с 1986-01-01]. – М.: Госстандарт, 1984, 1980. – 15 с. 10. Исследование состава абразивного инструмента на органической связке / ВНИИ абразивов и шлифования

"ВНИИАШ". – Л.: ВНИИАШ, 1980. – 54 с. **11.** Материалы шлифовальные. Классификация. Зернистость и зерновой состав. Методы контроля: ГОСТ 3647-80 (СТ СЭВ 5386-85). – [Действует с 1982-01-01]. – М.: Госстандарт, 1980. – 22 с.

Поступила в редколлегию 10.03.11

УДК 621.357.12

Е.Н. МУРАТОВА, мл. научн. сотrud., НТУ “ХПИ”, Харьков,
В.С. РЫЖКОВА, магистрант, НТУ “ХПИ”, Харьков,
А.Г. ТУЛЬСЬКАЯ, магистрант, НТУ “ХПИ”, Харьков,
И.В. СЕНКЕВИЧ, канд. техн. наук, доц., НТУ “ХПИ”, Харьков

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОСТП НА КИНЕТИКУ СОВМЕЩЕННЫХ АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Розглянуто вплив складу оксидного свинцевого титанового покриття на кінетику анодних процесів. Визначено оптимальний склад досліджуваного покриття для електролізу сульфатних розчинів. Одержано залежність швидкості анодного процесу від змісту PbO_2 в композиційному анодному покритті.

Рассмотрено влияние состава оксидного свинцевого титанового покрытия на кинетику анодных процессов. Определен оптимальный состав исследуемого покрытия для электролиза сульфатных растворов. Получена зависимость скорости анодного процесса от содержания PbO_2 в композиционном анодном покрытии.

The influence of the composition of the lead titaniumcoating oxide on the anodic processes kinetics. The optimumcomposition of the investigated coatings for sulfatesolutions electrolysis. The dependence of the rate of anodic process on the content of PbO_2 in the composite anode coating.

Вступлення. PbO_2 является высококачественным анодным материалом, имеющим ряд преимуществ такие, как противокоррозионная стойкость, высокая электрическая проводимость, высокий потенциал выделения кислорода, высокая каталитическая активность и низкая стоимость [1], но существует проблема, связанная с разрушением электрода и последующим загрязнением электролита. Решить эту проблему можно композицией оксидов титана (IV) и свинца (IV).

Постановка задачи. Определить оптимальный состав композиционного анодного оксидного свинцового титанового покрытия (ОСТП) для электролиза сульфатных растворов.

Методика эксперимента. ОСТП наносили на титановый токоподвод с подслоем оксидов рутения (IV) и титана (IV) термическим разложением покровных растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и TiCl_4 послойно.

Термическую обработку проводили при температуре 623...653 К и давлении $101,3...121,6 \cdot 10^4$ Па в атмосфере кислорода. После охлаждения цикл обработки повторяли, каждый раз, начиная с операции нанесения раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Последним слоем в покрытии был PbO_2 . Содержание компонентов варьировалось в пределах (мол. %): PbO_2 – 10...100, TiO_2 – 0...90.

Исследования проводили в растворах сульфатной кислоты с концентрациями 1,0 и 10 моль·дм⁻³, при плотности тока 5000 А·м⁻², температуре 323...333 К.

Результаты исследования и их обсуждение. Состав композиционного анодного покрытия оказывает существенное влияние на кинетику анодного процесса при электролизе растворов H_2SO_4 . Значительным фактором этого влияния являются адсорбционные свойства компонентов композиционного покрытия. Адсорбция сульфат ионов на поверхности PbO_2 возрастает при потенциалах выше точки нулевого заряда (ТНЗ) [2].

Увеличение потенциала анода практически не сказывается на адсорбции сульфат ионов на оксиде титана (IV) и составляет $2...3 \cdot 10^{-9}$ моль·см⁻² [3].

Для ОРТА доказано [4, 5], что увеличение содержания TiO_2 приводит к торможению совмещенной с выделением хлора реакции выделения кислорода из хлоридных растворов.

Уменьшение содержания PbO_2 и, соответственно, увеличение содержания TiO_2 в композиционном анодном покрытии приводит к повышению анодного потенциала и поляризуемости анода (таблица).

Влияние состава композиционного анодного покрытия различно в зависимости от концентрации сульфатной кислоты, а значит и вида процессов, протекающих на аноде.

В условиях выделения кислорода на ОСТП (1 моль·дм⁻³ H_2SO_4) увеличение содержания TiO_2 оказывает тормозящее влияние на анодный процесс.

Таблица

Влияние содержания PbO_2 в ОСТП на кинетические показатели анодного процесса

Содержание компонентов, мол. %		Концентрация H_2SO_4 , моль·дм ⁻³				
		1,0		10,0		
PbO_2	TiO_2	a , В	b , В	a , В	b , В	ВТ _{а.к.} , %
100	0	2,228	0,059	2,661	0,046	70
75	25	2,240	0,060	2,665	0,047	72
50	50	2,250	0,060	2,670	0,047	73
35	65	2,262	0,062	2,671	0,047	74
25	75	2,282	0,073	2,673	0,047	73
10	90	2,355	0,103	2,669	0,073	71

В условиях преимущественного выделения активного кислорода (10 моль·дм⁻³ H_2SO_4) увеличение содержания TiO_2 до 75 мол. % не влияет на поляризуемость ОСТП, а увеличение содержания TiO_2 до 65 мол. % даже повышает ВТ целевого продукта.

На рисунке приведена зависимость скорости анодного процесса от содержания PbO_2 в композиционном анодном покрытии при $E_a = 2,2$ В для 1 моль·дм⁻³ H_2SO_4 (кривая 1) и при $E_a = 2,65$ В для 10 моль·дм⁻³ H_2SO_4 (кривая 2).

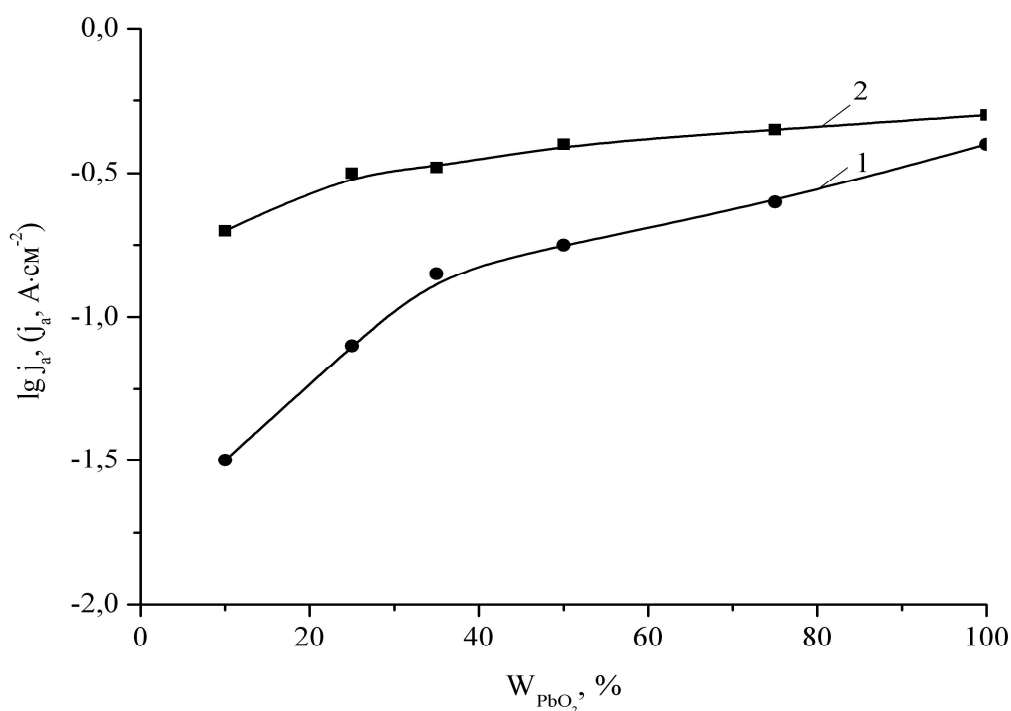


Рисунок – Влияние содержания PbO_2 в композиционном анодном покрытии на скорость анодного процесса для растворов H_2SO_4 с концентрацией (моль·дм⁻³):

1 – 1; 2 – 10.

Уменьшение содержания PbO_2 в композиционном анодном покрытии приводит к торможению анодного процесса, но в случае выделения кислорода, при электролизе $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (кривая 1), торможение более выражено, чем в случае протекания на аноде совмещенных процессов выделения кислорода и образования $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, при электролизе $10 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (кривая 2).

Видимо, TiO_2 компонент ОСТП затрудняет рекомбинацию кислородсодержащих радикальных частиц в процессе образования молекулы кислорода на поверхности покрытия.

Влияние массовой доли TiO_2 в композиционном оксидном свинцовом титановом покрытии на торможение выделения кислорода аналогично его влиянию, как компонента оксидного рутениевого титанового покрытия.

Значительное торможение скорости анодного процесса происходит при увеличении доли TiO_2 компонента композиционного покрытия более 75 масс. %. Что можно объяснить уменьшением адсорбции ионов на ОСТП с высоким содержанием TiO_2 .

Исследования адсорбции анионов сульфатной кислоты на ОРТА и TiO_2 методом радиоактивных индикаторов показали, что прочность связи анионов сульфатной кислоты с поверхностью TiO_2 значительно меньше аналогичного показателя 30 % ОРТА [4].

Однако ВТ образования $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, при увеличении доли TiO_2 компонента, даже несколько вырос (таблица), что говорит о преимущественной адсорбции на композиционном покрытии ионов сульфатной кислоты в сравнении с кислородсодержащими частицами.

Выводы.

Приведенные зависимости указывают на селективность ОСТП по отношению к процессу образования $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при электролизе концентрированных сульфатных растворов при высоких плотностях тока, в сравнении с процессом выделения кислорода из неконцентрированных растворов сульфатной кислоты во всем исследуемом диапазоне плотностей тока. Что позволяет управлять целевым процессом при электролизе сульфатных растворов на ОСТП.

Оптимальным составом ОСТП для электролиза сульфатных растворов является соотношение компонентов (мол. %): PbO_2 – 50, TiO_2 – 50.

Список литературы: 1. Yaning Z. Preparation and application of PbO_2 electrodes / Z. Yaning, W. Yazhen, L. Jindun // Inorganic Chemicals Industry. – 2006. – Vol. 38, № 10. – P. 8 – 11. 2. Кокарев Г.А. Интерпретация результатов измерения импеданса двуокисно-свинцового электрода в растворах серной кислоты / [Г.А. Кокарев, Н.Г. Бахчисарайцыян, А.Н. Смирнова, Г.И. Медведев] // Труды МХТИ. – 1967. – Вып. 54. – С. 169 – 175. 3. Веселовский В.И. Механизм процессов электрохимического синтеза при высоких кислородных потенциалах / [В.И. Веселовский, А.А. Раков, Э.В. Касаткин, А.А. Яковлева] // Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. – М.: Наука, 1972. – С. 132 – 170. 4. Городецкий В.В. Кинетика и механизм разряда-ионизации хлора на окисных рутениево-титановых электродах / В.В. Городецкий, С.В. Евдокимов, Я.М. Колотыркин // Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ, 1991. – (Серия «Электрохимия»). – Т. 34. – 1991. – С. 84 – 153. 5. Бунэ Н.Я. Кинетика побочного электродного процесса выделения кислорода на ОРТА из хлоридных растворов / Н.Я. Бунэ, Г.А. Шиляева, В.В. Лосев // Электрохимия. – 1977. – Т. 13, № 10. – С. 1540 – 1546.

Поступила в редколлегию 14.03.11

УДК 621.357

О.О. СМЕРНОВ, аспірант, НТУ «ХП»,
Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, докт. техн. наук, проф. НТУ «ХП»,
О.Ю. БРОВІН, канд. техн. наук, наук. співроб. НТУ «ХП»,
Т.П. КУЛІКОВА, пров. інж. НТУ «ХП»,

ВПЛИВ pH НА КІНЕТИКУ АНОДНОГО ПРОЦЕСУ ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ВОДНОГО РОЗЧИНУ ХЛОРИДУ НАТРІЮ

Розглянуто вплив pH на перебіг електрохімічного синтезу водних розчинів активного хлору. Визначені умови утворення ClO_2 , що мають місце при мембранному електролізі водного розчину NaCl . Досліджено зміну pH аноліту в залежності від часу електролізу. Визначені оптимальні анодні потенціали та діапазон pH при електрохімічному утворенні діоксиду хлору.

Рассмотрено влияние pH на протекание электрохимического синтеза водных растворов активного хлора. Определены условия образования ClO_2 , которые имеют место при мембранном электролизе водного раствора NaCl . Исследовано изменение pH анолита в зависимости от времени электролиза. Определены оптимальные анодные потенциалы и диапазон pH при электрохимическом образовании диоксида хлора.

The impact pH on to direction of electrochemical synthesis of water solutions of active chlorine is considered. The condition formations of ClO_2 at membrane electrolysis of water solution NaCl are certain. It is change pH at time dependence electrolysis is investigated. Optimal anodic voltage and a range pH are determined at electrochemical formation of dioxide of chlorine.

Вступ

Проблема забезпечення населення України доброякісною питною водою надзвичайно гостра і зумовлена, насамперед, такими чинниками, як низьке питоме водозабезпечення територій, забруднення джерел питного водопостачання, застарілі технології водопідготовки тощо.

Газоподібний хлор, що застосовується для знезараження питної води, через значний вміст органічних сполук у воді вже не є ефективним засобом знезараження.

Вступаючи в реакцію з органічними високомолекулярними сполуками хлор утворює хлорорганічні речовини, які є канцерогенами. Тому зважаючи на значне забруднення джерел питного водопостачання високомолекулярними сполуками, та відсутність ефективних технологій їх видалення або руйнування в США та країнах Європейської спільноти, широке застосування набуває метод знезараження води розчинами що містять NaClO та ClO_2 [1 – 2].

В Україні на сьогоднішній день основними виробниками концентрованих розчинів «активного хлору» є тільки лише Дніпродзержинське ВО «Азот» та Калушський концерн «Ореана».

Враховуючи нестабільність розчинів при зберіганні і транспортуванні, забезпечення всіх потенційних споживачів своєю продукцією є досить витратним процесом, що значно збільшує собівартість продукції. Тому існує стійкий попит на локальні електрохімічні генератори концентрованих розчинів «активного хлору».

Лабораторна установка

Дослідна установка включала: мембранний електрохімічний генератор, бризковіддільник, напірну ємність із живлячим розчином NaCl , напірну ємність із дистильованою водою для підживлення католіту, катодний та анодний мірні циліндри для визначення потоку, реактор змішування продуктів реакцій та джерело живлення постійного струму Б5-46.

Катодна камера електролізера в момент запуску була заповнена 1,5 М розчином NaOH .

Самопливна подача розчину хлориду натрію до електролізера та проточний режим спрямовані на встановлення стаціонарного режиму електролізу.

Електроліз проводився в мембранному електролізері, який складався із анодного та катодного блоків, що відокремлювались катіонообмінною мембраною МФ-4-СК.

В якості аноду використовувалась титанова пластина, до якої була прикріплена просічно-тягнута сітка ОРТА, в якості катода – титанова пластина. Робоча площа аноду становила 52 см², відстань між електродами – 6 мм.

Електролізер в своїй конструкції також включав елемент охолодження. По тильні сторони від анода та катода розташовані охолоджуючі камери. Необхідність яких пов'язана із забезпеченням ефективного відводу тепла, що утворюється під час електролізу і сприянням у підтримці постійної температури електролізу. Доцільно, щоб вхідний патрубок через який подається розчин хлориду натрію був виконаний в нижній частині електролізера, а вихідний у верхній його частині. При цьому, вихідний патрубок розташовується не нижче верхнього рівня аноду.

Визначення гіпохлориту натрію відбувалося за допомогою метода йодометричного титрування.

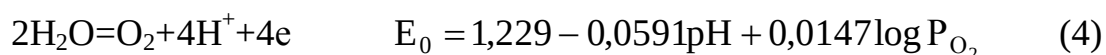
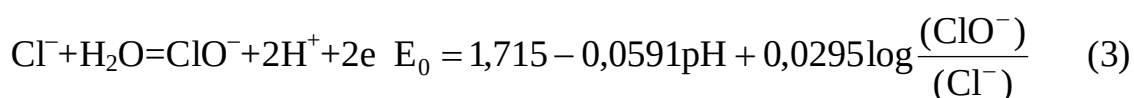
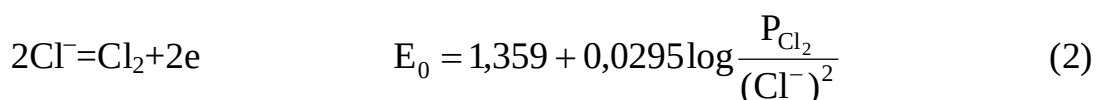
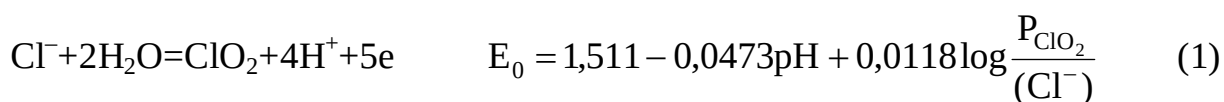
Для визначення діоксиду хлору його було попередньо відділено від хлору.

Зважаючи на значну розчинність діоксиду хлору, його було абсорбовано в 0,1 N розчині соляної кислоти при температурі 293...303 К [3].

Результати дослідження та їх обговорення

Під час ведення електролізу досліджувалась вплив рН аноліту на кінетику анодного процесу при електролізі водного розчину хлориду натрію з концентрацією 280 – 300 г·дм⁻³. Величина рН електроліту змінювалась в діапазоні від 2,5 до 4,5 одиниць та регулювалась шляхом підкислення розчину NaCl хлоридною кислотою.

В зазначеному діапазоні рН, концентрації NaCl та температури на ОРТА можливий перебіг наступних суміщених процесів:



А в об'ємі електроліту:



Збільшення рН хлоридного розчину призводить до зростання анодного потенціалу утворення ClO_2 (1).

Для діапазону рН 2,5...3,21 стандартний потенціал реакції виділення Cl_2 (2) перевищує стандартний потенціал реакції виділення ClO_2 (1).

Процес виділення кисню гальмується високою перенапругою через застосування ОРТА та високої концентрації NaCl . При рН від 3,21 до 4,5 було зафіксовано виділення ClO_2 .

Причому при збільшенні рН анодний потенціал виділення ClO_2 зсувається в більш електронегативну область до 1,288 В при рН = 4,5.

Основні технічні характеристики процесу електролізу наведені у таблиці.

Таблиця

Технічні характеристики процесу електролізу в мембранному електролізері

Параметр електролізу	Величина
Напруга на електролізері, В	3,75 – 4,27
Струмове навантаження, А	5,2
Температура, К	286 – 293
рН електролізу	2,5 – 4,5

Нами було встановлено, що в процесі роботи електролізера відбувалось значне підкислення аноліту, причому суттєві зміни відбувалися в перші хвилини електролізу.

Результати зміни рН електроліту в перші дві хвилини електролізу наведено на рисунку.

Зі збільшенням часу електролізу рН електроліту, встановлене в перші (1 – 2) хвилини було незмінним і залишалось стабільним поки тривав електросинтез.

Дослідження перебігу анодних процесів які супроводжуються зміною рН аноліту дозволено сформулювати вимоги до перебігу анодного процесу цільовими продуктами якого є газоподібний хлор з максимально можливим вмістом ClO_2 . для підтримання оптимального діапазону рН який забезпечує утворення ClO_2 .

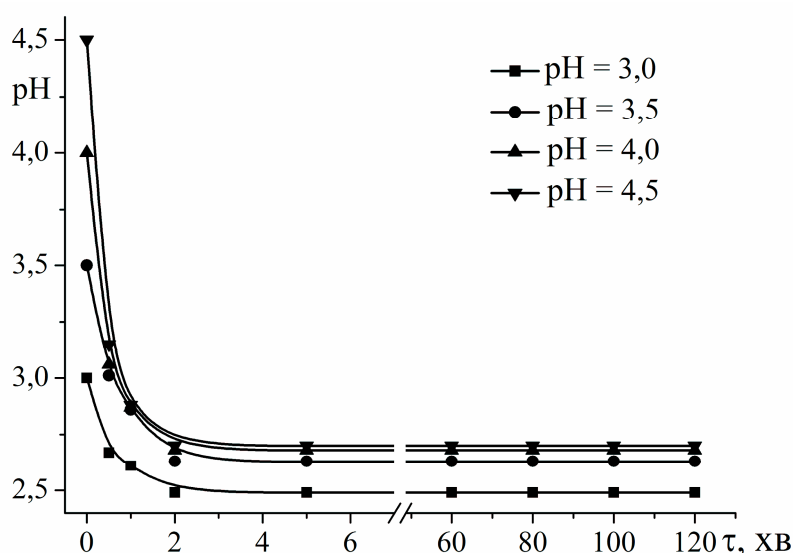


Рисунок – Зміна pH аноліту на початку електролізу

Термін перебування аноліту в анодній камері лабораторного електролізера повинен складати не більш ніж 0,5 хв.

Для досліджуваного лабораторного електролізера протікання електроліту задовольняє наведеним вимогам складає 3...6 мл·с⁻¹.

Титриметричні дослідження показали, що за таких умов ClO₂ складає 4...7 % від анодного газу.

Висновки.

Доведена можливість електрохімічного синтезу ClO₂ при мембранному електролізі розчину хлориду натрію. Встановлено, що процеси утворення ClO₂ і молекулярного Cl₂ перебігають одночасно при потенціалах що перевищують 1,35 В.

При pH 4,0...4,5 досягнуто максимальний вміст ClO₂ – 7 % у складі анодного газу.

Інший компонент анодного газу – хлор може бути використаний для одержання концентрованих (до 180 г·дм⁻³) розчинів NaClO.

Список літератури: 1. Слипченко В.А. Исследования альтернативных методов хлорирования питьевой воды. Диоксид хлора / В.А. Слипченко, А.В. Слипченко // Вода і водоочисні технології. – 2004. – № 4. – С. 31 – 35. 2. Петренко Н.Ф. Диоксид хлору як оптимальний засіб забезпечення якості питної води / Н.Ф. Петренко, А.В. Мокієнко, А.І. Боженко // Одеський медичний журнал. – 2007. – № 2 (100). – С. 75 – 78. 3. Clifford G. White's handbook of chlorination and alternative disinfectants / G. Clifford. – [5-th edition]. – New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2010. – 1060 p.

Надійшла до редколегії 14.03.11

О.Н. БЛИЗНЮК, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
А.Н. ОГУРЦОВ, докт. физ.-мат. наук, проф., НТУ «ХПИ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОБАЛЬТ- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ N₂O АММИАКОМ

Визначені фізико-хімічні властивості розробленого оксидного каталізатору Fe-Co-Cr-Mg-O відновлення оксидів азоту у викидних газах азотно-кислотних виробництв, що показало високий ступінь очищення від N₂O, на рівні 95,0 – 95,5 %. Встановлений зв'язок між складом, структурою, морфологією поверхні і функціональними характеристиками розробленого каталізатора.

Определены физико-химические свойства разработанного оксидного катализатора Fe-Co-Cr-Mg-O восстановления оксидов азота в выхлопных газах азотно-кислотных производств, показавшего высокую степень очистки от N₂O, на уровне 95,0 – 95,5 %. Установлена связь между составом, структурой, морфологией поверхности и функциональными характеристиками разработанного катализатора.

Physicochemical properties of the proposed oxide catalyst Fe-Co-Cr-Mg-O for nitrogen oxides reduction with high degree of cleaning from N₂O ($\approx$ 95,0 – 95,5 %) in exhaust gases of nitric acid production were obtained. Relationship between the composition, structure, morphology of surface and functional characteristics of the proposed oxide catalyst was determined.

Антропогенный рост концентрации в атмосфере парниковых газов приводит к повышению приземной температуры и изменению климата. Закись азота (N₂O) является третьим по значимости парниковым газом Киотского протокола. Крупные азотнокислотные установки во всем мире – это главный источник закиси азота в химической промышленности (около 400 тыс. тонн N₂O/год). Оксид азота (I) образуется в производстве HNO₃ как побочный продукт при окислении аммиака, как на платиноидных, так и на оксидных катализаторах, а также в реакторе селективной очистки. Это предопределяет необходимость исследования и разработки возможных путей сокращения образования N₂O по всей технологической линии производства HNO₃ от контактного аппарата и до выбросов в атмосферу [1 – 3].

Исследования процесса низкотемпературного селективного восстановления N₂O в выхлопных газах аммиаком на девяти оксидных катализаторах

показали, что самыми активными являются оксиды Fe, Co, Cr, Mg. Изучены двух- и трехкомпонентные системы на их основе. Разработан и испытан в лабораторных условиях оксидный катализатор Fe-Co-Cr-Mg-O, показавший высокую степень очистки от N_2O , на уровне 95,0 – 95,5 % [4, 5].

Определение параметров кристаллической решетки проводилось на основе порошковых дифрактограмм для кристаллов различных сингоний методом наименьших квадратов с применением программы расчета межатомных расстояний и теоретических рентгенограмм для известных кристаллических структур. Уточнение моделей кристаллической структуры (координат атомов, заселенности позиций, изоморфных замещений, тепловых параметров) проводилось по интегральным интенсивностям дифракционных пиков и методом Ритвельда.

Рентгенофазовый анализ образцов Fe-Co-O проводился при помощи камеры Гинье и дифрактометра ДРОН-ЗМ. Обнаружены нестехиометрическая шпинель $Co_{1-x}Fe_{2+x}O_4$, имеющая структуру обращенной шпинели, с избытком оксида железа и недостатком кобальта, где часть Co^{2+} замещена на Fe^{2+} , а также стехиометрический феррит $CoFe_2O_4$. Структура феррошпинели, которой является кобальтовый феррит, представляет собой плотную кубическую гранецентрированную упаковку ионов кислорода с замещением ионами железа и кобальта 1/8 всех тетраэдрических и 1/2 октаэдрических пустот. Решётка шпинели состоит из двух подрешёток: одна подрешётка образована ионами кобальта в тетраэдрических пустотах; вторая – в октаэдрических пустотах. Элементарная ячейка состоит из 8 октантов (4 каждого типа подрешётки) с рёбрами, равными половине параметра ячейки, содержащими по одной структурной единице типа $CoFe_2O_4$.

Рентгенограмма (рис. 1 (а)) показала, что образцы, прокаленные при 650 °С, представляют собой гематит (~ 75 – 80 %) с примесью шпинели (~ 20 %) и незначительной примесью оксида кобальта. Причём пики шпинели для всех образцов серии совпали друг с другом и со штрихдиаграммой $CoFe_2O_4$, что означает, что незначительное количество полученной шпинели является стехиометрической, т.е. максимально насыщенной по кобальту.

Анализ серии образцов, прокаленных при 900 °С, показал увеличение процентного содержания шпинели (~ до 40 ÷ 60 % у различных образцов) и наличие дефектной шпинели с примесью гематита (рис. 1(б)). Смещение относительно рентгенограммы $CoFe_2O_4$ свидетельствует о нестехиометричности состава, причём смещение показало значительный недостаток кобальта.

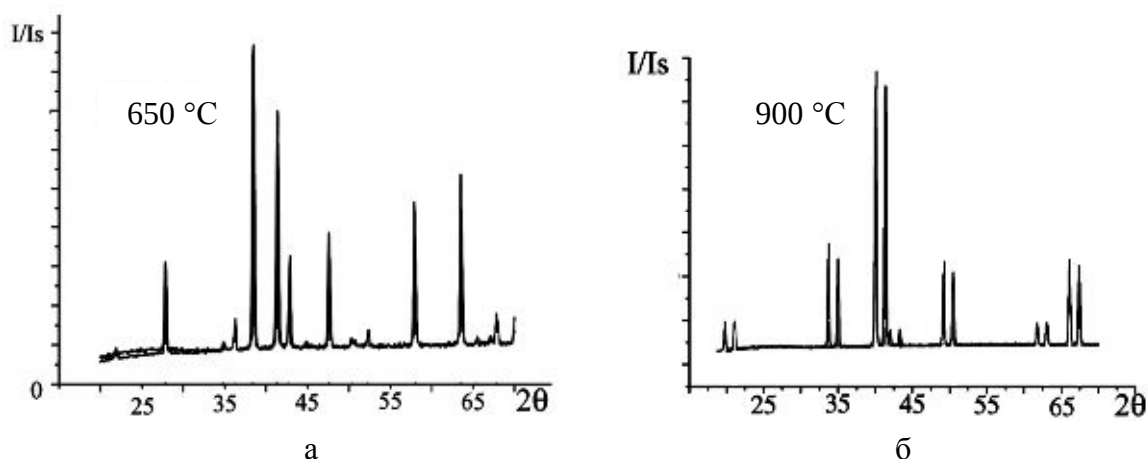


Рис. 1. Рентгенограмма образцов Fe-Co-Cr-O, прокаленных при температуре:
а) $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Co_3O_4 , Fe_2O_3 , CoFe_2O_4 , Cr_2O_3) и б) $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$).

В образцах Fe-Co-Cr-Mg-O, кроме нестехиометрической шпинели $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$, обнаружены фазы MgO, $(\text{MgO})_{0,9}(\text{FeO})_{0,1}$, CoO, $(\text{MgO})_{0,3}(\text{FeO})_{0,7}$; $(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8})(\text{Mg}_{0,7}\text{Co}_{1,3})\text{O}_4$ (1 – 5 на рис. 2).

В образцах Fe-Cr-Co-Mg-O катализатора обнаружены еще нормальные хромошпинели FeCr_2O_4 (параметр кристаллической решетки, 0,8381 нм) и $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ (параметр кристаллической решетки, 0,8307 нм).

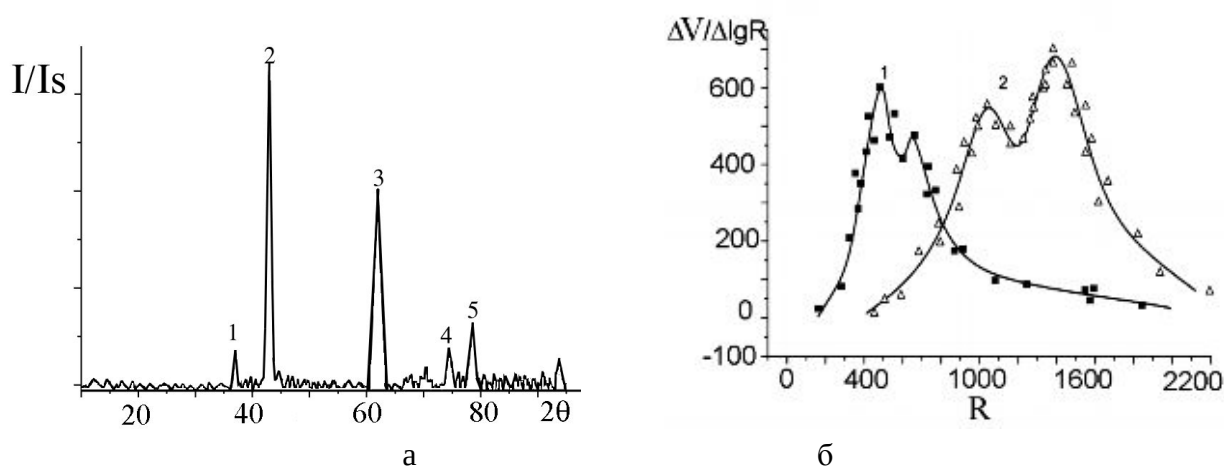


Рис. 2. Катализатор Fe-Cr-Co-Mg-O:
а) рентгенограмма образца, прокаленного при температуре $650\text{ }^{\circ}\text{C}$;
б) распределение объема пор по радиусам.

Подготовленный к таблетированию порошок оксидного катализатора имеет рыхлое строение и склонен к небольшому комкованию. Основная масса имеет квази-аморфную структуру, меньшей части (30 ÷ 35 %) характерна

анизотропия свойств. После добавления Cr_2O_3 и MgO , таблетирования, формования и прокаливания структура катализатора изменяется. Наблюдается значительное увеличение количества гематита Fe_2O_3 до $30 \div 35 \%$ с характерной рубиново-красной окраской. Катализатор Fe-Cr-Co-Mg-O до эксплуатации имеет следующий состав: гидрогематит, содержащий до 8% H_2O , в количестве до $45 \div 50 \%$; кристаллический гематит $30 \div 35 \%$; вюстит, обладающий магнитными свойствами, до $5 \div 8 \%$. Часть Fe_2O_3 замещается Cr_2O_3 с образованием хромитовых частиц $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, для которых характерна кубическая сингония (форма элементарной ячейки – куб, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). При добавлении MgO уменьшается количество кристаллического гематита с образованием $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, для которого также характерна кубическая сингония. Рентгенографические исследования показывают, что во время работы Fe-Cr-Co-Mg-O катализатора в условиях селективного восстановления N_2O аммиаком происходит агрегация частиц с уменьшением удельной поверхности. В процессе работы катализатора Fe_2O_3 частично восстанавливается до FeO , часть Fe_2O_3 замещается Cr_2O_3 с образованием $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, аналогичного природному хромиту. При введении в состав катализатора MgO часть Fe_2O_3 замещается MgO с образованием соединений $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, MgCr_2O_4 , MgFe_2O_4 . Учитывая то, что все виды шпинелей кристаллизуются с образованием кубической сингонии и близость ионных радиусов Fe^{3+} ($0,67 \text{ \AA}$), Cr^{3+} ($0,55 \text{ \AA}$), Mg^{2+} ($0,65 \text{ \AA}$), можно сделать вывод, что при температуре $450\text{--}800^\circ\text{C}$ в условиях прокаливания создаются условия для синтеза хромитов и соединений магния с оксидом железа и хрома.

Полученные электронно-микроскопические снимки Fe-Cr-Co-Mg-O катализатора позволяют сделать следующие выводы относительно изменения структуры в процессе его работы в условиях селективного восстановления N_2O аммиаком. Свежий катализатор состоит как из частиц овальной формы с размером частиц $(1 \div 5) \cdot 10^3 \text{ \AA}$, так и из комплектов частиц игольчатого типа. В процессе работы катализатора происходит изменение его структуры. Наблюдающиеся в свежем катализаторе комплекты частиц игольчатой структуры исчезают, частицы овальной формы сохраняются. В процессе работы катализатор становится однородным.

Удельная поверхность и общий объем пор, общая дисперсность образцов уменьшается в результате фазовых превращений в каталитической сис-

теме в процессе работы в условиях реакции. В таблице представлены некоторые характеристики исследуемого катализатора, работавшего в укрупненной лабораторной установке.

Таблица

Характеристики Fe-Cr-Co-Mg-O катализатора
до и после работы в реакторе селективной очистки

Показатель	$S_{уд}$, м ² /г	Удельный вес, г/г		Объем пор, V_p , мм ³ /г	$d_{каж}/d_{ист}$	Распределение объема пор, мм ³ /г, по радиусам, нм,			
		$d_{ист}$	$d_{каж}$			< 15	15 ÷ 50	50 ÷ 100	> 100
до	38,8	4,96	2,95	385,0	59,4	9,9	158,9	131,0	86,2
после	32,8	5,55	3,15	312,0	56,7	–	151,5	128,5	32,5

Удельную поверхность определяли по методу БЭТ (BET – Brunauer, Emmett, Teller). Данные электронной микроскопии, ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что в результате работы катализатора происходит изменение его фазового состава за счет рекристаллизации частиц. В результате этого процесса происходит уменьшение поверхности работавшего катализатора по сравнению со свежим катализатором.

Истинный удельный вес определяли пикнометрическим методом, в качестве пикнометрической жидкости использовался бензол. Кажущийся удельный вес определяли методом вдавливания ртути в поры катализатора под атмосферным давлением. Общую пористость определяли по истинному и кажущемуся весу. Распределение объема пор по эффективным радиусам определяли в области микропор по низкотемпературной адсорбции с помощью уравнения Кельвина, а макропоры измерены ртутным поромером.

Данные, приведенные в таблице и на рис. 2 (б), позволяют сделать вывод, что общий объем катализатора в процессе его работы уменьшается – от 385,0 до 312,0 мм³/г. Такое уменьшение удельной поверхности связано как с полным уничтожением пор размером до 250 Å, так и перераспределением наиболее вероятных размеров в сторону более крупных пор (> 1000 Å).

Максимальное количество пор свежего катализатора имеет радиус ~ 500 Å, в процессе работы эта величина возрастает до 1000 Å. Удельная поверхность и общий объем пор работавшего катализатора Fe-Cr-Co-Mg-O меньше свежеприготовленного в связи с изменением фазового состава катализатора. ИК-спектры поглощения были получены на инфракрасном спек-

трофотометре ИК-20 в интервале частот 400 – 800 см^{-1} . Образцы для исследования растирались в агатовой ступке и наносились на пластину из KBr.

Полученные ИК-спектры поглощения представлены на рис. 3, б.

Свежий катализатор имеет полосы 450, 525 и 640 см^{-1} . Если исходить из модели линейной цепочки [6], то спектры ИК-полос можно отнести к колебанию катионов в тетраэдрической подрешетке.

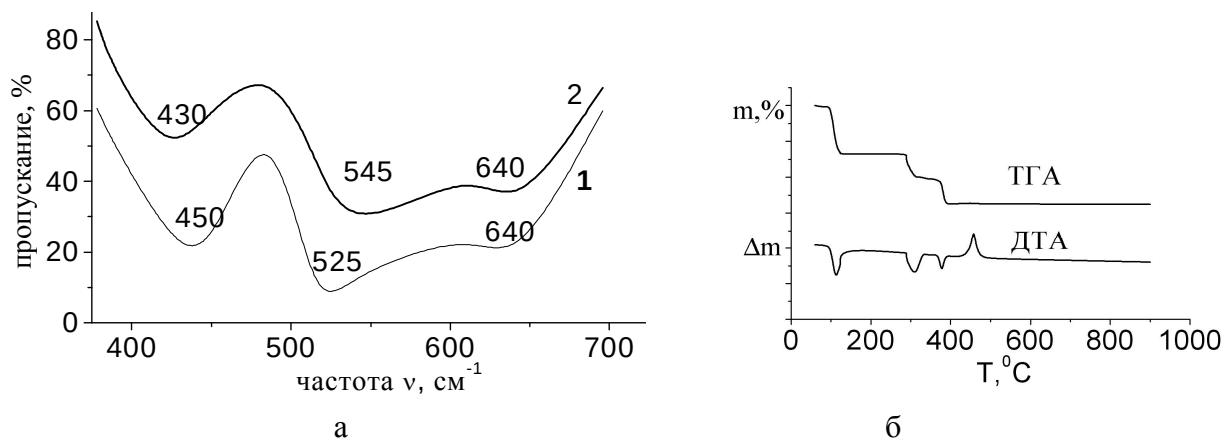


Рис. 3. Катализатор Fe-Cr-Co-Mg-O:

- а) ИК-спектры поглощения образцов: 1 – до работы; 2 – после работы;
б) кривые ДТА и ТГА.

Полоса поглощения смещается и соответствует колебаниям решетки, в которой атом кислорода окружен одним тетра- и тремя октаэдрами. После работы катализатора полосы поглощения смещаются – 450 см^{-1} до 430 см^{-1} , 525 см^{-1} до 545 см^{-1} , а положение полосы в области 640 см^{-1} практически не изменяется. Такое смещение максимумов полос поглощения катализатора свидетельствует о качественном изменении состава катализатора в процессе его работы при 150 – 450 $^{\circ}\text{C}$.

Проведенный комплексный термический анализ (ТА), т.е. измерение физических или химических свойств материалов в зависимости от температуры, позволил определить активность катализатора до и после работы, наличие или отсутствие фазовых превращений, скорость и равномерность процессов, изменение кристаллической модификации.

Для исследования образцов катализаторов нами применялись термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный термический анализ (ДТА).

Результаты термического анализа катализатора Fe-Cr-Co-Mg-O приведены на рис. 3 б.

Для комплексного термического анализа применялся дериватограф сис-

темы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей, позволивший вместе с термическими кривыми регистрировать как кривую потери веса, так и кривую потери веса в зависимости от времени. Применение комбинации методов ДТА и ТГА более эффективно, поскольку позволило на кривых ДТА выделить тепловые эффекты, которые отвечают процессам, проходящим с изменением массы, и эффекты, соответствующие процессам, идущим без изменения массы. Скорость нагревания составляла 5 град/мин, так как при меньших скоростях чувствительность метода ухудшается. Размеры образцов для исследования – несколько мг, для предотвращения температурного градиента в образце, что могло привести к уменьшению чувствительности и точности эксперимента.

Потеря массы образца, по данным ТГА (и соответствующий эндотермический эффект на кривой ДТА), происходит в интервале 100 – 500 °С.

Катализатор при нагревании до 200 °С теряет 5 % физически связанной воды с минимумом эндотермического эффекта при 120 °С, далее следует два эндотермических (~ 300 °С и ~ 375 °С) и один экзотермический эффект (~ 460 °С). Эндотермический эффект с минимумом ~300 °С вызван разложением α -формы катализатора, которая могла образовываться как в процессе приготовления катализатора, так и обезвоживания во время нагревания. При температуре выше 300 °С появляются два эффекта (эндотермический при ~375 °С и экзотермический при ~ 460 °С), которые связаны с изменением фазового состава катализатора.

Таким образом, определены физико-химические свойства разработанного катализатора, связь между составом, структурой, морфологией поверхности и их функциональными характеристиками.

Установлено, что удельная поверхность и общий объем работавшего катализатора Fe-Cr-Co-Mg-O меньше свежеприготовленного в связи с изменением фазового состава катализатора.

Полученные экспериментальные данные позволили разработать технологию оксидного катализатора сотовой структуры для восстановления оксидов азота ($N_2O + NO$) аммиаком.

Список литературы: 1. *Pérez-Ramírez J.* Formation and control of N_2O in nitric acid production: Where do we stand today? / [J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J.A. Moulijn] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – V. 44, № 2. – P. 117 – 151. 2. *Lick I.D.* The catalytic activity of Co/ZrO₂ for NO reduction with propane in O₂ presence / [I.D. Lick, A. Carrascull, M. Ponzi, E.N. Ponzi] // *Catalysis Letters*. – 2003. – V. 89, № 3 – 4. – P. 179 – 184. 3. *Kondratenko E.V.* Mechanism and kinetics of direct N_2O decomposition over Fe – MF1 zeolites with different iron speciation from temporal

analysis of products / E.V. Kondratenko, J. Perez-Ramirez // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110, № 45. – P. 22586 – 22595. 4. Близнюк О.Н. Эмиссия N_2O в атмосферу и уменьшение выбросов оксида азота (I) в азотнокислотных установках / О.Н. Близнюк, А.С. Савенков, Л.Н. Ратушина // Энерготехнология и ресурсосбережение. – 2008. – № 5. – С. 65 – 68. 5. Близнюк О.М. Зниження виходу нітроген (I) оксиду при високотемпературному окисненні аміаку / [О.М. Близнюк, А.С. Савенков, В.О. Яковичин та інші.] // Вісник НТУ "ХПІ". – 2010. – Вип. 13. – С. 8 – 12. 6. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик. – М.: Металлургия, 1970. – 368 с.

Поступила в редколлегию 15.03.11

УДК 543.426, 544.542

А.Н. ОГУРЦОВ, докт. физ.-мат. наук, проф., НТУ "ХПИ",
О.Н. БЛИЗНЮК, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",
Н.Ю. МАСАЛИТИНА, аспирант, НТУ "ХПИ"

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ В РАДИАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ОБЛУЧЕНИЕМ

Стаття присвячена розробці методу визначення кінетичних параметрів радіаційних дефектів за допомогою термоактиваційних методик. Проведений аналіз кривих виходу термостимульованих процесів в твердому аргоні та одержані значення характеристичних кінетичних параметрів електронних пасток, що добре узгоджуються з параметрами пасток аналогічних зразків.

Статья посвящена разработке метода определения кинетических параметров радиационных дефектов с помощью термоактивационных методик. Проведенный анализ кривых выхода термостимулированных процессов в твердом аргоне и полученные значения характеристических кинетических параметров электронных ловушек, которые хорошо согласуются с параметрами ловушек аналогичных образцов.

The method of determination of kinetic parameters of radiation defects using the thermoactivated techniques is considered in this article. The yield curves analysis of thermostimulated processes in solid argon has been made and characteristic kinetic parameters of electron traps was obtained, which is in agreement with such parameters of similar samples.

Введение. Среди многочисленных технологий обработки материалов одной из наиболее гибких и адаптируемых является радиационная технология модификации кристаллической структуры облучением образцов пучками частиц с низкими энергиями [1]. Актуальность интеграции в современное производство этой технологии нуждается в разработке дистанционных неразрушающих непрерывных аналитических методов контроля соответствующих технологических процессов [2]. В то же время проблема аналитического контроля модификации состава и микроскопической структуры веществ, непосредственно связанная с сертификацией разнообразных дефектов, образующихся в кристаллической решетке вследствие облучения является одной из центральных проблем аналитической химии [3]. Особенно следует отметить класс ван-дер-ваальсовых кристаллов, среди которых модельными являются атомарные кристаллы инертных элементов, технологическое использование которых теперь только начинается, но спектроскопические характеристики радиационно-индуцируемых процессов в которых уже достаточно обстоятельно исследованы [4]. В предыдущих публикациях были описаны детальная схема установки для выращивания и исследования криокристаллов [5], и кинетическая модель накопления дефектов в результате автолокализации экситонов [6].

В статье предлагается аналитический метод определения термоактивационных параметров радиационных дефектов и приводится применение этого метода для модельной системы – ван-дер-ваальсовых атомарных криокристаллов инертных элементов.

Математическая модель. В ходе облучения кристалла каким-либо видом ионизирующего излучения с энергиями, большими ширины запрещённой зоны $h\nu_0 > E_g = E_C - E_V$ (рис. 1), происходит образование электрон-дырочных пар (процесс 1) в зоне проводимости (E_C – энергетическое положение "дна" зоны проводимости) и валентной зоне (E_V – энергетическое положение "потолка" валентной зоны), соответственно. Образовавшиеся электроны и дырки мигрируют по кристаллу и захватываются ловушками (локализуются) (процессы 2 и 3), что приводит к появлению в решётке стабильных заряженных центров, которые существуют в кристалле и после прекращения облучения.

В криокристаллах инертных элементов подвижность дырок на пять порядков ниже подвижности электронов [4], и поэтому основными подвижными носителями заряда являются электроны.

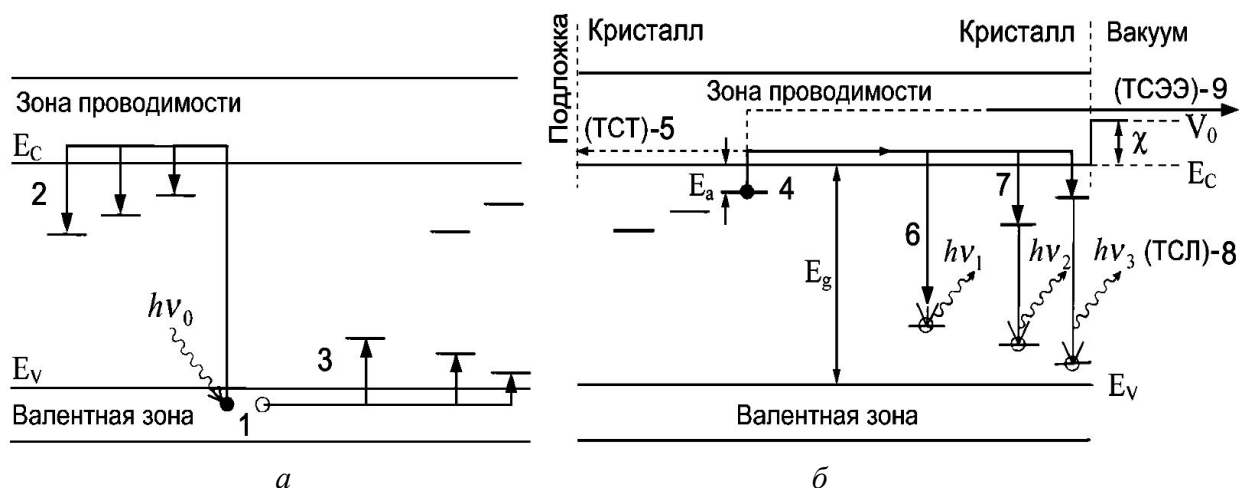


Рис. 1. Схема термостимулированных процессов в диэлектриках:

a – облучение, *б* – нагрев.

Нагрев образца приводит к высвобождению электронов из ловушек (процесс 4) в зону проводимости. Температура, при которой происходит выход электронов из ловушек, зависит от энергии активации (глубины) ловушки E_a .

В дальнейшем возможны три сценария.

Во-первых, электрон может рекомбинировать с локализованными дырками, образуя возбужденные состояния локальных центров (процесс 6), или возбуждать другие локальные центры (процесс 7), излучательный распад которых $h\nu_1$, $h\nu_2$, $h\nu_3$ формирует термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) или просто термолюминесценцию (процесс 8 на рис. 1).

Во-вторых, если энергия электронов в зоне проводимости превышает работу выхода χ ($V_0 = E_g + \chi$ – энергетическое положение вакуумного уровня электрона), электроны могут покинуть кристалл через его поверхность, создавая термостимулированную экзоелектронную эмиссию (ТЭСЭ) (процесс 9 на рис. 1).

И, наконец, если приложить разность потенциалов между образцом и металлической подложкой, электроны, перемещаясь по кристаллу, могут достигнуть подложки, что может быть зарегистрировано как термостимулированный ток (ТСТ) (процесс 5).

Эта упрощенная схема может быть значительно усложнена, если в ходе движения электрона по кристаллу происходит его перезахват на ловушках разного типа.

Для описания термостимулированных процессов воспользуемся феноме-

нологической моделью [7], при этом рассмотрим простейший случай, в котором отсутствуют процессы 5 и 9, а процессы 6 и 7 происходит безбарьерно.

В этом случае поведение электрона описывается следующей системой кинетических уравнений

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt} &= -n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) + n_c \cdot (N - n) \cdot A_{recap}, \\ \frac{dn_c}{dt} &= n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) - n_c \cdot (N - n) \cdot A_{recomb}, \\ I_{TL} &= -\frac{dn_h}{dt} = n_c \cdot n_h \cdot A_{recomb},\end{aligned}\tag{1}$$

где n – концентрация электронов (м^{-3}), захваченных на ловушках данного типа; n_c – концентрация электронов в зоне проводимости (м^{-3}); n_h – концентрация дырок, локализованных на люминесцирующих центрах (м^{-3}); N – концентрация электронных ловушек (м^{-3}); s – частотный фактор; A_{recap} и A_{recomb} – скорости перезахвата электрона ловушками других типов и рекомбинации электронов и дырок на излучающем центре, соответственно, ($\text{м}^3/\text{с}$); I_{TL} – величина, пропорциональная количеству квантов света, излученных в процессе 8 на рис. 1 ($\text{м}^{-3}/\text{с}$).

Обычно полагают, что термолюминесценция происходит в квазистационарных условиях $\left|\frac{dn_c}{dt}\right| \ll \left|\frac{dn}{dt}\right|, \left|\frac{dn_h}{dt}\right|$ и $n_c \ll n, n_h$, откуда следует $\frac{dn}{dt} \approx \frac{dn_h}{dt}$. Условие нейтральности образца: $n_c + n = n_h$ в условиях $n_c \ll n, n_h$ сводится к равенству $n = n_h$. С учетом этих условий соотношения (1) приводятся к виду

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = \frac{n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{1 + \frac{(N - n) \cdot A_{recap}}{n \cdot A_{recomb}}}.\tag{2}$$

Если $A_{recap} = A_{recomb}$ – вероятности перезахвата и рекомбинации одинаковы, то мы получаем кинетический процесс второго порядка (модель Garlick-Gibson [8])

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2}{N} \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (3)$$

Если же не принимать во внимание перезхват электронов ($A_{recap} = 0$), то мы получим кинетику первого порядка (модель Randall-Wilkins [9])

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (4)$$

В общем случае показатель степени при n , который определяет порядок кинетического уравнения, лежит в диапазоне $1 < i < 2$ [10]

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = n^i \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (5)$$

Интенсивные экспериментальные и теоретические исследования термостимулированных процессов в различных системах показали универсальность описания процесса термовысвечивания кинетикой первого порядка [11] в случае, когда $n \ll N$. При этом, если используется линейный по времени t способ нагрева образца с постоянной скоростью нагрева β (К/с), то уравнение (4) имеет решение

$$I(T) = n_0 \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \cdot \exp\left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right], \quad (5)$$

где T_0 и n_0 – начальная температура и концентрация захваченных электронов. В случае нелинейной зависимости температуры образца от времени моделирование термоактивационных процессов проводят методом численного интегрирования задачи Коши одношаговым методом Рунге-Кутты четвертого порядка [7]

$$n(t + \tau) = n(t) + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4), \quad (6)$$

где $k_1 = \tau \cdot f([t], [n(t)])$, $k_i = \tau \cdot f\left(\left[t + \frac{\tau}{2}\right], \left[n(t) + \frac{k_{i-1}}{2}\right]\right)$, для $i = 2, 3$,

$$k_4 = \tau \cdot f\left(\left[t + \frac{\tau}{2}\right], [n(t) + k_3]\right), \quad f([t], [n(t)]) = n(t) \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT(t)}\right), \quad \tau = 10^{-4} \text{ с.}$$

Применение метода. На рис. 2 приведены температурные зависимости термостимулированных процессов в криокристаллах аргона, предварительно облученных пучками низкоэнергетичных фотонов и электронов [4]: выход термостимулированной эмиссии электронов (ТСЭЭ, процесс 9 на рис. 1) (рис. 2(а)); термолюминесценция автолокализованных дырок (рис. 2(б)); общий выход термолюминесценции (ТСЛ, процесс 8 на рис. 1) (рис. 2 (в)); термолюминесценция полос Камерона примеси СО в аргоне [12] (рис. 2 (г)).

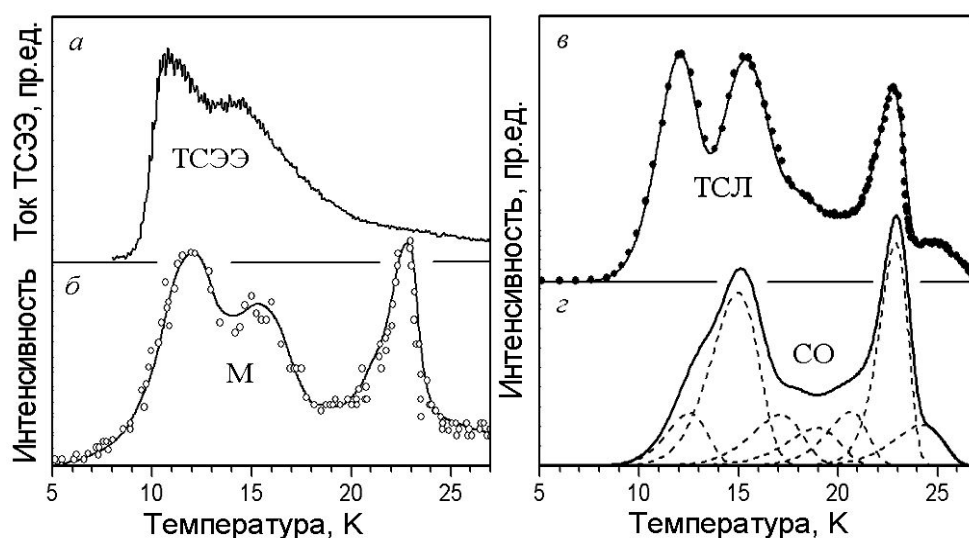


Рис. 2. Выход термостимулированных процессов в криокристаллах аргона:

а – общий выход термостимулированной эмиссии электронов (ТСЭЭ),

б – термолюминесценция автолокализованных дырок (М),

в – общий выход термолюминесценции (ТСЛ),

г – термолюминесценция полос Камерона в аргоне с примесью СО.

Выход термостимулированных процессов регистрировался после окончания цикла возбуждения образца, в ходе которого заполнялись электронные ловушки, с помощью контролируемого нагрева образца и термоактивации ловушек.

Видно, что хотя эти кривые отличаются друг от друга, но их форма определяется кинетикой термостимулированного высвобождения электронов из ловушек.

И хотя природа отдельных пиков всё ещё является предметом фундаментальных исследований, но их набор является характеристическим для

всех криокристаллов аргона, а относительный вклад каждого из пиков в суммарную кривую определяется как относительным содержанием ловушек данного типа в исследуемом образце, так и особенностями протекания термостимулированных процессов (рис. 1(б)).

Для случая рис. 2 (г) численное моделирование термолюминесценции примеси СО в матрице аргона с помощью методики (6) позволило определить кинетические параметры радиационно-индуцированных ловушек в образце, которые представлены в таблице и которые хорошо согласуются с параметрами ловушек аналогичных образцов [13].

Таблица

Кинетические параметры ловушек для системы СО в матрице аргона

Пик	Положение пика T_m , К	Частотный фактор s , s^{-1}	Энергия активации E_a , эВ
1	11,92	$7 \cdot 10^3$	0,012
2	15,41	$5 \cdot 10^3$	0,014
3	17,17	$4 \cdot 10^3$	0,016
4	18,97	$4 \cdot 10^3$	0,019
5	21,10	$1 \cdot 10^6$	0,030
6	22,71	$1 \cdot 10^{12}$	0,061
7	24,87	$1 \cdot 10^6$	0,037

Выводы.

В отличие от традиционных технологий химической или механической обработки, в которых зачастую используются как высокая температура и давление для синтеза или модификации материалов, так и катализаторы для ускорения реакций, облучение является уникальным технологическим фактором, который может инициировать химическое преобразование при любой температуре и давлении, в любой фазе, и без использования катализаторов.

Использование термоактивационных методик является одним из необходимых компонентов при разработке дистанционного непрерывного аналитического метода контроля состояния образцов в радиационной технологии модификации структуры кристаллов облучением.

Моделирование термоактивационных процессов кинетикой первого порядка позволило для случая криокристаллов аргона адекватно описать экспериментальные данные, провести анализ кривых выхода термостимулированных процессов и получить значения параметров электронных ловушек, которые хорошо согласуются с параметрами ловушек аналогичных образцов.

Список литературы: 1. Itoh N. Materials Modification by Electronic Excitation / N. Itoh, A.M. Stoneham. – Cambridge: University Press, 2001. – 520 p. 2. Перес-Бендито Д. Кинетические методы в аналитической химии / Д. Перес-Бендито, М. Сильва. – М.: Мир, 1991. – 395 с. 3. Danzer K. Analytical Chemistry: Theoretical and Metrological Fundamentals / K. Danzer. – Berlin: Springer, 2007. – 315 p. 4. Огурцов А.Н. Модификация кристаллов электронными возбуждениями: монография / А.Н. Огурцов. – Х.: НТУ "ХПИ", 2009. – 368 с. 5. Огурцов А.Н. Экспериментальные аналитические методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в кристаллах / А.Н. Огурцов // Вестник НТУ "ХПИ". – 2006. – № 11. – С. 39 – 48. 6. Огурцов О.М. Радіаційна технологія модифікації структури кристалів опроміненням. Моделювання кінетики накопичення дефектів / О.М. Огурцов, Н.Ю. Масалітіна // Хім. пром. України. – 2009. – № 4. – С. 10 – 13. 7. McKeever S.W.S. Thermoluminescence of solids / S.W.S. McKeever. – Cambridge: University Press, 1985. – 365 p. 8. Garlick G.F.J. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors / G.F.J. Garlick, A.F. Gibson // Proc. Phys. Soc. London, Sect. A. – 1948. – V. 60. – P. 574 – 590. 9. Randall J.T. Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions / J.T. Randall, M.H.F. Wilkins // Proc. Roy. Soc. London, Sect. A. – 1945. – V. 184. – P. 366 – 389. 10. Kirsh Y. Kinetic analysis of thermoluminescence / Y. Kirsh // Phys. Stat. Sol. (a). – 1992. – V. 129, № 1. – P. 15 – 48. 11. Sunta C.M. A critical look at the kinetic models of thermoluminescence: I. First-order kinetics / [C.M. Sunta, W.E.F. Ayta, J.F.D. Chubaci, S. Watanabe] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2001. – V. 34, № 17. – P. 2690 – 2698. 12. Becker J. Thermoluminescence from CO-doped solid Ar / [J. Becker, O.N. Grigorashchenko, A.N. Ogurtsov u др.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1998. – V. 31, № 6. – P. 749 – 753. 13. Огурцов А.Н. Термолюминесценция твердого аргона: Кинетический анализ кривой термовысвечивания / [А.Н. Огурцов, Е.В. Савченко, О.Н. Григоращенко и др.] // ФНТ. – 1996. – Т. 22, № 10. – С. 1205 – 1209.

Поступила в редколлегию 15.03.11

УДК 504.661.185

М.О. ПОДУСТОВ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХП»,
В.І. ТОШИНСЬКИЙ, докт. техн. наук, зав. каф., НТУ «ХП»,
Ю.А. БАБІЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., УкрДАЗТ, Харьков

РОЛЬ ЕКОЛОГІЧНОГО АУДИТУ В ПІДВИЩЕННІ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРОМИСЛОВИХ ВИРОБНИЦТВ

Проведено розрахунок показників екологічної безпеки у виробництві ПАР. Розрахунки показали, що вміст діоксида сірки в приземному шарі атмосферного повітря перебільшує ГДК у 2,5 рази, газоподібних викидів органічної сировини в 3,65 рази. Проведений аналіз підтверджує важливу роль екологічного аудиту в підвищенні рівня екологічної безпеки промислових виробництв.

Проведен расчет показателей экологической безопасности в производстве ПАВ. Расчеты показали, что содержание диоксида серы в приземном слое атмосферного воздуха преувеличивает ПДК в 2,5 раза, газообразных выбросов органического сырья в 3,65 раза. Проведенный анализ подтверждает важную роль экологического аудита в повышении уровня экологической безопасности промышленных производств.

The calculation of indicators of environmental safety in the production of surfactants. Calculations showed that the sulfur dioxide content in the surface layer of air exceeds the MCL for 2,5 times, gaseous emissions of organic materials in 3.65 times. The analysis confirms the important role of environmental audit in enhancing the ecological safety of industrial plants.

Вступ. Екологічні проблеми займають ведуче місце в житті сучасного суспільства. Економічний зріст та екологічна безпека тісно пов'язані між собою і тільки їх оптимальне поєднання здатно забезпечити розумний баланс між діяльністю людини і природою.

Проблема вдосконалення відносин по природокористуванню обумовлена екологічними труднощами економічного зростання.

Суть в тому, що

- по-перше, ростуть витрати сукупної праці на отримання елементів природного середовища, використовуваних у виробництві;
- по-друге, відбуваються великі втрати суспільної праці в результаті нерационального використання сировини, матеріалів, палива, складових елементів природного середовища;
- по-третє, виникає необхідність виділення значної кількості сукупної праці для ліквідації негативних наслідків дії виробництва на природне середовище;
- по-четверте, зростає дефіцит сировини і матеріалів.

Все це ставить на порядок денний питання про необхідність вдосконалення економічного механізму захисту навколишнього середовища [1].

Постановка проблеми. Економічний механізм екологічного регулювання – складна багаторівнева система відносин суб'єктів господарювання між собою і з вищими органами.

Важелем цих відносин є екологічний аудит – інструмент, що включає організаційно-економічні чинники захисту навколишнього середовища [2].

Він дозволяє вибрати оптимальний варіант природоохоронних споруд, організувати інформаційно-аналітичний контроль за станом і ступенем експлуатації природоохоронної техніки, дати економічну оцінку намічених технічних і технологічних удосконалень.

Його мета – приведення природоохоронної діяльності у відповідність з вимогами законодавства і нормативних актів, оптимізація використання природних ресурсів, зниження і впорядкування енергоспоживання, зменшення відходів, запобігання аварійних скидань, викидів і техногенних катастроф.

Об'єктивне дослідження комплексного впливу екоаудированого підприємства на стан навколишнього середовища з урахуванням думок всіх зацікавлених сторін допоможе уникнути подальшого посилювання еколого-економічної кризи і визначитися в методах обліку екологічного чинника при розробці стратегії і тактики господарської діяльності.

Це дозволить підвищити рівень екологічної безпеки підприємства, а, отже, його інвестиційну привабливість.

Крім основного, екологічний аудит вирішує ряд функціональних завдань, таких як коректування; оперативний контроль і стратегія розвитку [3].

Завдання коректування визначають необхідність видачі рекомендацій, направлених на усунення виявлених в процесі екологічного аудиту недоліків в роботі підприємства.

Оперативний контроль передбачає здійснення постійного внутрішнього аудиту безпосередньо в процесі виробничої діяльності об'єкту для того, щоб уникнути "екологічної помилки" і витрат, а також для розробки і вибору екологічно обгрунтованих рішень.

На цій основі аудитором виробляються рекомендації по оптимальному рішенню або варіанти альтернативних рішень.

Стратегічні завдання екологічного аудиту лежать в сфері обгрунтування екологізованої стратегії розвитку підприємства в співвідношенні з планами розвитку на основі даних, отриманих у процесі аудиту.

Основний матеріал. Розглянемо рішення задач підвищення рівня екологічної безпеки з використанням критеріїв екологічного аудиту на прикладі виробництва поверхнево-активних речовин.

Основні фактори, які формують техногенну небезпеку даного підприємства можна підрозділити на наступні групи: хімічні і фактори трансформації ландшафтів.

Для цих груп можуть бути установлені параметри, що характеризують стан навколишнього природного середовища.

Автори [4] пропонують використовувати безвимірні нормовані величини A_{ij} , які характеризують параметри обраних факторів:

$$A_{ij} = \frac{a_{ij}}{a_{0ij}} \quad (1)$$

де a_{ij} – фактичне значення i -го параметра, який характеризує j -ю групу факторів; a_{0ij} – гранично-допустиме значення параметра.

З урахуванням класифікації груп факторів можна прийняти: $j = 1$ для хімічних факторів, $j = 2$ для факторів трансформації ландшафту.

В цьому разі рівняння 1 для груп факторів, які розглядаються буде мати вигляд:

– хімічні:

$$A_{B1} = \frac{C_B}{ПДК_B} \quad (2)$$

– фактори трансформації ландшафтів:

$$A_{P2} = \frac{S_P}{S_{OP}} \quad (3)$$

де C_B , $ПДК_B$ – відповідно реальна і гранично-допустима концентрація B -го інгредієнту в компонентах біосфери; S_P , S_{OP} – відповідно фактична і встановлена площа в урбосистемі для P -го фактора трансформації ландшафту.

Для хімічних факторів екологічна небезпека урбосистеми реалізується при $A_{ij} \leq 1$.

Варто відмітити, що ця умова не є достатньою, тому що можливий вплив ефекту підсумовування шкідливих дій.

Що стосується факторів трансформації ландшафту, то оптимальна ситуація реалізується при $A_{ij} \rightarrow 0$.

Для оцінки рівня екологічної небезпеки можна використовувати комплексний показник:

$$Y_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \beta_{ij} A_{ij} Y_{ij} \quad (4)$$

де β_{ij} – коефіцієнт, який враховує підсумковий вплив різних факторів:
 Y_{ij} – питомий збиток, який причиняється навколишньому середовищу.

Управління екологічною небезпекою в цьому випадку складається в мінімізації значень показників Y та приближенню їх до стандартизованим значенням.

Для виробництва ПАР хімічні фактори – це шкідливі газообразні викиди органічної сировини ($i = 1$), викиди діоксиду сірки ($i = 2$) в атмосферу, а також скид стічних вод, які містять фосфати ($i = 3$).

До фактору трансформації ландшафту відносяться розміщення рідких лужних відходів на відведеній земельній ділянці ($i = 4$).

Для визначення значень показників екологічної небезпеки було проведено обстеження підприємства і на їх результатах виконані відповідні розрахунки.

Розрахунок максимальної приземної концентрації шкідливих речовин від одиночного джерела на відстані l_m від джерела був проведений за формулою:

$$C_M = \frac{A_1 \cdot G_0 \cdot F_0 \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot d}{h^{3/4} \cdot V_T} \quad (5)$$

де A_1 – коефіцієнт, яких враховує розсіювання шкідливих речовин в повітрі приземної території, для України $A_1 = 160$; G_0 – масова витрата речовин, які викидаються в повітря, г/с; F_0 – коефіцієнт, враховуючий швидкість осідання шкідливих речовин в атмосферне повітря, $F_0 = 1$; n_1 – безрозмірний коефіцієнт, який враховує умови виходу газоповітряного потоку з гирла труби; n_2 – безрозмірний коефіцієнт, який враховує вплив рел'єфу місцевості; в випадку рівній або слабо перетинній місцевості з перепадом висот, які не перевищують 50 м на 1 км, $n_2 = 2$; d – діаметр труби, м; h – висота труби, м; V_T – витрата газоповітряного потоку, м³/с; при $V_M > 2$ $n_1 = 1$; при $0,5 \leq V_M \leq 2$ $n_1 = 0,532V_M^2 - 2,13V_M + 3,13$; при $V_M \leq 0,5$ $n_1 = 4,4V_M$:

$$V_M = 1,3 \cdot V_T \cdot \frac{d}{h} \quad (6)$$

Розрахунки показали, що для виробництва ПАР вміст діоксиду сірки в приземному шарі атмосферного повітря перебільшує ПДК в 2,5 рази, вміст шкідливих газоподібних викидів органічної сировини в приземному шарі атмосферного повітря збільшує орієнтовно небезпечний рівень забруднюючих речовин (ОНРР) в 3,65 рази.

Таким чином проведені розрахунки для хімічних факторів у виробництві ПАР показали, що $A_{11} = 3,65$, $A_{21} = 2,5$.

За даними Харківкомуночиствод в стічних водах міста перел подачею їх на очисні споруди міститься в середньому (30 – 40) мг/л фосфатів.

В цьому разі $A_{31} = 1,75$. Для факторів трансформації ландшафту $A_{41} = 1$.

Таким чином була виявлена необхідність зниження значень показників екологічної безпеки шляхом виключення рідких лужних викидів, мінімізації шкідливих газообразних викидів та зниження вмісту фосфатів в готовому товарному продукті.

Висновки.

Наведено результати розрахунку показників екологічної безпеки виробництва ПАР.

Проведений аналіз підтверджує важливу роль екологічного аудиту в підвищенні рівня екологічної безпеки промислових підприємств.

Список літератури: 1. Мазур И.И. Курс инженерной экологии / И.И. Мазур, О.И. Молдаванов; под ред. И.И. Мазура. – М.: Высш. шк., 1999. – 447 с. 2. Шевчук В.Я. Екологічний аудит / В.Я. Шевчук, Ю.М. Саталкін, В.М. Навроцький. – К.: Высш. шк., 2000. – 344 с. 3. Шевчук В.Я. Модернізація виробництва: системно-екологічний підхід / [В.Я. Шевчук, Ю.М. Саталкін, В.М. Навроцький та інші.]. – К.: СИМВОЛ-Т, 1997. – 245 с. 4. Шмандий В.М. Современные методы контроля загрязнения атмосферного воздуха при управлении техногенной безопасностью на региональном уровне: монография / В.М. Шмандий, О.М. Касимов, А.Н. Кучук. – Харьков: ХГПУ, 2001. – Том 3. – 136 с.

Надійшла до редколегії 22.03.11

В.В. ПАНАСЕНКО, аспирант, НТУ «ХПИ», Харьков, Украина,
Г.И. ГРИНЬ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ», Харьков, Украина,
В.А. ПАНАСЕНКО, докт. техн. наук, НИОХИМ, Харьков, Украина,
С.А. МАЗУНИН, докт. хим. наук, зав. кафедрой, ПГУ, Пермь, Россия,

**РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ В ОБЛАСТИ ИЗБЫТКА
N,N-ДИЭТИЛАММОНИЯ ГИДРОКАРБОНАТА ЧЕТВЕРНОЙ
ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O
ПРИ 30 °C**

Експериментально визначено розчинність солей в потрійній системі $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$ – H_2O при 30 °C. Встановлено, що ізотерма має простий евтонічний тип з незначним ефектом всолювання $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ та незначним явищем висолювання $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$. Визначено склад подвійного евтонічного розчину, мас. %: 46,96 – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$, 23,53 – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$, 8,43 – $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$, 21,08 – H_2O . Показано, що система знаходиться в нестійкому стані через утворення в ній ді-N,N-діетиламмонію карбонату.

Экспериментально определена растворимость солей в тройной системе $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$ – H_2O при 30 °C. Установлено, что изотерма имеет простой эвтонический тип с незначительным эффектом всаливания $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ и незначительным явлением высаливания $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$. Определен состав двойного эвтонического раствора, масс. %: 46,96 – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$, 23,53 – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$, 8,43 – $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$, 21,08 – H_2O . Показано, что система находится в неустойчивом состоянии из-за образования в ней ди-N,N-диетиламмоний карбоната.

Solubility of salts in ternary system $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$ – H_2O at 30 °C is determined experimentally. It is established that the isotherm has a simple eutectic type with negligible effect of $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ solubility increase and marginal phenomena of $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$ solubility decrease. The composition of the double eutectic solution is determined in wt. %: 46.96 – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$, 23.53 – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$, 8.43 – $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$, 21.08 – H_2O . It is shown that the system is in an unstable state because of di-N,N-diethylammonium carbonate formation in it.

Введение. Методам получения гидрокарбоната калия и карбоната калия (потааша) внимание уделяется исследователями на протяжении многих лет [1 – 10]. Поташ – незаменимое сырье для производства оптических и специальных стекол, моющих средств, керамики, фармацевтических препаратов. Он используется для очистки технических газов от диоксида углерода и H_2S [11, 12], является бесхлорным калийным удобрением, эффективность которого особенно высока для кислых почв.

Технология получения K_2CO_3 методом электролиза растворов хлорида калия с последующей переработкой гидроксида калия в карбонат калия характеризуется сложностью процесса из-за многостадийности, большим потреблением энергии [5, 7, 13 – 17], дорогостоящим сырьем и соответственно высокой стоимостью получаемого поташа. Так по данным Г.И. Микулина [13, 14] и С.В. Беньковского [16] удельный расход электроэнергии на 1 т КОН составляет более 2300 кВт/час (без учета затрат энергии теплоты в виде пара) и более 190 кВт/час на 1 т K_2CO_3 . При электролизе хлорида калия в КОН переходит только половина калия. Остальной калий остается в виде неразложившегося KCl, загрязняя получаемый при карбонизации щелоков поташ хлоридами. Метод электролиза наносит значительный вред окружающей среде в результате газовых выбросов хлора и его соединений, ртути, а также сточных вод содержащих токсичные соединения.

Обладая более высокой растворимостью, чем сода поташ не может быть получен методом аналогичным аммиачному способу Сольве [16 – 18]. Замена аммиака диэтиламино (ДЭА), N,N-диэтиламмония хлорид которого обладает большей растворимостью и высаливающей способностью чем хлорид аммония, позволяет получать кристаллический $KHCO_3$, а в дальнейшем при его кальцинации и K_2CO_3 [9, 3, 10, 19, 20].

Физико-химической и прикладной основой процесса получения поташа из хлорида калия, ДЭА и диоксида углерода является четверная взаимная система K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^-, Cl^- - H_2O$. Т. Васонг [9, 20] и М.П. Зубаревым [10] изучали растворимость солей в этой системе при различных температурах. Однако, результаты этих исследований, особенно для температур 20 и 25 °С существенно рознятся. Это обусловлено тем, что карбонатные соли калия и диэтиламмония подвергаются гидролизу и декарбонизации с образованием в насыщенном растворе при pH более 7 карбонат-ионов.

Данная работа посвящена исследованию растворимости солей в области избытка N,N-диэтиламмония гидрокарбоната четверной взаимной системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^-, Cl^- - H_2O$ при 30°C. Эта область представлена тройной системой $(C_2H_5)_2NH_2Cl - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - H_2O$. Определение растворимости солей в этой системе позволяет установить физико-химические, технологические закономерности процесса образования гидрокарбоната калия сразу в кристаллическом виде из хлорида калия, ДЭА, диоксида углерода и является целью настоящих исследований.

Экспериментальная часть. При изучении водно-солевой системы про-

водили планирование эксперимента с целью уменьшения затрат времени на определение составов эвтонических растворов и линий моновариантного равновесия [21].

Поскольку в процессе насыщения гидрокарбонат калия и N,N-диэтиламмония гидрокарбонат в растворе подвергаются частичному гидролизу и декарбонизации, с целью их уменьшения опыты производили в токе диоксида углерода. Исходную навеску помещали в сосуд, снабженный термостатируемой рубашкой, механической мешалкой и приспособлением для барботирования CO_2 . С целью наиболее быстрого установления равновесия (2 – 3 часа) компоненты исходной реакционной смеси смешивали в такой последовательности. Сначала в воду добавляли наименее растворимый компонент N,N-диэтиламмония гидрокарбонат, термостатировали при перемешивании в сосуде в течение 3 – 5 мин, затем добавляли более растворимую соль (N,N-диэтиламмония хлорид) и исходную смесь термостатировали до полного установления равновесия. Состав равновесной твердой фазы определяли видоизмененным методом остатков [22 – 24]. Состав жидкой фазы устанавливали аналитическим методом [25, 26]. Определение содержания хлорид-ионов проводили аргентометрическим титрованием. Содержание гидрокарбонат- и карбонат-ионов устанавливали прямым потенциометрическим ацидометрическим титрованием [23].

Для работы использовали реактивы: гидрокарбонат калия квалификации ч.д.а. (растворимость в воде 29,25 масс. % при температуре 30 °C); N,N-диэтиламмония хлорид – ч. (перекристаллизованный, растворимость в воде 70,05 масс. % при температуре 30 °C); ДЭА – ч. (перегнанный при температуре кипения 56,3 °C); соляная кислота из фиксаля; нитрат серебра – ч.д.а.; фосфорная кислота – ч.д.а. (81 масс. % плотность 1,67). N,N-диэтиламмония гидрокарбонат получали в реакторе из ДЭА и диоксида углерода. Растворимость его в воде при температуре 30 °C составляет 56,32 масс. % (содержит примесь 13,01 масс. % ди-N,N-диэтиламмония карбоната).

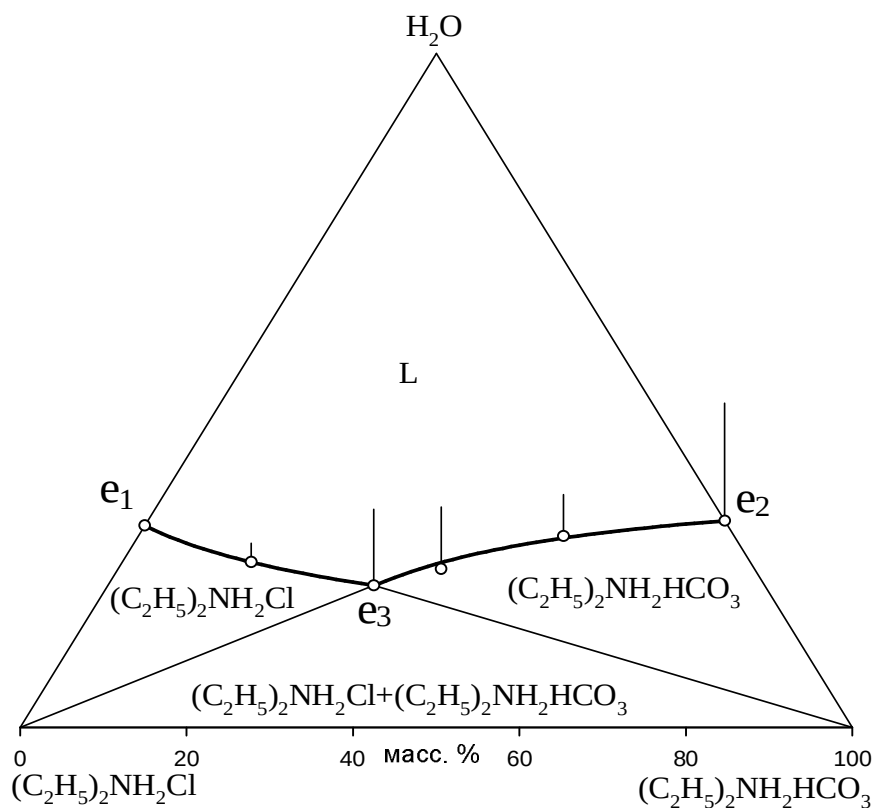
Степень гидролиза и декарбонизации раствора (R_0) определяли в процентах как отношение мольных концентраций карбонат-ионов к сумме содержаний карбонат- и гидрокарбонат-ионов.

Результаты и обсуждения. На основании полученных экспериментальных данных (таблица), построена комбинированная проекция изотермы растворимости тройной системы $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 30 °C (рис. 1).

Таблица

Изотерма растворимости системы $(C_2H_5)_2NH_2Cl - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - H_2O$ при 30 °C

Точка на рис. 1	Состав насыщенного раствора, масс. %				Твердая фаза	R_0 , %	Отношение $[(C_2H_5)_2NH_2^+] / [Cl^-]$, моль/моль
	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$	$(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$	$[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$	H_2O			
e_1	70,05	–	–	29,95	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$		
	59,94	13,44	2,08	24,54	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$	9,13	1,20
e_3	46,96	23,53	8,43	21,08	$(C_2H_5)_2NH_2Cl + (C_2H_5)_2NH_2HCO_3$	18,86	1,50
e_2	37,65	31,99	6,84	23,52	$(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$	12,18	1,78
	20,51	46,49	4,61	28,39	$(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$	6,04	2,95
	–	56,32	13,01	30,67	$(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$		

Рис. 1. Комбинированная проекция изотермы растворимости системы $(C_2H_5)_2NH_2Cl - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - H_2O$ при 30 °C

На диаграмме растворимости, представленной на рис. 1, выявлены следующие поля: $H_2O - e_1 - e_3 - e_2 - H_2O$, отвечающее ненасыщенным растворам (L); $(C_2H_5)_2NH_2Cl - e_1 - e_3 - (C_2H_5)_2NH_2Cl$ и $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - e_2 - e_3$

– $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{HCO}_3$, соответствующие двухфазным равновесиям насыщенных растворов и кристаллов хлорида и N,N-диэтиламмония гидрокарбоната соответственно; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - e_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{HCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$, являющееся полем нонвариантного равновесия эвтонического раствора, состав которого изображен точкой e_3 , кристаллов хлорида и N,N-диэтиламмония гидрокарбоната.

На комбинированной проекции изотермы растворимости системы N,N-диэтиламмония гидрокарбонат является условным компонентом, содержание которого равно сумме содержаний $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{HCO}_3$ и $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CO}_3$ в насыщенном растворе; содержание $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CO}_3$ отображено вертикальными штрихами, направленными вверх от точек проекции.

Изотерма имеет простой эвтонический тип с незначительным эффектом всаливания $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ и незначительным явлением высаливания $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{HCO}_3$. Установлен состав двойного эвтонического раствора, масс. %: 46,96 – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$, 23,53 – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{HCO}_3$, 8,43 – $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CO}_3$, 21,08 – H_2O .

На R_θ влияет показатель смещения равновесия реакции карбонизации вправо – мольное отношение $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+]$ к $[\text{Cl}^-]$. При возрастании этого отношения после точки e_1 (рис. 1) до состава двойного эвтонического раствора точка e_3 R_θ увеличивается от 9,13 до 18,86 % (рис. 2).

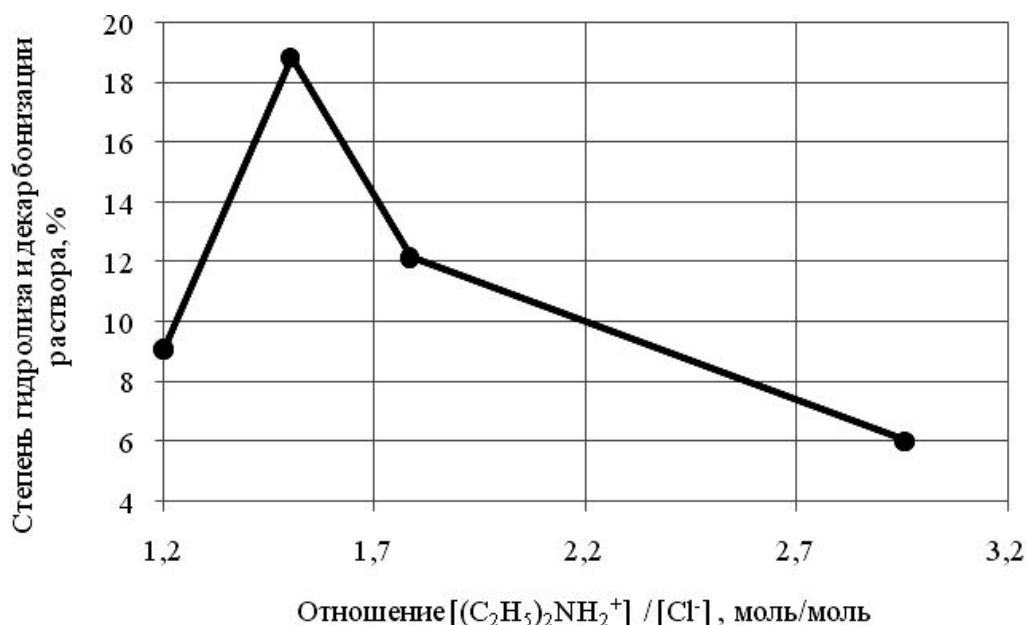


Рис. 2. Влияние мольного отношения $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ в системе $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 30 °С на степень гидролиза и декарбонизации

В дальнейшем по кривой насыщения от точки e_3 до e_2 уменьшается от 18,86 до 6,04 %. Это свидетельствует о нестабильности системы, так как во всех составах по кривой от $e_1 - e_3 - e_2$ присутствует ди-N,N-диэтиламмония карбонат. Даже донасыщение раствора диоксидом углерода не способствует образованию одного N,N-диэтиламмония гидрокарбоната.

Выводы.

Установлено, что изотерма тройной системы $(C_2H_5)_2NH_2Cl - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - H_2O$ при 30 °C имеет простой эвтонический тип с незначительным эффектом всаливания $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ и незначительным явлением высаливания $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$.

Определен состав двойного эвтонического раствора, масс. %: 46,96 – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$, 23,53 – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$, 8,43 – $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$, 21,08 – H_2O .

Показано, что система находится в нестабильном состоянии из-за образования в ней ди-N,N-диэтиламмония карбоната.

Список литературы: 1. Пат. 702279 GB, МКИ C01D7/16; C01D7/00. Improvements in the preparation of Potassium Bicarbonate / assignors to Soc Etu Chimiques ind et Agri; Application 05.04.50; Published 13.06.54. 2. Пат. 2752222 US, МКИ C01D7/16. Preparation of potassium bicarbonate / *Antoine Birman*, assignors to Society d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture, Paris, France; Application 29.03.51; Published 26.06.56. 3. Пат. 2768060 US, МКИ C01D 23/64. Manufacture of potassium bicarbonate by use of strongly basic amines / *Alan G. F.*, Syracuse N. Y., assignor to Allied Chemical & Hye Corporation, New York; Application 30.11.53; Published 23.10.56. 4. Пат. 5449506 US, МКИ C01D 7/00. Process for producing potassium carbonate / *William W., Thomas E., James M.*, assignor to K-Technologies Inc., Mulberry, Fla; Application 06.06.1994; Published 12.09.95. 5. Пат. DE 19730573 B4, МКИ C01D 7/07. Verfahren zur vollautomatischen Regelung der Karbonisierung von Kalilauge zu Pottaschelauge / *Honigschmid-Grossich*, Niederkassel, Degussa AG, 40474 Dusseldorf; Anmeldetag 21.01.99; Offenlegungstag 06.10.05. 6. Пат. 1741673 (A2) EP, МКИ B01F11/00P; B01F3/12D; C01D7/00; C05D9/00. Process for the recuperation of potassium carbonate from ash from biogenic fuels / *Steindl Roman Dipling, Gumpinger Franzing*, assignor to SF SoepenberG Compag GMBH; Application 04.07.05; Published 10.01.07. 7. Пат. 7514060 US, МКИ C01D 7/12. Porous potassium carbonate having special pore structure and method for its production / *Hachiro Hirano, Yasunori Yamaguchi, Minako Okamura*, assignor to Asahi Glass Company, Limited, Tokyo (JP); Application 30.12.04; Published 07.04.09. 8. Пат. 101538056 (A) CN, МКИ C01D7/12; C01D7/00. Technical method for producing potassium carbonate by ion exchange method / *Hongyan Liu, Bin Zhao, Baisong Hu, Jingli Zhao*, assignor to Univ Hebei Technology; Application 30.04.09; Published 23.09.09. 9. Wasag T. Otrzymywanie potazu metoda aminowa z zastosowaniem dwuetyloaminy / [T. Wasag, T. Wasag, U. Siewielec, G. Poleszczuk] // *Przemisl chemiczny*. – 1974. – № 2. – P. 94 – 97. 10. *Зубарев М.П.* Фазовые равновесия в системе K^+ , Na^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // Cl^- , $HCO_3^- - H_2O$: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.01 / *Зубарев Михаил Павлович*. – Пермь, 2000. – 191 с. 11. *Kathryn S.* Recent developments in solvent absorption technologies at the CO_2 / [S. Kathryn, U.G. Ash Khana, Micheal Simionia et al.] // *Energy Procedia*. – 2009. – № 1. – P. 1549 – 1555. 12. *Eisa O.* Thermodynamic study of hot potassium carbonate solution using Aspen

Plus / O. Eisa, M. Shuhaimi // World Academy of Science, Engineering and Technology. – 2010. – № 8. – Р. 704 – 708. **13.** Микулин Г.И. Исследование процесса получения поташа из хлористого калия с применением гексаметиленмина: заключительный отчет о НИР / Г.И. Микулин. – Х.: НИОХИМ, 1969. – 122 с. – Деп. в НИОХИМ 25.12.69, № 281-66. **14.** Пат. 3254946 US, МКИ C01D 23/63. Process for the manufacture of potash solutions including pre-carbonation / Karl W., assignor to Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patent Abteilung Troisdorf, Germany, a corporation of Germany; Application 17.11.64; Published 07.06.66. **15.** Пат. 55089485 (A) JP, МКИ C01D7/07. Manufacture of potassium bicarbonate / Okazaki Toshimasa, Ito Atsugi, Matsubayashi Shigeyasu, assignor to Toa Gosei Chem IND; Application 26.12.78; Published 07.07.80. **16.** Беньковский С.В. Технология содопродуктов / С.В. Беньковский, С.М. Круглый, С.К. Секованов. – М.: Химия, 1972. – 352 с. **17.** Чернов В.Ф. Производство кальцинированной соды / В.Ф. Чернов. – М.: Госхимиздат, 1956. – 316 с. **18.** Ткач Г.А. Производство соды по малоотходной технологии / Г.А. Ткач, В.П. Шапоров, В.М. Туттов. – Харьков: ХГПУ, 1999. – 429 с. **19.** Пат. 1082436 GB, МКИ C01D5/02; C01D5/14; C01D7/16; C07C51/41. Improvements in or relating to the preparation of metal salts / assignor to Kaiser Aluminium Chem Corp; Application 17.08.64; Published 06.09.67. **20.** Wasag T. Zastosowanie amin do produkcji weglańow alkalicznych / T. Wasag, T. Wasag, G. Poleszczuk // Chemik. – 1976. – Vol. 29, № 9. – Р. 293 – 297. **21.** Мазунин С.А. Основы физико-химического анализа. Многокомпонентные водно-солевые системы / С.А. Мазунин. – Пермь: ПГУ, 2000. – 212 с. **22.** Панасенко В.В. Фазовые равновесия в тройной системе KCl – (C₂H₅)₂NH₂Cl – H₂O при 30 °C / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, С.А. Мазунин // Вестник НТУ «ХПИ». – 2010. – № 11. – С. 103 – 107. **23.** Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 503 с. **24.** Панасенко В.А. Растворимость в системе NaCl – (C₂H₅)₂NH – H₂O при 50 °C / В.А. Панасенко, С.А. Мазунин // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 11. – С. 1912 – 1913. **25.** Шарло Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – М.: Химия, 1969. – 1204 с. **26.** Крешков А.П. Основы аналитической химии: учебник для студентов химико-технологических специальностей вузов: в 2-х т. / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1976. – Т. 2: Количественный анализ. – 456 с.

Поступила в редколлегию 28.03.11

І.Л. СОЛНЦЕВА, канд. техн. наук, зав. сектором матеріалів,
технологій виготовлення технічних засобів реабілітації,
УкрНДІпротезування, Харків,
Є.К. ГРИШКО, науч. сотрудн., УкрНДІпротезування, Харків,
І.В. КАБАНЕНКО, канд. мед. наук, зав. хірургічним відділенням № 1,
УкрНДІпротезування, Харків,
О.В. БЛИЗНЮК, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХП»

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ АНТИПРОЛЕЖНЕВИХ ПОДУШОК

У роботі проведено дослідження різних матеріалів, що мають зм'якшувальні та розвантажувальні властивості такі як газонаповнені поліуретани, рідкий поліуретановий каучук (техногель) меблевий наповнювач на основі поліефірних волокон, з метою застосування їх для виготовлення антипролежневих подушок, що необхідні для хворих з наслідками хребтово-спинномозкової травми (ХСМТ). В результаті вивчення релаксаційних властивостей цих матеріалів встановлено, що найкращий комплекс властивостей, необхідних для запобігання пролежнів має вітчизняний в'язкоеластичний газонаповнений поліуретан марки VE 6020, а також його комбінація з поролоном марки EL 2842.

В работе проведено исследование разных материалов, которые имеют смягчающие и разгрузочные свойства такие как газонаполненный полиуретан, жидкой полиуретановый каучук (техногель) мебельный наполнитель на основе полиэфирных волокон с целью применения их для изготовления антипролежневых подушек, которые необходимы для больных с последствиями позвоночно-спинномозговой травмы (ПСМТ). В результате изучения релаксационных свойств этих материалов установлено, что наилучшей комплекс свойств необходимых для предотвращения пролежней имеет отечественный вязкоэластичный газонаполненный полиуретан марки VE 6020, а также его комбинация с поролоном марки EL 2842.

In the article research of different materials with softening and unloading properties, such as gas-filled polyurethanes, liquid polyurethane rubber (technogel), furniture filler based on polyester fibers, was carried out, with the purpose of their use for manufacture of the antidecubital pillows for patients with consequences of trauma of spine and spinal cord. As a result of study of relaxational abilities of these materials it was found, that domestic viscoelastic gas-filled polyurethane VE 6020 and also its combination with foam rubber EL 2842 has the best complex of properties necessary for prevention of decubitus ulcers.

Вступ.

Для хворих із травмами спини часто єдиним допоміжним засобом для реабілітації мобільності служить крісло-коляска. При цьому однією із самих серйозних проблем цих пацієнтів, які повинні довгий час сидіти в кріслі-колясці є утворення пролежнів.

Для попередження утворення пролежнів використовуються ортези для сидіння, що представляють собою по суті антипролежневі подушки, тому що

для цієї категорії хворих немає необхідності фіксувати плечову частину тулуба [1].

Виходячи із сучасних наукових даних про виникнення пролежнів, антипролежнева подушка повинна забезпечувати наступне:

1. розподіл тиску по всій поверхні сидіння, тобто найбільша площа тіла пацієнта повинна перебувати на м'якій поверхні;
2. зменшення тривалості дії тиску на критичні області тіла пацієнта за допомогою забезпечення більшої його рухливості в ортезі, а саме можливості зміни позиції шляхом здійснення макро/мікрорухів;
3. зависаюче розташування, тобто виключення зіткнення пролежнів або найнебезпечніших з погляду утвору пролежнів частин тіла пацієнта з поверхнею сидіння [2].

Прийнято ділити всі конструкції антипролежневих подушок на 4 типу:

1. подушки з газонаповнених матеріалів;
2. гелеві подушки;
3. наповнені повітрям подушки;
4. водонаповненні подушки [3].

Кожний тип подушок має переваги й недоліки. Найпоширенішими антипролежневими подушками є подушки з листових газонаповнених матеріалів. Вони мають гарні, властивості що розвантажують й прості у виготовленні [4].

Технологія виготовлення цих виробів визначається матеріалами, що використовуються.

З метою обґрунтування вибору матеріалів для антипролежневих подушок в УкрНДІ протезування було проведено вивчення зм'якшувальних та розвантажувальних властивостей матеріалів.

Матеріали і методи.

Були досліджені вітчизняні газонаповнені поліуретани (поролони) в тому числі в'язкоеластичний поліуретан марки VE 6020, а також в'язкоеластичні газонаповнені поліуретани (меморі) марок LR 4008, LR 5516 виробництва німецько-російської фірми Foamline, матеріал на основі поліуретанового рідкого каучука (техногель) фірми Otto Bock, Німеччина, вітчизняний наповнювач синтетичний для меблів на основі поліефірних волокон.

Фізико-механічні властивості матеріалів визначали за стандартними методиками.

Розвантажувальну здібність оцінювали за допомогою вивчення релаксаційних властивостей матеріалів.

Для досліджень релаксаційних властивостей зразки наповнювача синтетичного для меблів у вигляді наповненого тканинного чохла, поліуретанів і техногелю, довжиною 4 см і шириною 3 см, деформували (стискали) із силою 25 – 27 кг при цьому напруга в зразках досягала 2 кг/см² (напруга, яка виникає в критичних місцях тіла пацієнта при сидінні). У цих умовах витримували зразки протягом 15 хв. і реєстрували падіння навантаження в часі [5].

Результати та їх обговорення.

Фізико-механічні властивості матеріалів наведено в таблиці. У таблиці наведені середні значення показників.

Таблиця

Порівняльні характеристики матеріалів

Найменування матеріалу	Товщина, мм	Умов на щільність, кг/м ³	Напруга при стиску, кПа	Залишкова деформація при стиску, %	Залишкова деформація при циклічному стиску, %
1	2	3	4	5	6
LR 4008	5,0	40,0	9,0	7,1	-
LR 5516	5,0	54,0	17,0	6,3	-
Поролон EL 2842	5,0	27,0	40,0	2,1	-
Поролон EL 3245	5,0	30,0	43,0	4,1	-
Поролон ST 3542	5,0	34,0	40,0	2,1	-
Поролон VE 6020	5,0	61,0	22,0	5,7	-
Наповнювач для меблів	5,0	-	55	7	-
Техногель	3,0	-	68	4,0	-

Як показують табличні дані найменшим опором при стиску з вітчизняних поролонів мав в'язкоеластичний поролон VE 6020, тобто він мав найкращі зм'якшуючі якості, що є однією з необхідних умов для профілактики утвору пролежнів.

Зм'якшуючі властивості VE 6020 порівнянні зі зм'якшуючими властивостями, що широко застосовуються для виготовлення ортопедичних сидінь і матраців, газонаповнених поліуретанів LR 4008, LR 5516.

Однак цей матеріал поряд з відмінними зм'якшуючими властивостями погано витримує навантаження, про що свідчить більша, ніж у всіх вітчизня-

них поролонів залишкова деформація (5,7 %). Тому подальше вивчалась комбінація VE 6020 з більш твердим поролоном EL 2842, що мав оптимум легкості й міцності.

Наповнювач для меблів мав гарні міцностні й зм'якшуючі властивості.

Результати дослідження релаксаційних властивостей матеріалів наведені на рисунку.

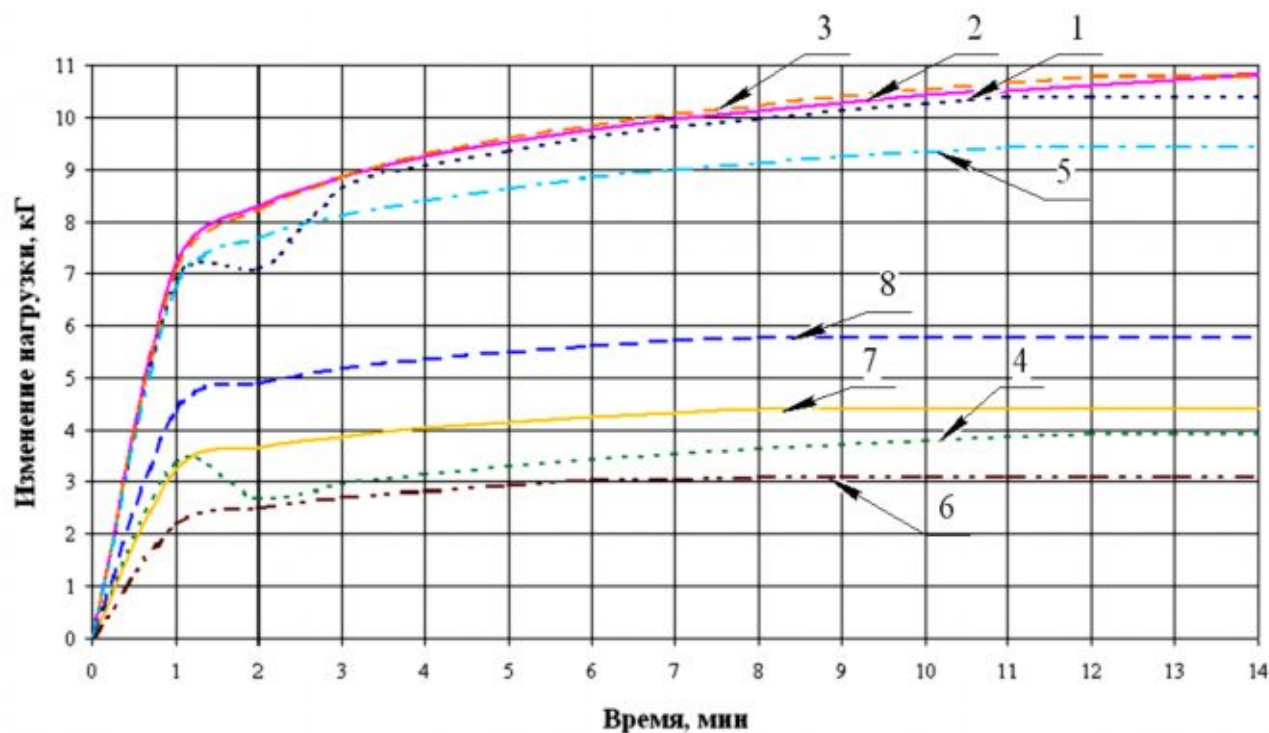


Рисунок – Релаксаційні властивості зм'якшуючих матеріалів:

- 1 – VE 6020 – 1 шар, EL 2842 – 2 шар; 2 – VE 6020 – 1 шар;
- 3 – VE 6020 – 1 шар з покриттям з тканини; 4 – техногель;
- 5 – LR 4008 – 1 шар; 6 – наповнювач для меблів (наповнення зразка 1/2 об'єму);
- 7 – наповнювач для меблів (максимальне наповнення зразка);
- 8 – наповнювач для меблів – 1 шар, EL 2842 – 2 шар.

Як свідчать дані, наведені на рисунку меблевий наповнювач мав властивості, що розвантажують, порівнянні із властивостями техногелю, який широко застосовується в протезобудуванні закордоном, але за умови максимального наповнення чохла (рисунок, кр. 6, 7). Використання поролону EL 2842 у якості нижнього шару приводило до збільшення релаксаційних властивостей наповнювача для меблів.

Найкращу здатність, що розподіляє, мав в'язкоеластичний поролон VE 6020, навіть у тканинному чохлі (рисунок, кр. 2, 3). Застосування як підшар поролону EL 2842 не погіршувало властивостей VE 6020 (рисунок, кр.

1). В'язкоеластичний газонаповнений поліуретан LR 4008, що досить широко застосовується для виготовлення ортопедичних матраців російського й німецького виробництва, мав менші властивості, що розвантажують, ніж VE 6020.

Висновки.

Таким чином, у результаті проведених досліджень встановлено, що для виготовлення антипролежневих подушок можливо досить ефективно використовувати вітчизняні матеріали. Наповнювач меблевий може бути рекомендований для виготовлення профілактичних антипролежневих подушок або в комбінації з поролоном для забезпечення ефекту зависання, тому що добре витримує навантаження й не звальюється при тривалому використанні.

Можна рекомендувати VE 6020 для виготовлення анипролежневих подушок, але цей матеріал, маючи низьку напругу при стиску, погано витримує навантаження, тому слід переважно використовувати його в комбінації з еластичними або напівеластичними поролонами, наприклад марки EL 2842, у якості підшару.

Список літератури: 1. *Diiesing P.* Оптимальная коляска с подушками – обзор продуктов производства и метод оценки антипролежневых обеспечений для сидящих пациентов / *P. Diiesing, D Hochmann, U. Boenick* // *Ortopadie Technik*. – 2003. – № 6. – С. 418 – 428. 2. *Промз К.* От давления появляется пролежень / *К. Промз* // *Ortopadie Technik*. – 2005. – № 12. – С. 881 – 885. 3. *Crenshaw R.P.* A decadt of pressure sore research / *R.P. Crenshaw, L.M. Vistnes* // *IRRD*. – 1989. – Vol. 26. – № 1. – Р. 63 – 74. 4. <http://www.spanamerica.com>. 5. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / [Ред. коллегия: *В. А. Каргин* (глав. ред.)]. – М.: Сов. ЭНЦ., 1972. – Т. 1: А – К. – 1224 с.

Надійшла до редколегії 22.03.11

А.О. СЫРОВАЯ, канд. фарм. наук, доцент, ХНМУ, Харьков,

Т.С. ТИШАКОВА, ассистент, ХНМУ, Харьков,

С.Н. КОЗУБ, ассистент, ХНМУ, Харьков,

С.А. НАКОНЕЧНАЯ, ассистент, ХНМУ, Харьков

ВОДА – САМА ЖИЗНЬ

Стаття присвячена Всесвітньому дню води. У статті розглянуті питання проблеми якості води, показаний якісний і кількісний хімічний склад природних вод, приведені нормативи якості питної води.

Статья посвящена Всемирному дню воды. В статье рассмотрены вопросы проблемы качества воды, показан качественный и количественный химический состав природных вод, приведены нормативы качества питьевой воды.

The article is devoted to the World day of water. Problems of water quality were discussed in the article. Qualitative and quantitative chemical content of natural waters was shown and regulation of drink water quality were given.

Ежегодно 22 марта во многих странах мира отмечается Всемирный день водных ресурсов или Всемирный день воды (World Day of Water).

Этот день был установлен 22 февраля 1993 г. по решению Генеральной Ассамблеи Организации Объединенных Наций (резолюция 47/193 от 22 февраля 1993 г.) [1].

Всемирный День воды призван привлечь внимание общественности к состоянию водных объектов и проблемам, связанным с их восстановлением и охраной; задуматься о роли воды в жизни каждого человека на Земле; привлечь внимание к проблемам нехватки питьевой воды, необходимости сохранения и рационального использования водных ресурсов, принимать необходимые меры для решения проблемы снабжения населения питьевой водой; информировать общественность о важности охраны и сохранения ресурсов пресной воды и водных ресурсов в целом; привлечь к празднованию Всемирного дня водных ресурсов как можно большее количество стран, причем на официальном уровне.

Проблема качества воды – вечный вопрос, волнующий человечество.

Сколько человеку нужно воды и как получать эту чистую воду в век тотального загрязнения.

Схематично распределение водных ресурсов на Земной коре можно представить следующим образом:



И хотя 97 % земной поверхности занято водой, большая часть – это вода, которая содержится в морях и океанах и не пригодна для питья. Большую часть общего мирового запаса воды составляют ледники Антарктики, Антарктиды и высокогорных районов, примерно равное количество составляют подземные воды, и только 3 % воды на Земле представляют запасы пресной воды. Запасы пресной воды среды стран мира распределены неравномерно. Согласно определению Европейской экономической комиссии ООН: не обеспеченным водой считается государство, водные ресурсы которого не превышают 1.5 тыс. куб. м на одного жителя. Согласно этой формулировке Украина по запасам доступной для использования воды относится к малообеспеченным странам. Потенциальные местные ресурсы поверхностных и подземных вод составляют 60 км³, снижаясь в маловодные годы до 37 км³. С учетом стока из соседних территорий эти показатели равны соответственно: 94 и 63 км³. Удельный показатель водообеспеченности за счет местных водных ресурсов в Украине – один из наиболее низких в постсоветском пространстве (около 1 тыс. м³ в год на человека).

Речной сток по территории распределяется неравномерно. На Донецко-Приднепровский и южный регионы, в которых проживает около 60 % населения и где расположены наиболее водоемкие отрасли народного хозяйства, приходится менее 1/3 всего местного стока.

Каскад из 6 искусственных больших водохранилищ на Днестре, построенных в 50 – 70 годы создал резервный фонд, за счет которого водой обеспечиваются промышленные центры Донбасса и Криворожья, а также орошаются земли Причерноморья и Крыма.

Но это привело к огромным негативным последствиям.

Затоплено и выведено из сельскохозяйственного оборота около 500 тыс. га плодотворных земель и около 100 тыс. га подтапливается.

Кроме того, вследствие разрушения нуждаются в укреплении более 1400 км. берегов не говоря уже о застойных явлениях, связанных с цветением воды и ухудшением ее качества.

Населением и народным хозяйством Украины ежегодно используется около 30 млрд. м³ воды, т.е. практически все доступные для использования водные ресурсы [2].

Польза питьевой воды в том, что в человеческом организме она выполняет следующие важнейшие функции: сохраняет структуру и функции ДНК, осуществляет доставку кислорода в клетки, важна для производства протеинов, участвующих в росте и восстановлении тканей, позволяет протеинам перестраивать структуру клеток, играет роль посредника при доставке питательных веществ, защищает кости и суставы, увлажняет суставы, снабжает средством для удаления шлаков из организма, позволяет поддерживать электрическую проводимость клеток в норме, регулирует температуру тела, снабжает клетки водой, поддерживает иммунную систему, позволяет поддерживать в норме основной уровень метаболизма, играет роль проводника при выведении свободных радикалов из организма, важный компонент пищеварительных соков [3].

В естественных условиях в воде всегда содержатся различные вещества и элементы, это происходит из-за того, что в процессе круговорота вода соприкасается с воздухом и почвой и растворяет содержащиеся в них химические соединения.

Вода содержит растворённый кислород, углекислый газ и сероводород.

Качественный и количественный химический состав природных вод разнообразен и определяется физико-географическими условиями [4].

Содержащиеся в природных водах компоненты принято делить на 5 основных групп:

1. *Растворенные газы* – кислород, азот, углекислый газ, сероводород, метан и т.д.

2. *Главные ионы (солевые компоненты)* – анионы карбоната, гидрокарбоната, хлорида, сульфата; катионы калия и натрия, магния, кальция. В поверхностных водах их содержание выражается десятками и сотнями мг/л.

3. *Биогенные элементы* – азот (в виде аммиака, аммония, нитрита, нитрата и азота органических соединений); фосфор (в виде орто- и полифосфа-

тов и фосфора органических соединений), кремний (в виде ортосиликатов), железо (II и III).

4. *Микроэлементы* – это металлы и некоторые неметаллы (бром, иод, бор), содержание которых в водах находится в пределах нескольких десятков и менее мкг/л. Часть микроэлементов — марганец, цинк, молибден и кобальт — биометаллы, другие микроэлементы, такие как кадмий, свинец, ртуть, хром, радионуклиды стронция, цезия, плутония — антропогенные загрязнители.

5. *Органические вещества* – две группы.

Первая: органические соединения природного происхождения (гумминовые и фульвокислоты, карбоновые и аминокислоты, карбонильные соединения, сложные эфиры (связанный в них углерод составляет 1.5 – 30 мг/л) и некоторые другие соединения с содержанием связанного углерода 0.2 – 12 мг/л).

Вторая: соединения антропогенного происхождения: ароматические углеводороды (бензол, толуол, фенолы, нафталин), галогенсодержащие соединения (хлороформ, дихлорэтан, дихлофос), азотсодержащие соединения (амины, пиридин, полиакриламид, мочевины), метанол, бензиловый спирт, масла, нефтепродукты, красители, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) и др.

На здоровье человека оказывают влияния находящиеся в воде минеральные вещества.

Если в воде содержится слишком большое количество минеральных веществ, это может вызвать расстройство пищеварения, потерю аппетита, снижение трудоспособности, обострение различных хронических заболеваний.

Повышенное содержание в воде микроэлементов, также ведёт за собой нарушения в организме.

Если питьевая вода содержит повышенное количество фтора, это может привести к появлению на зубной эмали пятен и трещин.

Также у человека употребляющего такую воду может нарушиться фосфорно-кальциевый обмен, что приводит к деформации и хрупкости костей. Если в воде наоборот понижено количество фтора это способствует появлению кариеса зубов [5].

Качество питьевой воды оценивается комплексом различных показателей, определяемых санитарно-химическим анализом и гидробиологическим анализом.

Характер и число показателей, по которым осуществляется повседневный контроль могут значительно изменяться в зависимости от вида водоем, методов обработки воды и требований, предъявляемых к воде потребителем.

Согласно Закону Украины «Про питну воду та питне водопостачання», 10.01.2002 г.

Вода питьевая – это вода, которая по органолептическим свойствам, химическому и микробиологическому составу и радиологическим показателям отвечает государственным стандартам и санитарному законодательству.

Операции водоподготовки:

1) осветление коагулянтами $\{Al_2(SO_4)_3, FeSO_4, FeCl_3\}$ и флокулянтами (активированная кремниевая кислота, полиакриламид);

2) фильтрование;

3) обеззараживание- хлорирование ($NaClO$, $Ca(ClO)_2$, ClO_2 , Cl_2), озонирование, УФ;

4) умягчение и стабилизация (известь $Ca(OH)_2$ и сода Na_2CO_3 , фосфаты).

Природные воды всегда содержат примеси.

Одни из них находятся во взвешенном состоянии, другие – в растворённом.

От большей части взвешенных частиц вода может быть освобождена отстаиванием или, быстрее, фильтрованием сквозь толстые слои песка и т. п.

В лаборатории для этой цели применяется фильтровальная (непроклеенная) бумага.

От растворённых веществ воду обычно очищают перегонкой.

Такая перегнанная вода называется дистиллированной.

Обычно применяемая в городском хозяйстве схема очистки речной воды состоит из нескольких стадий: первой операцией является добавка к воде небольшого количества сернокислого алюминия, который выделяет объёмный осадок гидроксида алюминия, захватывающий различные взвешенные в воде частицы и тем способствующий их последующему осаждению в отстойнике.

Отстоявшаяся вода фильтруется сквозь толстый слой песка, затем обеззараживается хлорированием и лишь после этого поступает в водопроводную сеть.

Большие преимущества перед хлорированием во многих случаях имеет стерилизация воды путём её озонирования.

Технически этот процесс вполне освоен, но обходится он в несколько раз дороже, что и затрудняет его широкое внедрение.

Перегнанная вода свободна только от нелетучих примесей.

От летучих примесей её стараются освободить, добавляя перед перегонкой вещества, реагирующие с этими примесями и дающие с ними нелетучие продукты реакции.

Всё же и тогда первые порции перегоняемой воды содержат растворённые газы воздуха.

Как при самой перегонке в стеклянных сосудах, так и при хранении в них дистиллированная вода загрязняется переходящими в неё из стекла щелочами.

Если требуется ещё более высокая чистота, то дистиллированную воду получают и сохраняют в сосудах из кварца, олова и серебра.

Что же контролируют в воде?

Ниже приведены нормативы качества питьевой воды в соответствии с существующими государственными правилами и нормами и ГОСТ 2874-82.6 [6].

Таблица 1

Микробиологические показатели

Наименование показателя	Норматив
Число микроорганизмов в 1 см ³ воды, не более	100
Число бактерий группы кишечных палочек в 1 л воды (коли-индекс), не более	2

Таблица 2

Токсикологические показатели

Алюминий остаточный (Al), мг/л, не более	0.5
Бериллий (Be), мг/л, не более	0.0002
Молибден (Mo), мг/л, не более	0.25
Мышьяк (As), мг/л, не более	0.05
Нитраты (NO ₃), мг/л, не более	45.0
Полиакриламид остаточный, мг/л, не более	2.0
Свинец (Pb), мг/л, не более	0.03
Селен (Se), мг/л, не более	0.01
Стронций (Sr), мг/л, не более	7.0
Фтор (F), мг/л, не более для климатических районов	
I-II	1.50
III	1.2
IV	0.7

Таблица 3

Органолептические показатели

Водородный показатель, рН	6.0-9.0
Жесткость общая, моль/м ³ (ммоль/л эквивалента), не более	7.0
Железо (Fe), мг/л, не более	0.3
Марганец (Mn), мг/л, не более	0.1
Медь (Cu ²⁺), мг/л, не более	1.0
Полифосфаты остаточные (PO ₄ ³⁻), мг/л, не более	3.5
Хлориды (Cl ⁻), мг/л, не более	350
Сульфаты (SO ₄ ²⁻), мг/л, не более	500
Сухой остаток, мг/л, не более	1000
Цинк (Zn ²⁺), мг/л, не более	5,0

Таблица 4

Органолептические показатели

Наименование показателя	Норматив
Запах при 20 °С и при нагревании до 60 °С, баллы, не более	2
Вкус и привкус при 20 °С, баллы, не более	2
Цветность, градусы, не более	20
Мутность, по стандартной шкале, мг/л, не более	1.5

После хлорирования контроль содержания остаточного хлора: свободный хлор 0.3 – 0.5 мг/л; связанный хлор 0.8 – 1.2 мг/л.

После озонирования контроль содержания остаточного озона: 0.1 – 0.3 мг/л.

Предельно допустимая концентрация для питьевой воды: нефтепродукты; синтетические поверхностно-активные вещества; фенолы; 6 алифатических и 23 циклических углеводородов (бенз(а)пирен); 78 галогенсодержащих органических соединений; > 600 других органических загрязнителей.

Также согласно документу «Державні санітарні правила і норми «Вода питна».

Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання» (наказ МОЗУ 23.12.1996г. № 383) предлагалось нормировать токсикологические показатели, но эти правила не были внедрены.

Вода не должна содержать другие токсические компоненты (ртуть, таллий, кадмий, нитриты, цианиды, хром (VI), 1,1-дихлорэтилен, 1,2-дихлорэтан, бенз(а)пирен) в концентрациях, определяемых стандартными методами исследования.

Таблица 5

Токсикологические показатели

Наименование показателя	Единицы измерения	Нормативы, не более	Класс опасности
Неорганические компоненты:			
Алюминий	мг/куб.дм	0.2 (0.5)*	2
Барий	мг/куб.дм	0.1	2
Мышьяк	мг/куб.дм	0.01	2
Селен	мг/куб.дм	0.01	2
Свинец	мг/куб.дм	0.01	2
Никель	мг/куб.дм	0.1	3
Нитраты (NO ₃), мг/л, не более	мг/куб.дм	45.0	3
Фтор	мг/куб.дм	1.5	3
Органические компоненты:			
Тригалометаны (ТГМ, сумма)	мг/куб.дм	0.1	2
Хлороформ	мг/куб.дм	0.06	2
Дибромхлорметан	мг/куб.дм	0.01	2
Тетрахлоруглерод	мг/куб.дм	0.002	2
Пестициды (сумма)	мг/куб.дм	0.0001	**
Интегральные показатели:			
Окисляемость (KMnO ₄)	мг/куб.дм	4.0	
Общий органический углерод	мг/куб.дм	3.0	

Таблица 6

Органолептические показатели

Наименование показателя	Единицы измерения	Нормативы, не более	Класс опасности
Запах	Показатель разбавления	2	
Мутность	Нефелометрические единицы мутности	0.5 (1.5)	
Цветность	Град.	20 (35)	
Привкус	Показатель разбавления	2	
Водородный показатель, pH	6.5-8.5		
Минерализация общая (сухой остаток)	мг/куб.дм	1000 (1500)	
Жесткость общая	мгекв/куб.дм	7(10)	
Сульфаты	мг/куб.дм	250(500)	4
Хлориды	мг/куб.дм	250(350)	4
Медь	мг/куб.дм	1.0	3
Марганец	мг/куб.дм	0.1	3
Железо	мг/куб.дм	0.3	3
Хлорфенолы	мг/куб.дм	0.0003	4

Вода не должна содержать другие компоненты, влияющие на ее органолептические свойства (цинк, поверхностно-активные вещества, нефтепродукты, фенолы) в концентрациях, определяемых стандартными методами исследования. Также в соответствии с [7] были введены новые показатели:

Таблица 7

Показатели физиологической полноценности питьевой воды

Наименование показателя	Единицы измерения	Рекомендованные значения
Минерализация общая	мг/куб.дм	Не меньше 100.0 не больше 1000.0
Жесткость общая	мгекв/куб.дм	Не меньше 1.5 не больше 7.0
Щелочность общая	мгекв/куб.дм	Не меньше 0.5 не больше 6.5
Магний	мг/куб.дм	Не меньше 10.0 не больше 80.0
Фтор	мг/куб.дм	Не меньше 0.7 не больше 1.5

Предпосылкой к вечной жизни является качество воды в нашем организме. Вода ничего не забывает. Информация накапливается в кластерах, обладающих такой связывающей энергией, которую можно сравнить с кристаллами. Такая «память» воды сохраняет наше тело живым [8].

Лауреат Нобелевской премии 1992 года доктор Алексис Кэррел считает, что процессам вырождения подвержена лишь жидкость, в которой плавают клетки. По его мнению, предпосылкой вечной жизни клетки является качество воды в нашем организме. Чем выше это качество (чем больше геометрическое упорядочение ее молекулярных скоплений), тем лучше выделяются остатки обмена веществ, а клетки обеспечиваются «жизненной информацией». Подобная «кристаллическая» клеточная вода и есть, в лучшем смысле слова, «живая» вода [9].

Анализы биофотонов показали, что клеточная вода в живых организмах имеет чрезвычайно высокую степень упорядоченности, то есть имеет структуру льда. По данным многих авторов, лишь от одной четверти до трети клеточной воды является неструктурированной. Живые молекулы организма вложены в ледяную решетку, как в идеально подходящий им футляр. Поэтому оводнение биомолекул и прочность удержания ими воды намного выше тогда, когда вода, образующая с ними систему, имеет структуру льда.

Вода, отвечающая требованиям организма, в изобилии находится в фруктах, овощах, соках. А на структуризацию обычной (неструктурированной) воды организм тратит свою энергию.

Если организм получает недостаточно структурированной воды, то структура упорядочения в клетках тела разрушается, и начинаются болезни.

Доктор Кэррел говорит в этом случае об очаге мертвой клеточной воды в организме, который воздействует как постоянный раздражитель на клетки. Это может стать одной из причин появления рака [10].

Австрийский исследователь воды Виктор Шаубергер установил связь между качеством питьевой воды и частотой заболевания раком [11].

Он рекомендовал людям пить воду, имеющую качество чистой родниковой воды, потому что она обладает «максимальной естественной плотностью упорядочения и информации». Шаубергер для примера выпил 1 литр свежей ключевой воды (1 кг), и вес его тела увеличился лишь на 300 – 400 г. Более половины воды было поглощено организмом непосредственно как энергетическая информация или как животворный импульс упорядочения! Это показывает, как важно хорошее качество питьевой воды [12].

Таким образом, структура воды в организме играет огромную роль в получении извне, хранении и распространении информации. И эта структура фрактальна. Она изменяется под воздействием различных факторов, например, лекарства, агрессии, злобы, негативных мыслей, плохой экологии, неправильного питания или под воздействием «информации болезни или здоровья».

Исследования С.В. Зенина показали, что структура водной среды человека так же индивидуальна, как отпечатки пальцев. Именно она определяет качество крови, влияет на окислительно-восстановительные процессы, объясняет специфику каждого организма [13].

Итак, структурно-информационное свойство воды – это способность ее молекул образовывать кластеры, в структуре которых закодирована информация о взаимодействиях, имевших или имеющих место с данным образцом воды.

То есть вода, воспринимая поступающую информацию от различных внешних воздействий, кодирует ее в структуре формирующихся при этом кластеров и изменяет значение своего структурно-информационного показателя.

В физическое тело человека, которое на 40 – 85 % состоит из воды и водных растворов, можно внести любую информацию путем воздействия на воду, находящуюся в организме. Кроме того, информационно можно воздействовать и на полевую энергоинформационную структуру человека, на торсионное поле, создаваемое каждой клеткой организма. А чтобы излечить человека от болезней, нужно ввести в его информационную структуру «инфор-

мацию здоровья». Для поддержания здоровья следует не допускать внедрения негативной информации в жидкостные среды организма и энергоинформационные структуры человека или научиться избавляться от нее раньше, чем она проявится болезнью на уровне физического тела [14].

Тем не менее, «память» воды не объясняется одним лишь изучением изменения расположения кластеров-супермолекул.

Вода обладает способностью бесконечно структурироваться под воздействием информации. И информация эта может быть в виде слов, музыки, мыслей, эмоций, картин, полевого воздействия [15].

Японский ученый Ямото Масара устанавливал емкость с водой между динамиками и проигрывал различные музыкальные произведения.

Затем замораживал воду и фотографировал структуру льда. Результаты показали, что после музыки Моцарта структура льда была красива, как снежинки, а после рок-музыки – картинка напоминала множество рваных осколков [16].

В Алтайском государственном техническом университете проводили эксперимент: пробы воды структурировали энергоинформационными положительными излучениями человека, а затем воду использовали для замачивания зерен пшеницы. По сравнению с контрольными зёрнами, замоченными простой водой, зёрна, проросшие в структурированной воде, дали более длинные ростки и их количество было больше.

Вопрос о том, как именно вода запоминает информацию, интересовал ученых уже много лет. Еще в 1991 г. в институте биохимии АН Украины под руководством доктора физ.-мат. наук, проф. М.В. Курика были проведены экспериментальные исследования фрактальности (структурированности) питьевой воды при помощи кристаллооптики твердой фазы сухого остатка (фазовый переход – жидкая – твердая фаза) [17].

Используя методику экспериментальных исследований фазовой структуры, применяемой при исследовании фазовой структуры жидких кристаллов, исследователи установили, что питьевая вода, обладающая высокой биологической активностью, которая называется «живой» водой, имеет упорядоченную фрактальную структуру. Была выполнена работа по наблюдению фрактальных структурных образований (кластеров) для различных питьевых вод. Взяли обычную питьевую воду из крана и две природные воды: «Горянка» (Иваново-Франковская область, г. Болехов) и «Нежинская»

(г. Нежинск). Эти природные воды имеют высокую естественную биоэнергетическую активность.

С помощью поляризационного микроскопа NU-2F фирмы «Карл Цейсс» (Германия) получили фотографии исследуемых проб воды, высушенных на стекле. Оказалось, что различные питьевые воды имеют разную фрактальную структуру, состоящую из оптически активных кластеров. Размер и форма этих кластеров зависит от неорганических примесей, находящихся в воде. Чем больше примесей, тем больше кластеры и меньше упорядочивания [18].

Именно с фрактальностью воды многие исследователи связывают возможность переноса информации. Кроме того, вода способна хранить и переносить информацию, важную для человеческого организма.

Итак, ученые разных стран пришли к выводу: окружающая нас и содержащаяся во всех живых организмах вода очень чутко реагирует на информацию любого характера, структурируется, хранит в себе полученную информацию, обменивается ею с окружающим миром. Вода связана в информационном плане с физическим вакуумом. Вода – это звено, через которое Космос управляет процессами на Земле [19].

Список литературы: 1. Всемирный день водных ресурсов. – Режим доступа к файлу: [ru.wikipedia.org/wiki/Международный день водных](http://ru.wikipedia.org/wiki/Международный_день_водных). 2. *Шимова О.С* Основы экологии и экономики природы пользования: учебник / *О.С. Шимова, Н.К. Соколовский*. – Минск: БГЭУ, 2001. – 368 с. 3. *Батмангхелидж Ф.* Вода для здоровья / *Ф. Батмангхелидж*. – [4-е издание]. – Минск: Полиграфкомбинат им. Я. Коласа, 2006. – 284 с. 4. *Набиванець Б.И.* Аналітична хімія природного середовища / [*Б.И. Набиванець, В.В. Сухан, Л.В. Калабіна та ін.*]. – К: Либідь, 1996. – 304 с. 5. Руководство по обеспечению качества питьевой водой. – [3-е издание]. – Женева: Всемирная организация здравоохранения. – 2004. – Том 1: Рекомендации. – 2004. – 121 с. 6. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством: ГОСТ 2874-82. – [Действует с 1984-01-01]. – М.: Издательство стандартов, 1982. – 10 с. 7. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною: ДСанПіН 2.2.4-171-10. – [Діє з моменту надрукування]. – Режим доступа до наказу: http://search.ligazakon.ua/l_doc2.nsf/link1/RE17747.html. 8. *Сампрем.* Разум клеток. – С.-Пб.: Мирра, 1995. – 92 с. 9. *Зяцьков Н.* «Живая» и «мёртвая» вода исцеляет / *Н. Зяцьков* // Аргументы и факты. – 1999. – № 51. 10. *Кэррел А.* Современный взгляд на эффект памяти воды / *А. Кэррел* // Aquabionica. – 2009. – № 9. – Режим доступа к журн.: www.Aquabionica.Biz.ua. 11. *Шaubергер В.* Непокоримая сила воды / *В. Шaubергер*. – С.-Пб.: Самоиздат, 2008. – 18 с. – Режим доступа к книге: www.free-admin.net/library/108427-shauberger-viktor-neskonchaemaya-sila-vody.html. 12. *Юсупов Г.А.* Энергоинформационная медицина / *Г.А. Юсупов*. – М.: Московские новости, 2000. – 335 с. 13. *Зенин С.В.* Принципы научного обоснования биоэнерготерапии / *С.В. Зенин*. – М.: Москва, 2007. – 68 с. 14. *Слесарев В.И.* Структурно-информационное свойство воды и его значение для гомеопатии / *В.И. Слесарев, А.В. Шабров* // Новые медицинские технологии: 1 Международный конгресс, 8-12 июля 2001 г.: сборник докладов. – С.-Пб, 2001. – С.158-163. 15. *Летников Ф.А.* Активированная вода / *Ф.А. Летников, Т.В. Кащеева, А.Ш. Минцис*. – Новосибирск: Наука, 1976.

– 135 с. **16.** Масару Эмото Послания воды: Тайные коды кристаллов льда / Эмото Масару; перев. с англ. – М.: София, 2005. – 96 с. **17.** Курик М.В. Вода – естественный детектор космологических ритмов / М.В. Курик // Квантовая магия. – 2008. – Том. 5, Вып. 2. – С. 2192 – 2199. **18.** Курик М.В. О фрактальности питьевой воды («Живая вода») // Физика, сознание и жизнь. Космология и астрофизика. – 2002. – № 3. – С. 45 – 48. **19.** Зенин С.В. Структурированное состояние воды как основа управления поведением и безопасностью живых систем: дис. ... доктор биол. наук: 05.26.02 / Зенин Станислав Валентинович. – М., 1999. – 207 с.

Поступила в редколлегию 30.03.11

УДК 681.5:004.9

В.І ТОШИНСЬКИЙ, докт. техн. наук, зав. кафедрой, НТУ «ХПІ»,
І.Г. ЛИСАЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,
О.Г. ШУТИНСЬКИЙ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,
В.О. ШУТИНСЬКИЙ, студент гр. ІТ-77, НТУ «ХПІ»,
І.Г. ДЕМЧУК, виклад. 1 кат., Харківський кооперативний
торгово-економічний коледж

МЕТОДИКА ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНІЧНИХ ВИМОГ ДО ПІДСИСТЕМИ МЕРЕЖНОГО ОБМІНУ КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНОЇ СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ

В статті наведені підходи до формування методики визначення показників якості та обґрунтування технічних вимог до підсистеми мережного обміну комп'ютерно-інтегрованої системи управління технологічними процесами.

В статье приведены подходы к формированию методики определения показателей качества и обоснование технических требований к подсистеме сетевого обмена компьютерно-интегрированной системы управления технологическими процессами.

In the articles the resulted approaches to forming of method of determination of indexes of quality and ground of technical requirements to the subsystem of network exchange of computer-aided integrated control the system by technological processes.

При розробці будь-якої системи, зокрема комп'ютерно-інтегрованої системи управління (КІСУ) технологічними процесами, фахівці прагнуть до певної її оптимізації у смислі вибраного критерію [1, 2].

Існує велика кількість критеріїв управління, які характеризують складну систему з різних боків. Однак постійна поточна зміна внутрішніх умов та зовнішнього середовища вимагає деяких змін в структурі системи для збереження її оптимальності. Це призводить до того, що іноді різні критерії вимагають від розробника системи протилежних технічних вимог до підсистем, що входять до складної системи.

Загальні правила вибору критерію оптимізації складних систем зазначеного класу на сьогоднішній день ще потребують удосконалення та не є однозначними, і тому часто критерій вибирається інтуїтивно. В залежності від ступеня свободи розробника можливі наступні варіанти поставлення задачі оптимізації [1]:

- параметрична оптимізація (структура системи є заданою; можливе змінення усіх або частки параметрів);
- вибір оптимальних структури та параметрів системи (заданий клас систем: лінійні або нелінійні);
- вибір оптимальних структури та параметрів системи (обмежень на клас немає; єдине обмеження – система має бути фізично реалізуємою).

Відомо [3], що будь-яку науково обґрунтовану систему можна розглядати як оптимальну, оскільки, віддаючи їй перевагу, ми вважаємо її найкращою серед множини інших. Звичайно *оптимальність* розуміють у смислі забезпечення екстремуму вибраного показника якості управління:

$$I = extremum \quad (1)$$

При цьому вирішення задачі оптимізації складається із вирішення двох задач: *вибору критерію оптимізації та визначення оптимальних параметрів або структури системи управління*, що забезпечує її оптимальність в цілому.

Задачі, що вирішуються системою управління, в даному випадку замкненою системою «комп'ютерно-інтегрована система управління – технологічний об'єкт або процес», звичайно, настільки складні, а умови її застосування настільки різноманітні, що оцінити ефективність даної системи з достатньою повнотою якимсь одним показником якості виявляється практично неможливим.

Як слід для оцінки якості функціонування (ефективності) подібних систем у сучасній літературі застосовується велика кількість часткових показників якості [2, 3].

Інтеграція засобів автоматизації та комп'ютерних засобів визначила необхідність використання мережних пристроїв та каналів зв'язку. Це призвело до необхідності дослідження інформаційно-технічних характеристик підсистеми мережного обміну.

Отже, метою даної статті є спроба системного підходу до визначення показників якості та обґрунтування технічних вимог до підсистеми мережного забезпечення комп'ютерно-інтегрованої системи управління технологічними процесами.

Для визначення зазначених показників якості, як правило, необхідно визначати цілий ряд більш часткових показників.

До них з точки зору КІСУ, і зокрема *підсистеми мережного обміну*, відносяться у першу чергу наступні: вірогідність, пропускна здатність (швидкість), далекість дії, надійність при відсутності завад, завадозахищеність, складність виробництва та експлуатації [3].

На цей час в різних галузях промисловості склалась тенденція коли автоматизоване управління процесом або об'єктом зміщується безпосередньо до об'єкту або процесу.

Тому актуальним завданням є *забезпечення виконання технічних вимог* підсистемою мережного обміну, яка є невід'ємною частиною КІСУ та елементом зв'язку між об'єктом управління та оператором SCADA-системи.

В якості часткових показників оберемо наступні критерії:

1. Вірогідність обміну даними.
2. Пропускна спроможність та швидкість обміну.
3. Дальність дії в мережі.

Використання методики для обґрунтування технічних вимог до підсистеми мережного обміну комп'ютерно-інтегрованої системи управління технологічним процесом розглянемо на прикладі аналізу локальної мережі з використанням математичного процесору Mathcad.

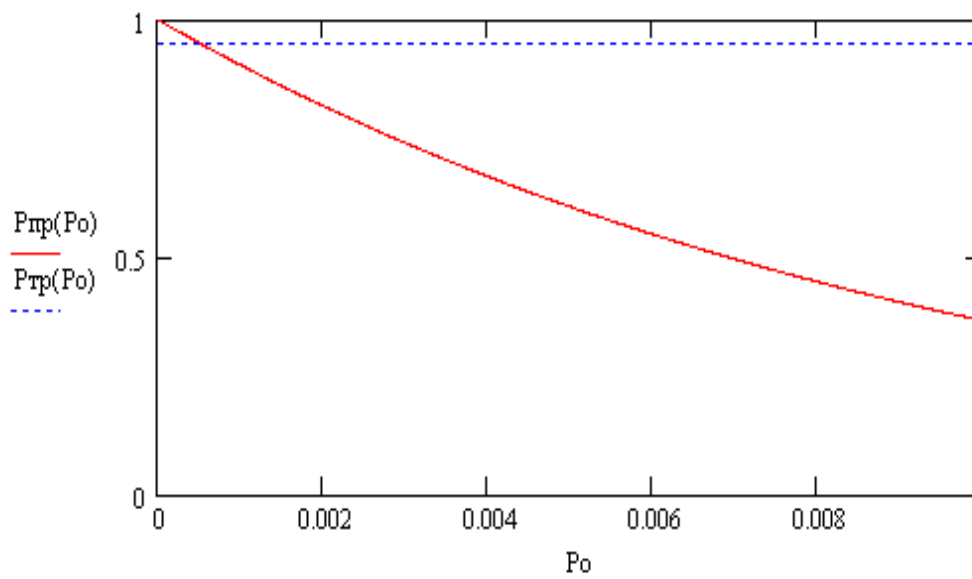
Розрахунки характеристик підсистеми мережного обміну проведено для випадку використання промислової мережі ModBus яка є промисловою мережею та забезпечує роботу КІСУ ТП.

Початковими даними для розрахунків були обрані стандартні параметри мережі: імовірність похибки в переданому пакеті, кількість переданих біт та швидкість передавання [2].

Результати розрахунку імовірнісних характеристик обміну даними представлені на рис. 1а та 1б, де показані графіки залежності імовірності правиль-

$$n := 100 \quad P_{\text{TP}}(x) := 0.95$$

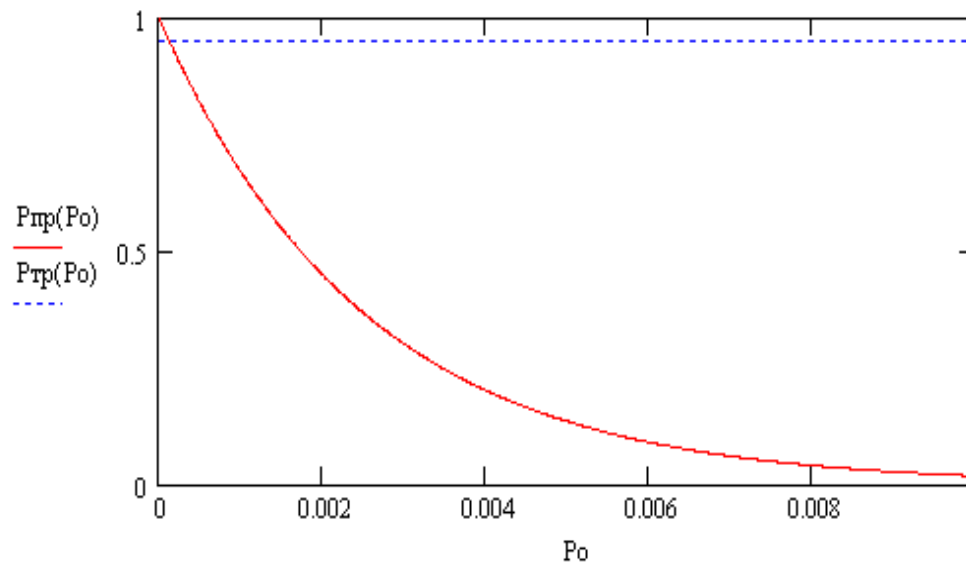
$$P_{\text{TP}}(P_o) := (1 - P_o)^n \quad P_{o_max} := 1 - \sqrt[n]{P_{\text{TP}}(1)}$$



$$P_{o_max} = 0.0005128014$$

$$n := 400 \quad P_{\text{TP}}(x) := 0.95$$

$$P_{\text{TP}}(P_o) := (1 - P_o)^n \quad P_{o_max} := 1 - \sqrt[n]{P_{\text{TP}}(1)}$$



$$P_{o_max} = 0.000128225$$

Рис. 1. Залежність імовірності правильного прийому від імовірності похибки для різних значень кількості біт в посилці

ного прийому пакета даних (P_{np}) для відомій імовірності похибки на один біт (P_0) при фіксованому значенні кількості біт в посилці ($n=100, 400$).

Нехай потрібне значення імовірності правильного прийому пакета даних буде дорівнювати 0.95, що є цілком відповідним загальним вимогам до систем передавання даних. Аналіз наведених графіків наочно доказує, що для забезпечення потрібного рівня імовірності правильного прийому для малих пакетів (сотні біт) є цілком досяжним для максимального значення імовірності похибки на один біт (10^{-4}). Зворотне рішення задачі визначення максимального розміру посилки для наведених вище умов підтверджує проведені розрахунки.

Результати цього зображені на рис. 2, де показано, що для посилок до 500 біт в пакеті та імовірності похибки на один біт (10^{-4}) імовірність правильного прийому буде відповідати потрібному значенню (0.95).

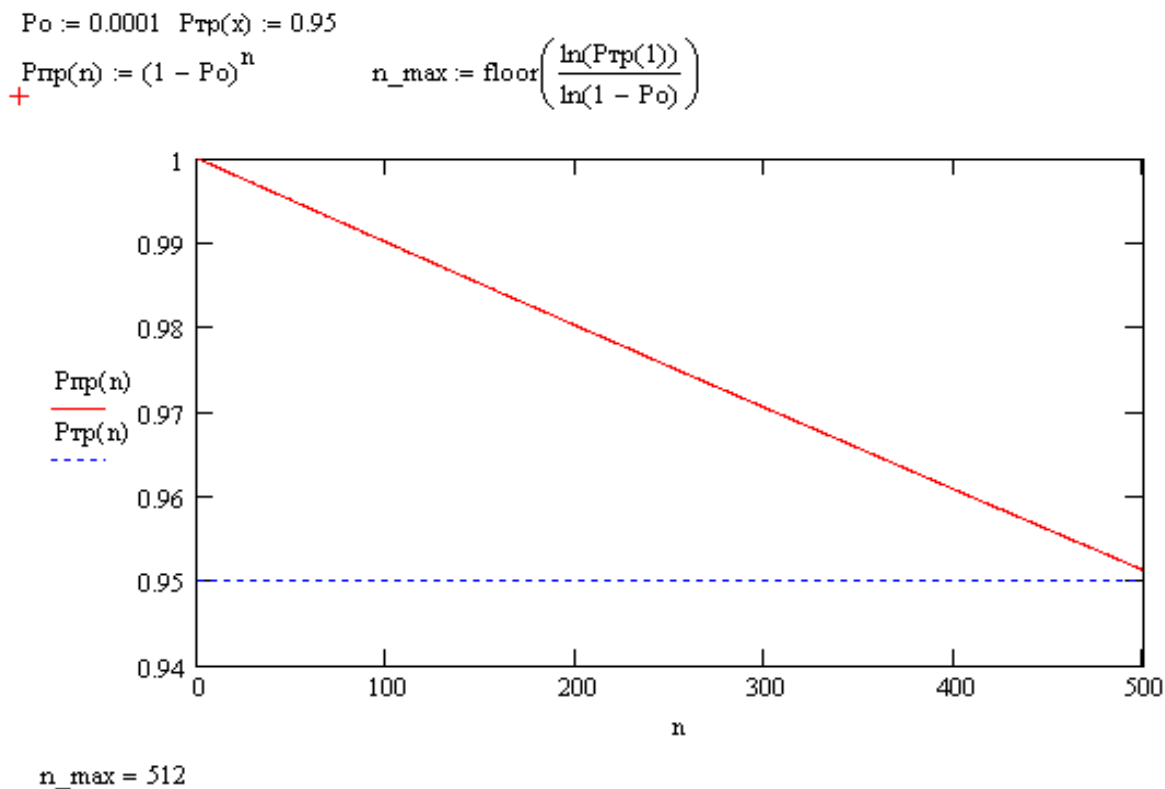


Рис. 2. Залежність імовірності правильного прийому від кількості біт в посилці для заданої імовірності похибки

Результати розрахунку часових характеристик обміну інформацією показує, що в мережах ModBus кадри об'ємом до 500 біт для ліній зв'язку до 1 км час доставки пакета вимагає від лінії зв'язку значення смуги перепускання, а відповідно швидкості, які не є реальними.

Тому в цьому випадку потрібно знизити значення потрібний час доставляння кадру. Це відображено на рис. 3.

$$L := 1000 \quad n := 400 \quad v_p := 3 \cdot 10^8 \quad t_{d_tp} := 0.001$$

$$t_d(C) := \frac{n}{C} + \frac{L}{v_p} \quad C_{min} := \frac{n}{\left(t_{d_tp} - \frac{L}{v_p}\right)} \quad C_{min} = 401338$$

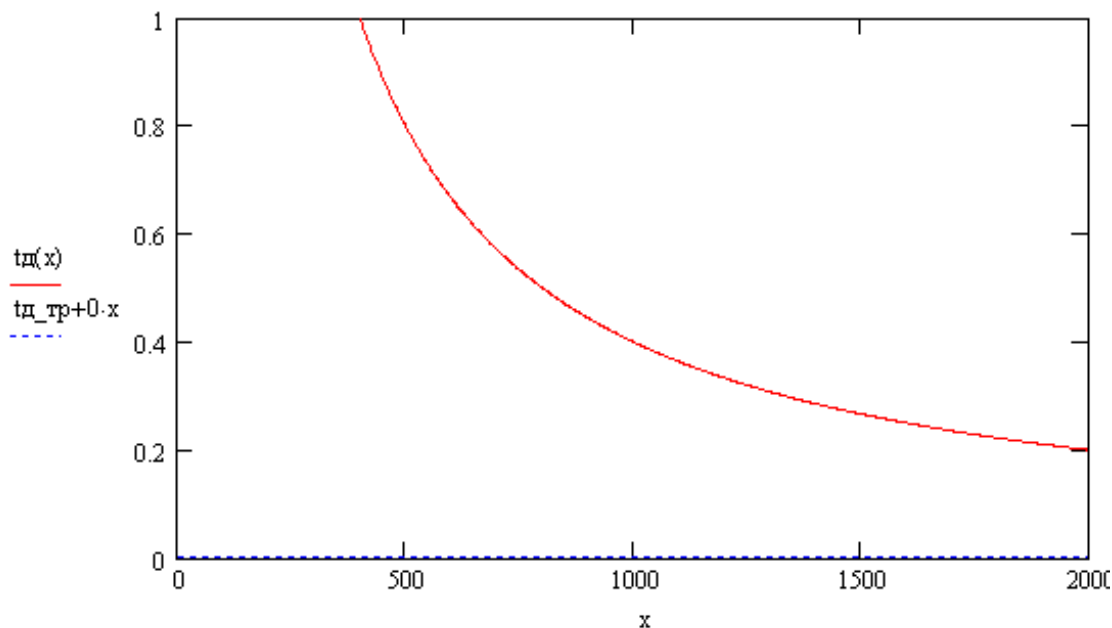


Рис. 3. Залежність часу доставляння кадру від довжини лінії зв'язку

Отже, вимоги до підсистеми мережного обміну даними не є однозначними. Тому вони потребують аналізу перед розробленням підсистеми обміну. При цьому для синтезу об'єктивної оцінки, за допомогою якої можна порівняти певні підсистеми необхідно мати один єдиний показник. Таким чином, враховуючи вищенаведене основний критерій оцінки ефективності функціонування оптимальної КІСУ суттєво залежить від скалярного критерію для оцінки ефективності підсистеми мережного обміну. Причому досягнення потрібних показників можливе за рахунок оптимізації структури підсистеми мережного обміну даними.

Список літератури: 1. Ключев А.С. Проектирование систем автоматизации технологических процессов: справочное пособие / [А.С. Ключев, Б.В. Глазов, А.Х. Дубровский, А.А. Ключев]; под ред. А.С. Ключева. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 464 с. **2.** Денисенко В.В. Компьютерное управление технологическим процессом, экспериментом, оборудованием / В.В. Денисенко. – М.: Горячая линия – Телеком, 2009. – 608 с. **3.** Олифер В.Г. Компьютерные сети. Принципы, технологии, протоколы: учебник для вузов / В.Г. Олифер, Н.А. Олифер. – [3-е изд.]. – С.-Пб.: Питер, 2006. – 958 с.

А. Ю. ПРАВДИНА, магистрант, НТУ «ХПИ»,
И. В. ХИТРОВА, канд. тех. наук, доц., НТУ «ХПИ»

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕКАНАЛИЗОВАННЫХ РАЙОНОВ

У статті розглянута необхідність удосконалення технології очищення стічних вод від окремо розташованих будинків або групи будинків. Запропонована схема більш досконалого способу локального очищення побутових стічних вод неканалізованих районів.

В статье рассмотрена необходимость совершенствования технологии очистки сточных вод от отдельно стоящих домов или группы зданий. Предложена схема более совершенного способа локальной очистки бытовых сточных вод неканализованных районов.

This paper reports need of the improvement to technologies peelings sewages from apart costing houses or groups of the buildings. The more perfect way local peelings home sewages is offered in the manner of schemes.

Введение

Актуальной проблемой является очистка сточных вод от отдельно стоящих домов или группы зданий в неканализованных районах, так как в настоящее время с большой скоростью увеличивается количество загородных домов, не имеющих подключения к общей системе канализования.

Часто в качестве очистного сооружения в таких отдельно стоящих строениях используется дренажный колодец. Действуя по принципу отстаивания, он очищает сточные воды менее чем на 30 %. Остальные загрязнения остаются в почве, а исходящий запах распространяется на десятки метров. Загрязнение почв, грунтовых вод и водоемов сточными водами приобретает массовый характер. В результате резко ухудшается окружающая среда и, как следствие проживания в загрязненной среде, возрастает уровень кишечных, инфекционных, раковых и других заболеваний. Следовательно, необходимо применение эффективных и удобных локальных очистных сооружений для доведения качества очищаемых сточных вод до норм рыбохозяйственных водоёмов.

Разработке таких очистных сооружений и посвящена настоящая работа. Предлагаемая технологическая схема локальных очистных сооружений состоит из следующих стадий:

1. Подача сточных вод.
2. Механическая очистка.
3. Септик.
4. Аэробный биореактор I ступени (денитрификатор).
5. Аэробный биореактор II ступени (нитрификатор).
6. Вторичный отстойник.
7. Аэробный биореактор III ступени (доочистка).
8. Фильтр обеззараживания.
9. Выпуск очищенных сточных вод.

Септик, определение оптимальных параметров его работы

В данной схеме важное значение имеет септик, так как в нём происходит изначальная очистка сточных вод. Септик это сооружение, предназначенное для сбора и очистки хозяйственно-бытовых сточных вод от индивидуальных жилых домов, объектов малоэтажной застройки, коттеджей при отсутствии центральной системы канализации. В работе септика заложен принцип гравитационного отстаивания и биологической доочистки с использованием биоферментных препаратов, а также почвенных естественных и принудительных методов доочистки. В септике сточные воды проходят первичную микробиологическую обработку. Благодаря этой обработке, а также разбавлению содержимым септика свежие порции стоков частично гомогенизируются и доводятся до однородного состояния [1]. Так как в современных условиях большего распространения получило использование септиков, состоящее из 3 этапов – прием стоков, очистка стоков и отведение очищенных стоков в грунт или откачка, то зачастую необходимо прибегать к вызову ассенизационных машин, что к тому же приводит к дополнительным тратам. Приведённая выше схема позволяет осуществить комплексную и полную очистку сточных вод.

Данная статья посвящена рассмотрению оптимальных условий работы септика.

В септике протекает процесс анаэробного сбраживания. На данный процесс основное влияние оказывают следующие факторы: наличие ингибиторов и токсичных веществ, концентрация микроорганизмов, pH среды, окислительно-восстановительные условия среды.

Среди ингибиторов выделяют вещества, которые образуются в процессе метанового сбраживания (лёгкие жирные кислоты – ЛЖК, водород), и веще-

ства, поступающие непосредственно со сточными водами (сульфат-ионы, тяжёлые металлы, аммиак, сероводород). При этом на первый план выходит эффект синергизма. Например, сульфат-ионы сами по себе не обладают высокой токсичностью, но их присутствие приводит к активации сульфатвосстанавливающих бактерий (СВВ), которые подавляют действие метанобразующих бактерий. Процесс сульфатредукции является значительно более энергетически выгодным, чем реакции метанобразования. Кроме того, продуктом жизнедеятельности СВВ является сильный ингибитор метанового брожения – сероводород.

Естественно, что каждый ингибитор имеет своё пороговое значение и pH среды, при котором прекращается процесс метанобразования.

Важнейшим фактором является концентрация микроорганизмов. Следовательно, чем она выше, тем выше производительность реактора. В данном случае положительным является то обстоятельство, что микроорганизмы способны образовывать флоккулы, гранулы, биоплёнки на специальных насадках. При этом ферментативная активность бактерий практически полностью сохраняется. Создание таких локальных структур с плотной упаковкой бактерий приводит к изменению как некоторых свойств последних, так и их микроокружения. Например, анаэробная биопленка способна поддерживать в близлежащей к ней жидкой среде оптимальные условия (pH, Eh) для ее функционирования и является более устойчивой к воздействию токсических веществ [2].

Для исследования влияния септиков на процесс биологической очистки сточных вод от загородных домов и отдельно стоящих зданий рассматривалась модель септика, имеющая размеры $3,2 \times 1,5 \times 1,5$ м. Септик снабжён ершовой насадкой для прикрепления анаэробных микроорганизмов.

Модель позволяет оценить закономерности изменения компонентов состава сточной жидкости во времени при залповых сбросах загрязняющих веществ со сточной жидкостью в септик. В данную установку поступают так называемые «серые» хозяйственные воды, которые включают сточные воды от умывальников, кухонных раковин, ванн, душа, стирки. В септике необходимо обеспечить анаэробные условия, то есть исключить возможность попадания кислорода в установку при его обслуживании.

В качестве индикатора эффективности анаэробных процессов брожения в септике были выбраны синтетические поверхностно активные вещества (СПАВ). Данный выбор связан с тем, что СПАВ в первой ступени аэробного

биореактора при отсутствии свободноплавающего активного ила дают интенсивное пенообразование и нарушают процессы очистки сточной жидкости.

На рис. 1 графически представлен процесс уменьшения концентрации СПАВ в зависимости от продолжительности обработки сточных вод в септике.

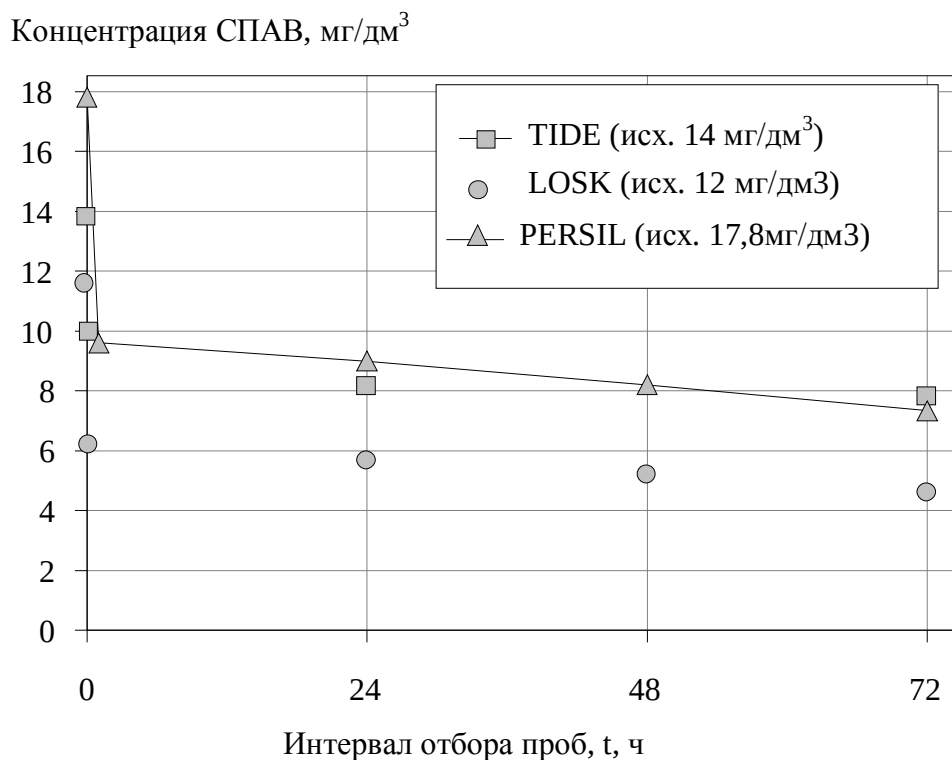


Рис. 1. Зависимость концентрации СПАВ от продолжительности обработки сточных вод в септике

Данный график свидетельствует о протекании процессов анаэробной деградации СПАВ биоценозом микроорганизмов, накопленных в осадке и на ершовой насадке внутри анаэробного биореактора. Как следует из графика, уже через сутки концентрация различных видов СПАВ в сточной жидкости после септика снижается до уровня менее 10 мг/дм³, когда вспенивание не влияет на процесс последующей аэробной биологической очистки сточных вод.

Состав сточной жидкости на выходе из септика является показателем эффективности его работы, так как в септике распадаются взвешенные вещества и трудноокисляемые растворённые в воде органические соединения, в том числе и СПАВ, трансформируемые в такие вещества, как летучие жирные кислоты (ЛЖК).

Кроме того, показателем эффективности работы септика является величина окислительно-восстановительного потенциала. Выходящая из септика анаэробно обработанная сточная жидкость имеет отрицательный по величине окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) E_h , значение которого понижается с увеличением продолжительности обработки стока в септике.

На рис. 2 представлен график изменения окислительно-восстановительного потенциала в зависимости от продолжительности обработки сточных вод в септике. Окислительно-восстановительный потенциал снижается с +190 мВ на входе в септик до –110 мВ на выходе.

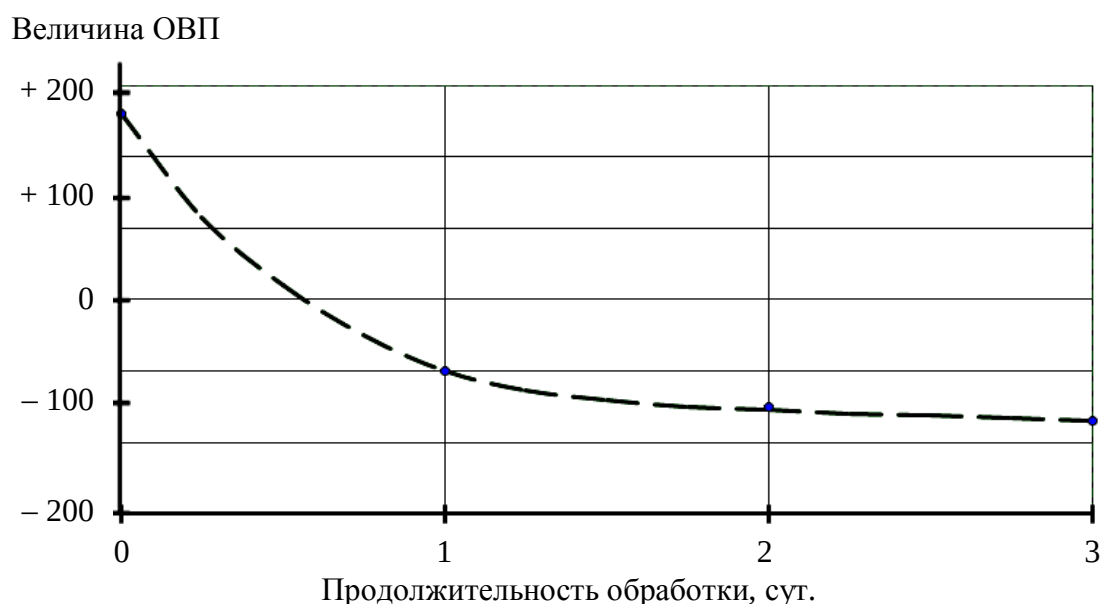


Рис. 2. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от продолжительности обработки сточных вод в септике

Выводы

Таким образом, септик, как начальная стадия обработки сточных вод при локальной биологической очистке, является важным элементом технологического процесса.

Септик обеспечивает деструкцию СПАВ, что во многом облегчает и улучшает работу последующих стадий технологического процесса. При этом важным условием является тот факт, что наименьшая концентрация СПАВ достигается после 72 часов обработки в септике.

Кроме того, окислительно-восстановительный потенциал достигает оптимального значения также на третьи сутки работы данной части индивидуальной схемы очистки бытовых сточных вод.

Список литературы: 1. Гончарук Е.И. Малогабаритные очистные сооружения канализации / [Е.И. Гончарук, А.И. Давиденко, Я.М. Каминский и др.]. – К.: Будівельник, 1974. – 680 с. 2. Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод: учебник для вузов / С.В. Яковлев. – М.: АСВ, 2004. – 704 с.

Поступила в редколлегию 06.04.11

УДК 541.1; 666.295.5

Г.В. ЛИСАЧУК, докт. техн. наук, професор, НТУ «ХП»,
О.Я. ПИТАК, канд. техн. наук, наук. співр., НТУ «ХП»,
В.В. ЦОВМА, аспірант, НТУ «ХП»,
Ю.Д. ТРУСОВА, ст. наук. співр., НТУ «ХП»,
Л.О. БІЛОСТОЦЬКА, канд. техн. наук, ст. наук. співр., НТУ «ХП»,
Л.В. ПАВЛОВА, наук. співр., НТУ «ХП»

СУБСОЛІДУСНА БУДОВА СИСТЕМИ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$

В статті представлені результати теоретичних досліджень в маловивченій системі оксидів $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$, а саме: виконана її триангуляція, встановлені вірогідні парні взаємодії, розраховано евтектики та геометро-топологічні характеристики. Виявлено процес перебудови конод при температурі 1100 К

В статье представлены результаты теоретических исследований в малоизученной системе оксидов $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$, а именно: выполнена ее триангуляция, установлены вероятные парные взаимодействия, рассчитаны евтектики и геометро-топологические характеристики. Выведен процесс перестройки коннод при температуре 1100 К.

In the article the results of theoretical researches are presented in the insufficiently known system of oxides of $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$, namely: its triangulation is executed, the credible pair interactions are set, eutectics and geometer-topology descriptions is expected. The process of alteration of conodes is deduced at a temperature 1100 K.

Вступ. В технології композиційних покриттів різного призначення відзначено підвищений інтерес до оксиду олова (IV), що характеризується наявністю валентних електронів на оболонках s^2p^2 і виявляє здатність входження атомних груп $[\text{SnO}_4]$ у кремнекисневий каркас безлужного розплаву, зміцнюючи його або навпаки деформуючи сітку. З використанням цього оксиду склокристаліч-

ні композиції набувають низки унікальних властивостей: зменшується коефіцієнт розширення при заміні SiO_2 на SnO_2 і стимулюється тонка рівномірна кристалізація, що є однією з умов створення матеріалів з високою щільністю та конструкційною міцністю.

Вивчення літературних даних для трикомпонентних безлужних силікатних систем показали, що система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ не була раніше досліджена в повному обсязі. Виходячи з даного факту, дослідження, що скеровані на одержання нових даних в цій системі, є актуальними та перспективними.

Методи розрахунків на діаграмах стану відповідають прийнятим у теоретичних фізико-хімічних дослідженнях багатокомпонентних систем [1, 2].

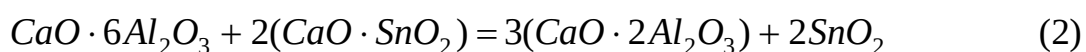
В якості вихідних були вивчені літературні дані бінарних систем, які будують дану трикомпонентну. Пошук показав наявність даних для двокомпонентної системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ [3], що є простою евтектичною з температурою евтектики 1620°C . Бінарна система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ широко відома в технології кераміки і докладно досліджена в роботах А.С. Бережного [4].

З даних роботи [5] отримано відомості про існування у бінарній системі $\text{CaO} - \text{SnO}_2$ сполук $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$ і $2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$. Система досліджувалася Дітцелем в субсолідусній області [3]. Сполуки $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$ і $2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$ стійкі приблизно до 1800°C . Вище цієї температури відбувається сильне випарювання SnO_2 і, у зв'язку з цим, визначити температуру плавлення вказаних сполук не вдається. Надалі, за відсутності відомостей, в розрахунках приймаємо саме цю температуру, як таку яка є температурою плавлення вказаних сполук.

Теоретичні дослідження. На основі літературних даних виконано тріангуляцію системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ шляхом побудування перетинів усіх можливих парних взаємодій – конод для цієї системи, які надані на рисунку 1.

Співіснування фаз в багатокомпонентній системі визначалося за розрахунковими значеннями енергії Гіббса для протікання реакції обміну у взаємних системах.

Вірогідність утворення та співіснування фаз в досліджуваній системі встановлювалася за значеннями енергії Гіббса, що були розраховані в інтервалі температур $600 - 1600\text{ K}$ для наступних реакцій:



$$3(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) + 2(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) = \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + 2(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (3)$$

$$2(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) + 2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 = 4(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{SnO}_2 \quad (4)$$

$$2(\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3) + 5(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) = 12(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5\text{SnO}_2 \quad (5)$$

$$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 = 2(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{SnO}_2 \quad (6)$$

$$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + 5(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) = 6(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5\text{SnO}_2 \quad (7)$$

$$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 = 2(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \quad (8)$$

$$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + 5(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) = 6(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (9)$$

$$2(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 5\text{SnO}_2 = 14(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (10)$$

$$4(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 17\text{SnO}_2 = 14(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) + 17(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (11)$$

$$6(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 32.5\text{SnO}_2 = 7(\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3) + 32.5(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (12)$$

$$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{SnO}_2 = 7(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (13)$$

$$2(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 17\text{SnO}_2 = 7(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) + 17(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (14)$$

$$6(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 65\text{SnO}_2 = 7(\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3) + 65(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (15)$$

$$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + 5(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) = 7(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (16)$$

$$2(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 17(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) = 7(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) + 17(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (17)$$

$$6(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 65(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) = 7(\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3) + 65(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (18)$$

$$2(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 9(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) = 17(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 9\text{SnO}_2 \quad (19)$$

$$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \quad (20)$$

$$4(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5\text{SnO}_2 = 2(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) + 5(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (21)$$

$$12(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 17\text{SnO}_2 = 2(\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3) + 17(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (22)$$

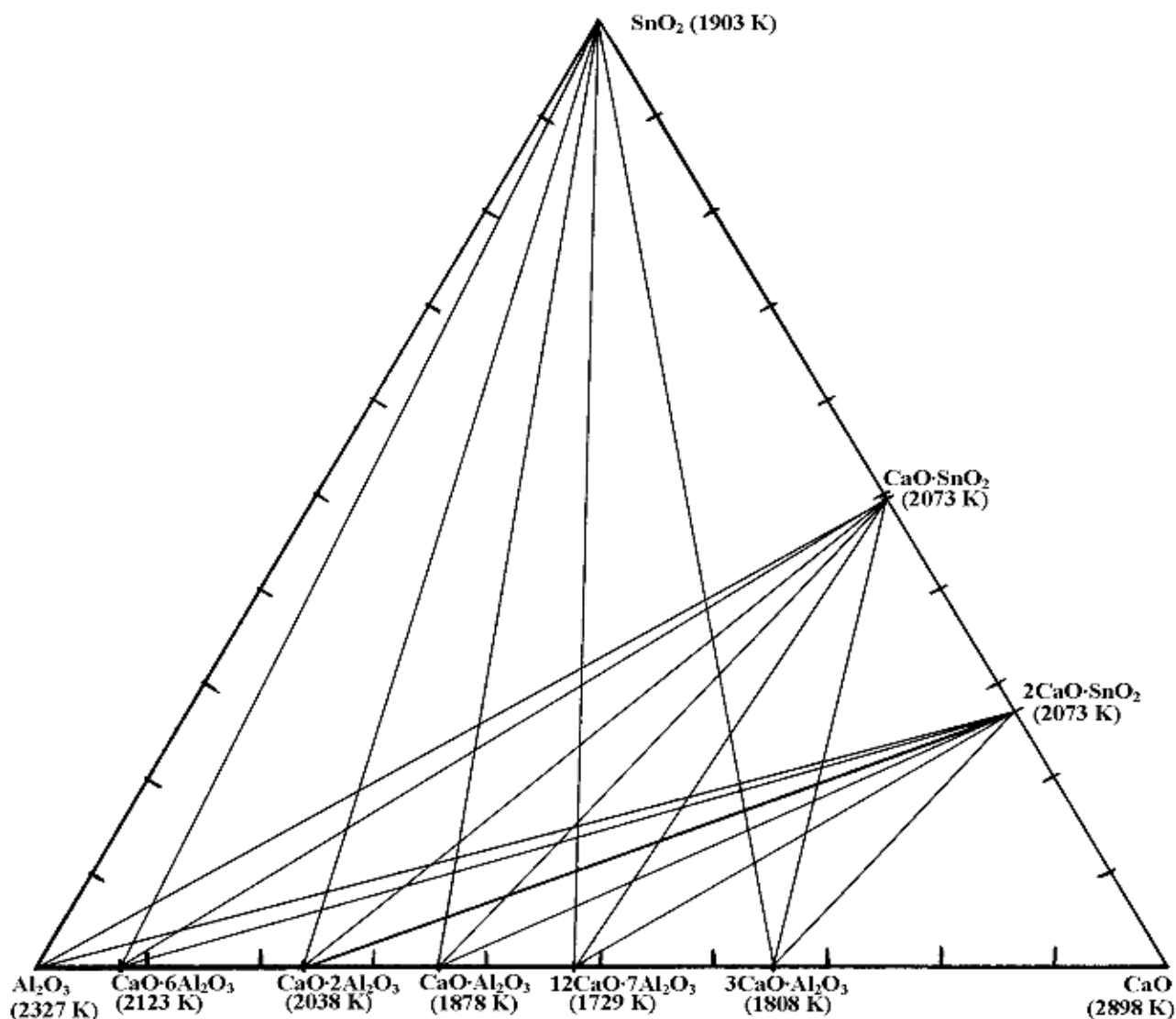
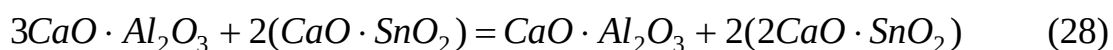
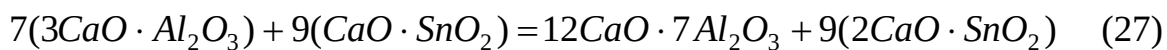
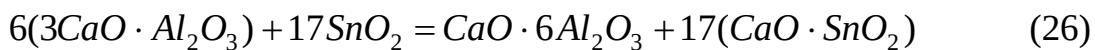
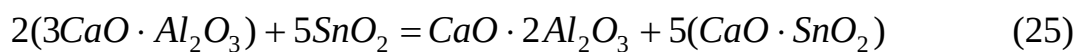
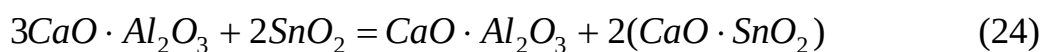
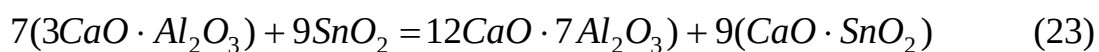


Рис. 1. Перетинання ймовірних конод в системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$

Для речовин $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$ і $2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$ з літературних даних відомі тільки їх стандартні значення ентальпії та ентропії [4 – 6].

За відсутності рівнянь залежностей теплоємності від температури $C_p = f(T)$ їх значення було встановлено розрахунковим шляхом за методом [5].

Вихідні дані для термодинамічних розрахунків взяті з робіт [4, 6 – 10] і наведені в таблиці.

Таблиця

Термодинамічні константи речовин

Формули сполук	Температура плавлення, К	$-\Delta H^0_{298}$, ккал / моль	S^0_{298} , кал / моль · град	$C_p = f(T)$		
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
CaO	2898	151,9	9,5	11,67	1,08	-1,56
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2327	400,48	12,17	27,43	3,06	-8,47
$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	1903	2549,4	73,8	138,736	96	-5,311
$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	2123	957,06	42,5	66,09	5,48	-17,8
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2038	556,18	27,3	36,01	9,98	-7,26
$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	1878	4640,16	249,7	301,96	65,5	-55,3
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1729	851	49,1	62,28	4,58	-12,09
SnO_2	1808	138,3	12,5	17,66	2,4	-5,16
$\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$	2073*	305,2	18,6	26,574	5,246	-2,963
$2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$	2073*	456,6	28,8	35,978	7,774	-1,044

* – Визначено за допомогою розрахунків

За результатами проведених розрахунків для реакцій 1 – 29 встановлено, що при температурі 1100 К в розглянутій системі має місце перебудова конод, тому надалі розглядали будову системи до 1100 К, та після температури в 1100 К.

До температури 1100 К в системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ присутні наступні парні взаємодії: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{SnO}_2$ і $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{SnO}_2$. (рис. 2).

Після температури 1100 К в системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ присутні такі парні взаємодії: $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{SnO}_2$ і $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{SnO}_2$.

Діаграма стану системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ представлена на рис. 3.

Наведена трикомпонентна система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ при температурі

до 1100 К розбивається на 8 елементарних трикутників:

1. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.
3. $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.
4. $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.
5. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.
6. $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.
7. $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{SnO}_2$.
8. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{SnO}_2 - \text{CaO}$

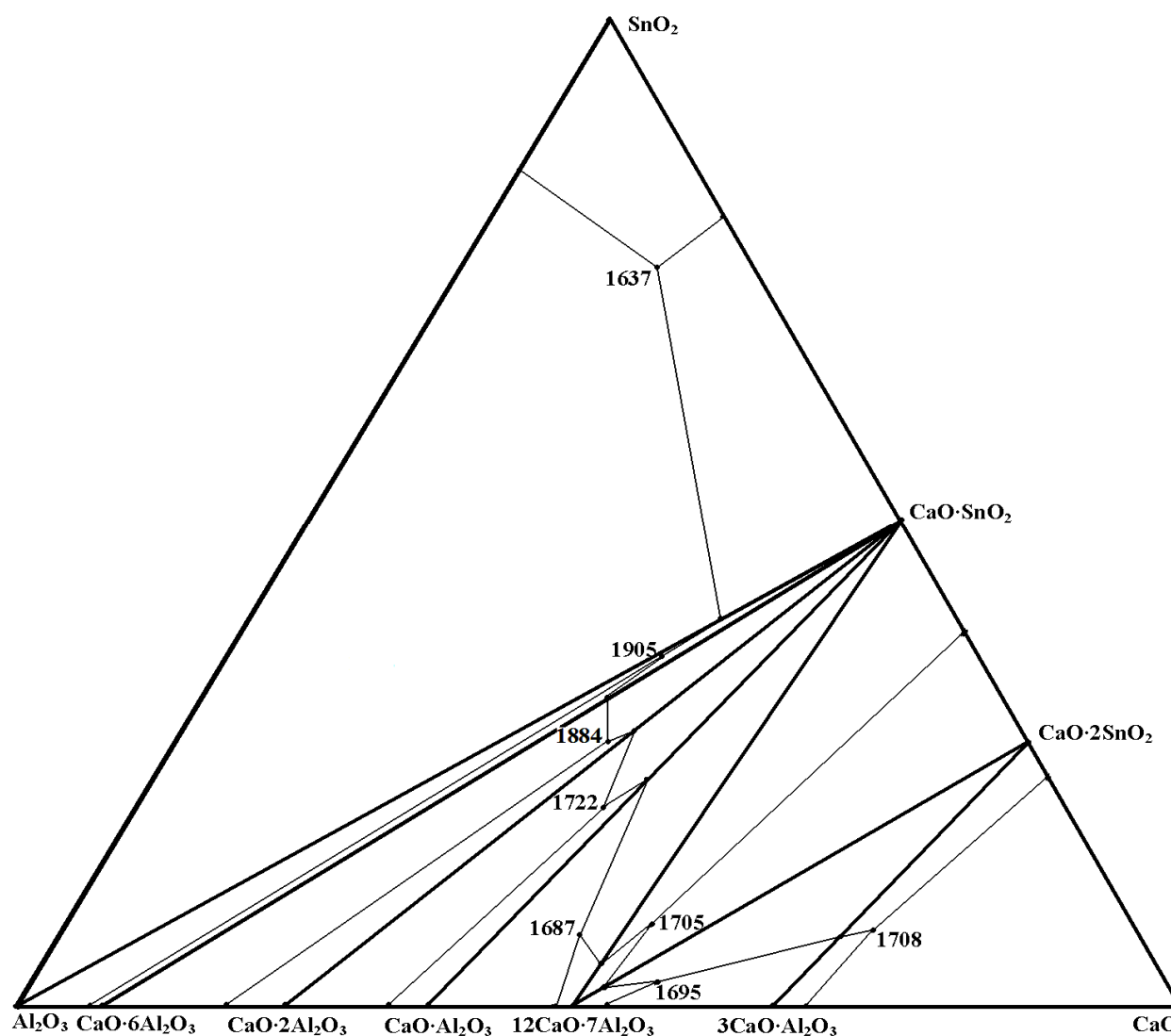


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ до 1100 К

Співвідношення поміж визначеними фазами в системі до температури 1100 К можуть бути описані топологічним графом нижченаведеного виду (рис. 4).

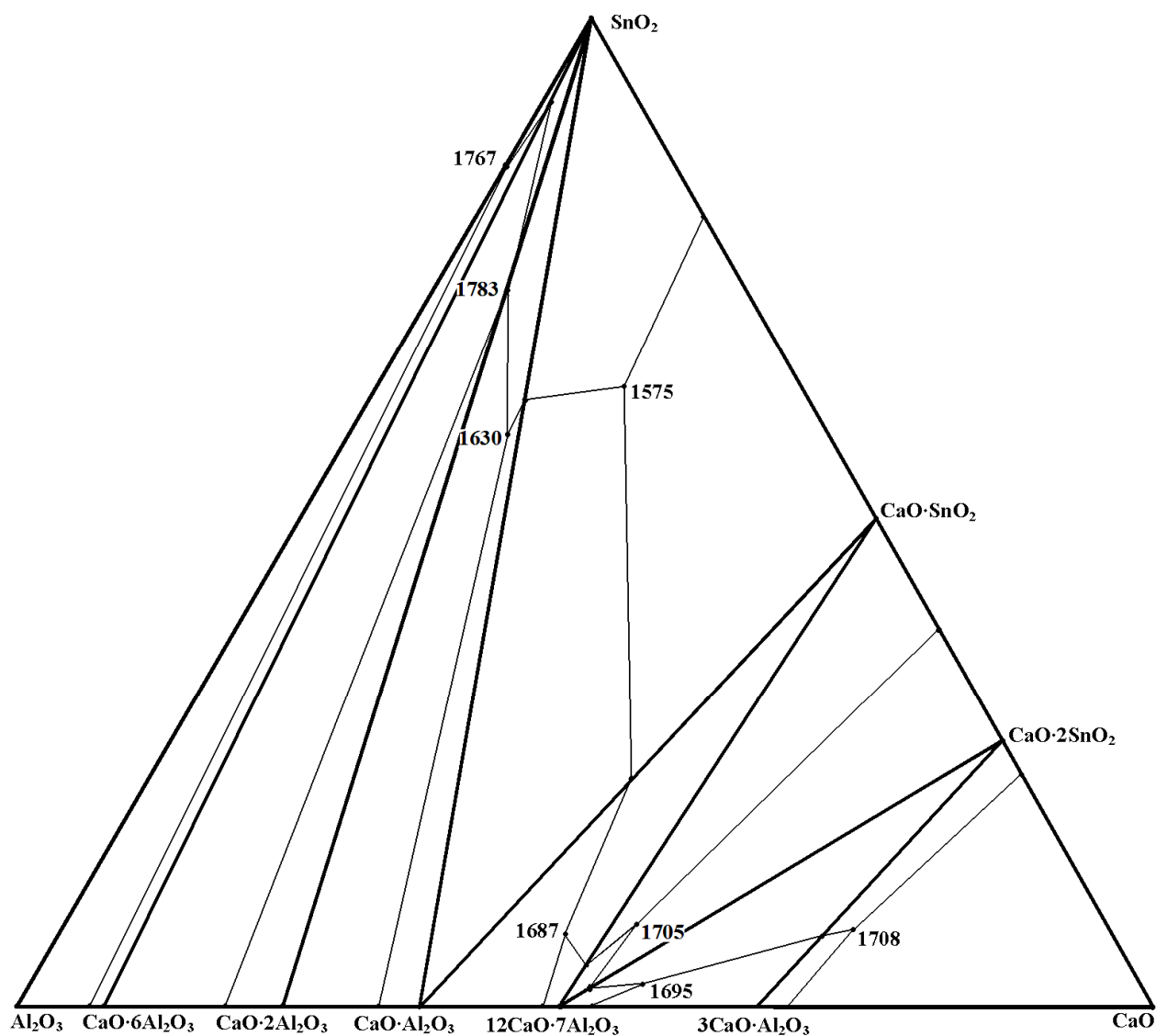


Рис. 3. Діаграма стану системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ після 1100 К



Рис. 4. Топологічний граф системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ до 1100 К

Після температури 1100 К в системі відбувається зміна будови конод, а саме, утворюються такі елементарні трикутники:

1. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$.
2. $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.
3. $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.
4. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.
5. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.
6. $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.



Співвідношення поміж визначеними фазами в системі вище температури 1100 К можуть бути описані топологічним графом нижченаведеного виду (рис. 5).



Рис. 5. Топологічний граф системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ після 1100 К

Співпадіння виду обох графів свідчить про однаковий характер взаємодії в системі поміж складаючими її фазами і відсутність складних фазових переходів та нестабільності сполук.

Виходячи з рисунку 2 та рисунку 3, були висловлені припущення, що будова трикомпонентної системи становить певний інтерес для технології фарфору та високотемпературного фаянсу.

Але в цій трикомпонентній системі всі елементарні трикутники обов'язково містять в своєму складі такі сполуки як $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$ та $\text{CaO} \cdot 2\text{SnO}_2$, що розкладаються на складові оксиди вище температури 2073 К і можуть створювати певні проблеми при розробці керамічних виробів на основі цієї системи.

До температури 1100 К представляє інтерес елементарний трикутник $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$, тому що він займає найбільшу площу, що зумовлює більш вірогідне отримання необхідних сполук.

Вище 1100 К (рис. 3) система складається з 8 елементарних трикутників, три з яких ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) не містять сполук станатів кальцію, які є нестабільними з підвищенням температури.

Наведені елементарні трикутники є також привабливими з точки зору присутності алюмінатів кальцію, які підвищують міцність та показники зносостійкості готових виробів.

Для створення таких покриттів було обрано елементарний трикутник $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, який є перспективним для технології будівельних матеріалів.

Висновки.

Виходячи з наведеного, можна з впевненістю заключити, що в розроблених зносостійких композиціях в системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ проходять усі необхідні процеси взаємодії оксидів та їхніх сполук, а присутність алюмінатів кальцію гарантуватиме отримання матеріалів з підвищеними показниками зносостійкості та мікротвердості.

Одержані розрахункові дані мають теоретичну цінність для фізико-хімії силікатів та практичне значення для технології композиційних покриттів по кераміці.

Список літератури: 1. *Бережний А.С.* Фізико-хімічні системи тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів: навчальний посібник / [А.С. Бережний, Я.М. Пітак, О.Д. Пономаренко, Н.П. Соболев]. – К.: НМК ВО, 1992. – 172 с. 2. *Пітак Я.М.* Розрахунки вихідних термодинамічних даних: методичні вказівки до практичних занять для студентів спеціальності 7.091609 денної та заочної форм навчання / [Я.М. Пітак, С.М. Биканов, О.М. Проскурня, О.Ю. Федоренко]. – Х.: ХДПУ, 2000. – 20 с. 3. *Торопов Н. А.* Диаграммы состояния силикатных систем: справочник в четырех выпусках / [Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева]. – Л.: Наука, 1969. – Вып. 1: Двойные системы. – 1969. – 824 с. 4. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с. 5. *Минералы: справочник. Диаграммы фазовых равновесий: справочник в 2-х выпусках* / [Отв. ред. Ф.В. Чухров, И.А. Островский, В.В. Лапин]. – М.: Наука, 1974. – Вып. 1: Фазовые равновесия, важные для технического минералообразования. – 514 с. 6. *Термические константы веществ: справочник в X выпусках* / [под ред. В.П. Глушко]. – М.: Изд-во АН СССР, 1979. – Вып. IX. – 486 с. 7. *Бабушкин В.И.* Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedlov-Петросян. – М.: Гос. изд-во литературы по стр-ву, архитектуре и стр-ным материалам, 1962. – 682 с. 8. *Бабушкин В.И.* Термодинамика силикатов / [Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedlov-Петросян О.П.]; под ред. О.П. Мchedlov-Петросяна. – [4-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. 9. *Минералы: справочник. Диаграммы фазовых равновесий: справочник в 2-х выпусках* / [Отв. ред. Ф.В. Чухров, И.А. Островский, В.В. Лапин]. – М.: Наука, 1974. – Вып. 2: Фазовые равновесия, важные для технического минералообразования. – 516 с. 10. *Торопов Н. А.* Диаграммы состояния силикатных систем: справочник в 4-х вып. [Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин и др.]. – Л.: Наука, 1972. – Вып. 3: Тройные силикатные системы. – 448 с.

Поступила в редколлегию 11.04.11

С.І. АВІНА, мол. наук. співроб., НТУ «ХПІ»,
А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
Г.В. МИКИША, мол. наук. співроб., НТУ «ХПІ»

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОКИСНЕННЯ АМІАКУ ПІД ТИСКОМ

В статті досліджено в лабораторних умовах процес окиснення аміаку киснем повітря під тиском 0,716 МПа в залежності від лінійної швидкості газового потоку, часу контактування та кількості платиноїдних сіток в реакторі. Встановлені кінетичні залежності ступеня конверсії аміаку від лінійної швидкості газового потоку та часу контактування реагентів.

В статье исследовано в лабораторных условиях процесс окисающего аммиака кислородом воздуха под давлением 0,716 МПа в зависимости от линейной скорости газового потока, времени контактирования и количества платинойдных сеток в реакторе. Установленные кинетические зависимости степени конверсии аммиака от линейной скорости газового потока и времени контактирования реагентов.

In the article was researched in the laboratory conditions the process of oxidation of ammonia by air oxygen under pressure 0,716 MPa depending on the linear velocity of gas flow, time and number of contacting platinum mesh reactor. The kinetic dependences of the conversion of ammonia linear velocity of gas flow and time of contacting of reagents was find.

В усіх індустріально розвинутих країнах світу нітратна промисловість, на сьогоднішній день, є однією із провідних галузей, яка невпинно розвивається та удосконалюється. Відомо, що в теперішній час практично єдиним промисловим способом отримання нітратної кислоти є контактне окиснення аміаку киснем повітря з наступним поглинанням отриманих оксидів нітрогену водою [1 – 2]. В процесі каталітичного окиснення аміаку до оксиду нітрогену II використовують каталізаторні сітки на основі металів платинової групи (платина, паладій, родій) [3].

Нами були проведені кінетичні дослідження процесу окиснення аміаку в оксид нітрогену (II) на в'язаному платиноїдному каталізаторі (95 % – Pt, 5 % – Rh). В даній роботі усі лабораторні дослідження проводились проточним методом на укрупненій лабораторній установці, яка дозволяє моделювати промислові умови під тиском 0,716 МПа. Концентрацією аміаку при всіх дослідження складала 10,5 – 10,8 об. %, температура процесу 1143 – 1193 К.

Ступінь конверсії аміаку вивчали в залежності від:

- лінійної швидкості газового потоку, м/с: 1 – 3 – 5 – 7;
- кількості сіток, шт.: 4 – 6 – 8 – 10 – 12 – 14;
- часу контактування, $\tau \cdot 10^{-4}$ с: 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0.

Окиснення аміаку являється одним із швидкопротекаючих і селективних каталітичних процесів, який протікає близько до швидкості вибуху. Ступінь перетворення аміаку в оксид нітрогену залежить від часу перебування аміачно-повітряної суміші (АПС) в зоні каталізатора [4].

На рис. 1 наведено вихід оксиду нітрогену (II) в залежності від часу контактування та лінійної швидкості при температурі 1173 К.

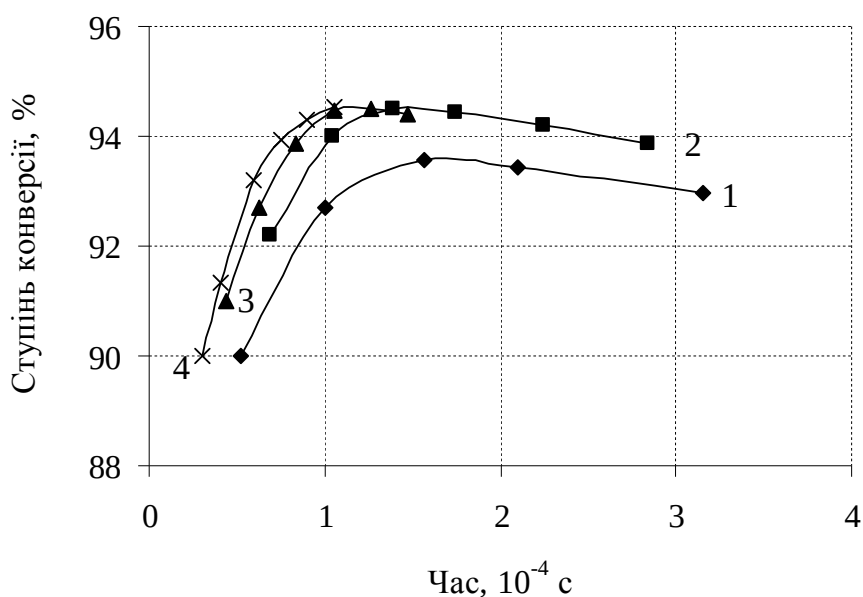


Рис. 1. Залежність ступеня конверсії аміаку від часу контактування.
 $T=1173$ К. Лінійна швидкість, м/с: 1 – 1, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7.

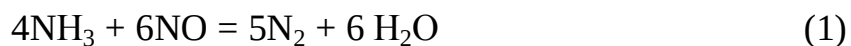
Отримані експериментальні дані свідчать про те, що при зміні часу контактування АПС з каталізатором вихід оксиду нітрогену проходить через максимум. Найвищому ступеню конверсії відповідає оптимальний час контактування, що знаходиться в межах $1,0 - 1,5 \cdot 10^{-4}$ с.

При малих швидкостях та високих температурах можливо передчасне перетворення аміаку до елементарного нітрогену або закису азоту (N_2O) з участю стінок реактора, які ініціюють цей процес. Можлива і зворотна дифузія продуктів реакції, яка створює сприятливі умови для протікання реакції, в ході якої утворюється нітроген.

Із збільшенням швидкості газового потоку ступінь конверсії спочатку збільшується внаслідок зменшення часу перебування суміші в зоні високої

температури, при цьому збільшується швидкість доступності кисню до поверхні каталізатора та прискорюється десорбція продуктів реакції, але збільшення швидкості доступу аміаку до поверхні каталізатора не впливає на вихід оксиду нітрогену тому, що активні центри каталізатора заняті адсорбованим киснем, що виключає можливість окиснення аміаку до елементарного нітрогену.

Подальше зростання швидкості подачі аміачно-повітряної суміші, тобто зменшення часу контактування по зрівнянню з оптимальним призводить до зниження ступеня перетворення аміаку в оксид нітрогену за рахунок проскакування його через сітчастий каталізатор та взаємодії в об'ємі за каталізатором із продуктом реакції – оксидом нітрогеном [5].



Як відомо, реакція окиснення аміаку протікає у зовнішньодифузійній області, тому лінійна швидкість газового потоку при постійному часі контактування оказує суттєвий вплив на цей процес (рис. 2) особисто, при малому часі контактування.

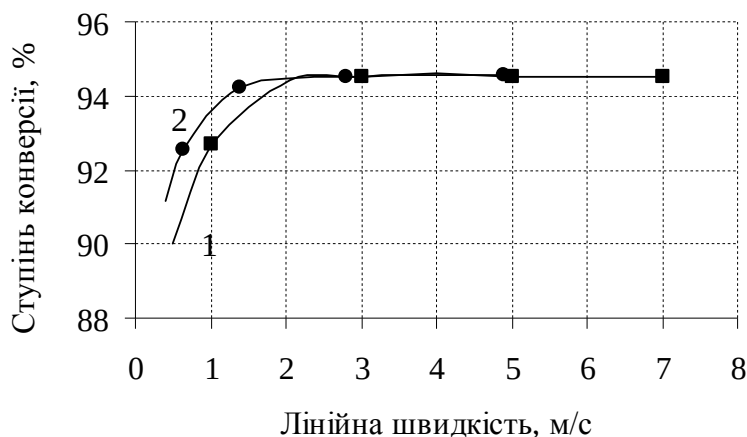


Рис. 2. Залежність ступеня конверсії аміаку від лінійної швидкості.
Час контактування, 10^4 с: 1 – 1, 2 – 1,5.

Так збільшення швидкості з 1 до 7 м/с при часі контактування $1,5 \cdot 10^{-4}$ с підвищує вихід оксиду нітрогену (II) з 91 до 94,5 об. %.

Зовнішньодифузійне гальмування поліпшує вибірковість процесу по оксиду нітрогену (II) внаслідок більш сильного уповільнення швидкості окиснення NH_3 в N_2 по зрівнянню зі швидкістю окиснення NH_3 в NO .

Але, при малих коефіцієнтах обміну між компонентами газового потоку і поверхнею каталізатора відбувається накопичування оксиду нітрогену (II), завдяки малої швидкості його десорбції, взаємодії з адсорбованим аміаком при малому часі контактування, або часткового розкладання при великому часі контактування. Збільшення лінійної швидкості сприяє оптимальному обміну оксиду нітрогену (II) з поверхнею каталізатора та газовим потоком, збільшує його десорбцію та пригнічує протікання реакції утворення нітрогену.

Аналіз отриманих кінетичних даних, необхідність зовнішньодифузійного гальмування показує на можливість проведення процесу окиснення аміаку при високих лінійних швидкостях 2 – 8 м/с.

В промислових реакторах лінійна швидкість газового потоку підтримують в межах 3 – 5 м/с при тиску 0,5 – 0,8 МПа. Це обмеження зв'язано із зростаючими втратами платиноїдів при збільшенні лінійної швидкості та необхідності встановлювати ефективну очистку аміаку та повітря для видалення різного роду домішок, які отруюють каталізатор, що збільшують його втрати та знижують вихід оксиду нітрогену (II). Але це не являється механізмом впливу лінійної швидкості газового потоку, а є елементами технології нітратної кислоти.

Таким чином, отримані кінетичні закономірності дозволяють визначити оптимальний вихід оксид нітрогену (II). Для забезпечення його максимального виходу при окисненні аміаку під тиском необхідно проводити процес при оптимальних часі контактування та лінійній швидкості газового потоку, збільшених температурах. Знаходження оптимальних технологічних режимів процесу окиснення аміаку під тиском зв'язано з проведенням техніко-економічного аналізу з урахуванням отриманих кінетичних залежностей.

Список літератури: 1. Товажнянський Л.Л.. Технологія зв'язаного азоту / [Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лобойко, Г.І. Гринь та ін.]; под. ред. О.Я. Лобойко. – Х.: НТУ «ХПІ», 2007. – 536 с. 2. Караваев М.М. Каталитическое окисление аммиака / М.М. Караваев, А.П. Засорин, Н.Ф. Клещев. – М.: Химия, 1983. – 232 с. 3. Gorywoda M.W. Warp knitted catalyst gauzes / M.W. Gorywoda, D.E Lupton // Nitrogen. – 1994. – № 209. – Р. 39 – 44. 4. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / [Под. ред. В.М. Олевского]. – М.: Химия, 1985. – 400 с. 5. Лобойко А.Я. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ / [А.Я. Лобойко, В.В. Кутовой, А.С. Савенков и др.]; под ред. А.Я. Лобойко. – Х.: Основа, 1993. – 216 с.

Надійшла до редколегії 15.04.11

І.Л. КРАСНІКОВ, канд. техн. наук, доцент, НТУ «ХПІ»,
В.І. ТОШИНСЬКИЙ, докт. техн. наук, зав. кафедрою, НТУ «ХПІ»,
Ю.А. БАБІЧЕНКО, канд. техн. наук, доцент, УкрДАЗТ, Харків

УПРАВЛІННЯ АМІАЧНОЮ ТУРБОКОМПРЕСОРНОЮ ХОЛОДИЛЬНОЮ УСТАНОВКОЮ В УМОВАХ ПРИСУТНОСТІ В ХОЛОДОАГЕНТІ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ

Розглянуті особливості роботи аміачної холодильної установки агрегату синтезу аміаку в умовах коливання температури атмосферного повітря і вмісту в холодоагенті інертних газів. Одержані кількісні залежності впливу вказаних факторів на холодопродуктивність холодильної установки. Розроблено систему автоматичного управління холодопродуктивністю холодильної установки в умовах забруднення холодоагенту інертними домішками.

Рассмотрены особенности работы аммиачной холодильной установки агрегата синтеза аммиака в условиях колебания температуры атмосферного воздуха и содержания в хладагенте инертных газов. Получены количественные зависимости влияния указанных факторов на холодопроизводительность холодильной установки. Разработана система автоматического управления холодопроизводительностью установки в условиях загрязнения хладагента инертными примесями.

The features of the ammonia refrigeration unit for ammonia synthesis under conditions of temperature variations of air content in the refrigerant and inert gases. Obtain quantitative influence of these factors depending on the cooling capacity of the refrigeration unit. A system for automatic control of cooling capacity installed in the refrigerant contamination inert impurities.

В сучасних агрегатах синтезу аміаку холод одержують в аміачних турбокомпресорних холодильних установках, які в якості холодоагенту використовують продукційний аміак. Найважливішим показником роботи холодильної установки є тиск конденсації пари холодоагенту в повітряному конденсаторі після турбокомпресору.

Підвищення тиску конденсації понад 2,4 МПа спричиняє до падіння подачі компресора і до зниження холодопродуктивності установки. Основними причинами підвищення тиску конденсації є зростання температури атмосферного повітря і накопичення у системі інертних домішок (азоту, водню, метану і аргону), що надходять із продукційним аміаком [1]. Для уникнення надмірного накопичення цих газів їх безперервно видаляють із ресиверу повітряного конденсатора із танковими газами. Проте, існуюча система автоматичного управління не дозволяє визначити який із названих факторів призво-

дить до зростання тиску конденсації. Тобто відсутній параметр, що дозволяє визначити кількість інертних газів, необхідних для вилучення з холодильної системи. Це і призводить до можливого зниження холодопродуктивності установки внаслідок накопичення інертів, а також до перевитрати електроенергії в апаратах повітряного охолодження.

Завданням досліджень було створення системи автоматичного управління турбокомпресорною холодильною установкою, яка дозволяє проводити процес конденсації пари холодоагенту в умовах коливань температури атмосферного повітря з визначенням причин підвищення тиску конденсації.

Дослідження проводилися за допомогою детермінованої математичної моделі процесу конденсації в холодильній станції, що враховує присутність у холодильній системі азоту, водню, метану і аргону. Модель дозволяє вирішувати такі завдання: по-перше, визначати поверхню теплообміну, що потрібна для конденсації певної кількості аміаку при постійному тиску конденсації; по-друге, визначати тиск конденсації при існуючій поверхні теплообміну. ММ дозволяє також обчислювати необхідну кількість та склад танкових газів, що вилучають із ресивера повітряного конденсатора [2].

Аналіз результатів моделювання показав, що існуюча поверхня теплообміну повітряного конденсатора (45000 м^2) не забезпечує потрібний тиск конденсації, якщо температура атмосферного повітря перевищує 26°C . Також встановлено, що параметром який визначає причину підвищення тиску за рахунок накопичення інертів, може бути перепад температур між рівноважною температурою конденсації чистої пари аміаку і фактичною температурою рідкого аміаку на виході конденсатора. Чим вище цей перепад, тим більше інертів знаходиться в циклі.

Графік залежності між перепадом температур і вмістом інертів у конденсаційній системі холодильної установки приведено на рис. 1.

Як видно з рисунка, при збільшенні вмісту інертів у системі з 0,05 % до 1,8 % перепад температур збільшується з 2 до 8°C . На основі одержаних функціональних залежностей було розроблено систему управління турбокомпресорною холодильною установкою яка відрізняється тим, що з метою підвищення продуктивності при зміні теплового навантаження додатково вимірюють температури повітря, що охолоджує повітряні конденсатори, рідкого аміаку на виході із конденсатора і перепад температур між температурою конденсації і температурою рідкого аміаку на виході із конденсатора.

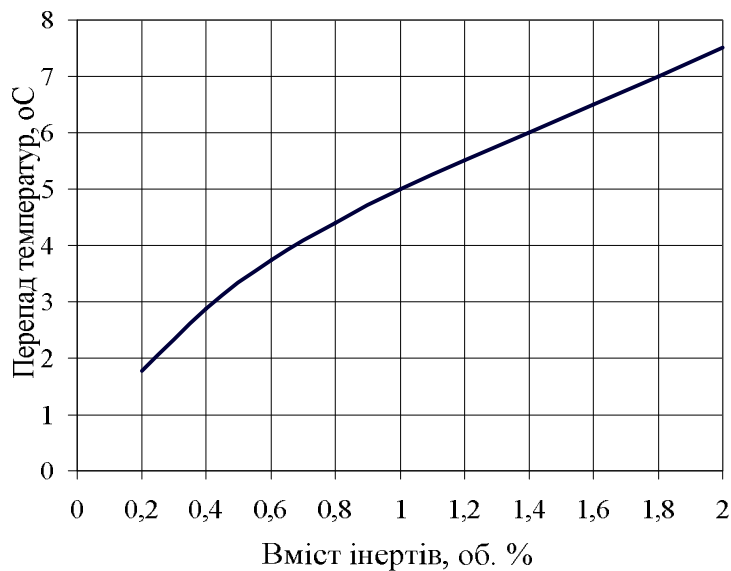


Рис. 1. Залежність перепаду температур від вмісту інертів в конденсаційній системі холодильної установки

На рис. 2 представлена запропонована авторами схема автоматизації аміачної турбокомпресорної холодильної установки [3].

На схемі показані турбокомпресор 1; шестисекційний повітряний конденсатор 2; ресивер 3 рідкого аміаку.

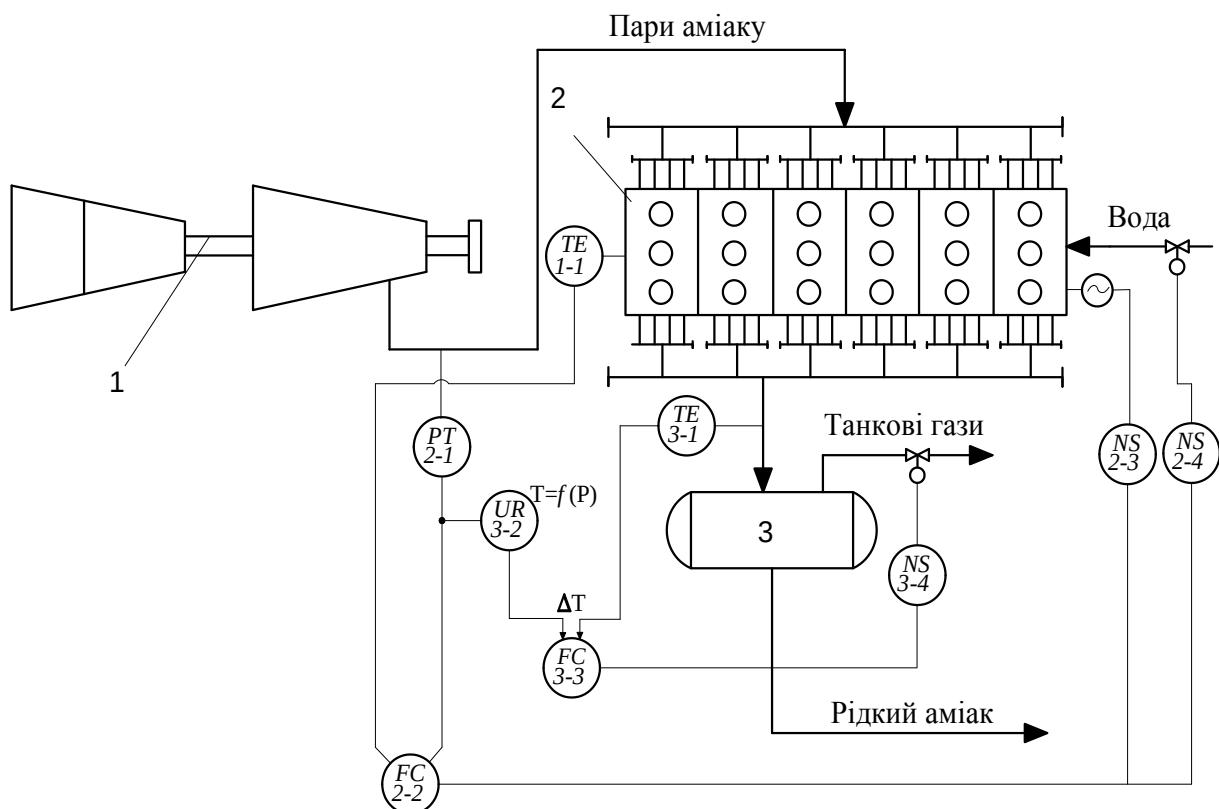


Рис. 2. Функціональна схема автоматизації конденсаційної системи аміачної турбокомпресорної холодильної установки

Схема керування працює в такий спосіб: з датчика 1-1 температури атмосферного повітря сигнал надходить на регулятор 2-2, куди також надходить сигнал з перетворювача тиску 2-1 парів аміаку після компресора. Якщо тиск перевищує граничне значення 2,4 МПа і температура атмосферного повітря більше 26 °С, то регулятор збільшує витрату охолоджуючого повітря в конденсатор. Якщо це не призводить до зниження тиску конденсації, то додатково включається подача обезсоленої води на зрошення конденсатора. Сигнал з перетворювача тиску 2-1 також поступає на перетворювач 3-2 тиску конденсації в рівноважну температуру конденсації. Цей сигнал разом з сигналом з датчика температури 3-1 рідкого холодоагенту на виході конденсатора надходить на регулятор 3-3. Якщо перепад температур перевищує граничне значення 6 °С, регулятор 3-3 збільшує витрату танкових газів з ресиверу конденсатора.

Висновки.

Розроблено схему автоматизації аміачної турбокомпресорної холодильної установки, що дозволяє стабілізувати холодопродуктивність установки при зміні зовнішніх теплових навантажень та кількості інертів.

Для керування процесом вилучення інертів запропоновано новий параметр – різницю температур між температурою рідкого аміаку на виході конденсаторів та рівноважною температурою конденсації чистого аміаку.

Це дозволяє визначати який фактор (зростання кількості інертів в циклі або зростання температури атмосферного повітря) спричиняє зростання тиску конденсації та виробляти відповідний керуючий вплив.

Одержані дані дозволяють знизити витрату електричної енергії в повітряних конденсаторах та зменшити втрати аміаку з танковими газами.

Список літератури: 1. Товажнянський Л.Л. Технологія зв'язного азоту: підручник / [Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лобойко, Г.Г. Гринь та ін.]: за ред. О.Я. Лобойка. – Х.: НТУ «ХП», 2007. – 536 с. 2. Бабіченко А.К. Дослідження експериментальних показників ефективності роботи відцентрового трикорпусного компресора з приводом від парової турбіни великотонажного агрегату синтезу аміаку / А.К. Бабіченко, В.І. Тошинський // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2008. – № 1/3 (31). – С. 3 – 5. 3. Пат. 2633 Україна, МКИ⁵ F25B49/00. Спосіб управління турбокомпресорною холодильною установкою / Бабіченко А.К., Василенко В.П., Блох Б.М., Бондаренко С.П., Красніков І.Л., Мартиненко А.Я.; заявитель і патентотримувач Северодонецьке виробниче об'єднання «Азот»; заявл. 15.03.94; опубл. 26.12.94, Бюл. № 5.

Надійшла до редколегії 18.04.11

А.Н. ДУБОВЕЦ, канд. техн. наук, доц., УИПА, Харьков,
В.И. ТОШИНСКИЙ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
М.А. ПОДУСТОВ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
И.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
Е.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

РАЗРАБОТКА РАДИОИЗОТОПНОГО ПРИБОРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОЙ СРЕДЫ И ТОЛЩИНЫ СТЕНОК ТРУБОПРОВОДА

У статті наводяться результати графічного моделювання для розробки радіоізотопного приладу, що вимірює одночасно щільність середовища і товщину стінок трубопроводу, в якому транспортується вимірюване рідке середовище. Описана конструкція пропонованого щільноміра-товщиноміра.

В статье приводятся результаты графического моделирования для разработки радиоизотопного прибора, измеряющего одновременно плотность среды и толщину стенок трубопровода, в котором транспортируется измеряемая жидкая среда. Описана конструкция предлагаемого плотномера-толщиномера.

In the article the results of graphic design were brought for development of radioisotope device, measuring the environment closeness and pipeline's wall thickness a measureable liquid environment was transported in which simultaneously. The construction of the offered densimeter-gaugemeter was described.

Трубопроводы являются наиболее распространенным средством для транспортировки жидких сред как внутри промышленных предприятий, так и для доставки указанных сред на предприятия для последующей переработки или хранения. Многие из жидких сред обладают агрессивными (например, кислоты) и абразивными (пульпы, суспензии, шламы) свойствами, что приводит к постепенному износу стенок трубопровода и далее к аварийной ситуации – разрыву трубопровода, чему способствует высокое давление жидкой среды в трубопроводе.

Для исключения аварийных ситуаций и непрерывного слежения за толщиной стенок трубопроводов могут использоваться радиоизотопные толщиномеры, основанные на известной зависимости

$$J = J_0 \exp(-\mu \rho x) \quad (1)$$

где J – интенсивность энергетически однородного пучка γ -лучей, прошедших через слой вещества (толщина двух стенок трубопровода, через которые проходит пучок γ -лучей, направленный перпендикулярно стенкам трубопровода); J_0 – интенсивность γ -излучения на поверхности слоя; μ_{mp} – массовый коэффициент ослабления пучка γ -лучей стенками трубопровода; ρ_{mp} – плотность слоя вещества (стенок трубопровода); x – толщина слоя вещества (двух стенок трубопровода).

Однако формула (1) справедлива в том случае, когда через трубопровод транспортируется газ или когда трубопровод не заполнен жидкой средой. Если через трубопровод движется жидкая среда, то формула (1) приобретает вид

$$J = J_0 \exp \left[-(\mu \rho x + \mu_c \rho_c x_c) \right], \quad (2)$$

где μ_c – массовый коэффициент ослабления пучка γ -излучения жидкой средой, протекающей внутри трубопровода; ρ_c – плотность жидкой среды; x_c – толщина слоя жидкой среды в трубопроводе.

Принимая во внимание, что жидкая среда может иметь различную плотность, изменяющуюся во времени при ее транспортировке в трубопроводе, можно утверждать, что при использовании радиоизотопного метода для измерения толщины стенок трубопровода в промышленных условиях необходимо непрерывно знать текущее значение плотности жидкой среды, протекающей в трубопроводе, и в результаты измерения толщины стенок трубопровода непрерывно вводить коррекцию на плотность жидкой среды.

Следует отметить, что противоположная проблема имеет место при измерении плотности жидких сред в промышленных трубопроводах, так как поток γ -излучения проходит через стенки трубопровода и исследуемую среду. При разработке плотномеров предполагается, что стенки трубопровода остаются неизменной, хотя они под действием агрессивных и абразивных свойств жидких сред изнашиваются, изменяя свою толщину. В большинстве случаев материал стенок трубопровода имеет плотность в 4 – 5 раз больше плотности контролируемой среды. Поэтому, как показывают расчеты, изменение толщины стенок в 20 мм на половину в трубопроводе диаметром 200 мм приводят при измерении плотности жидкой среды в трубо-

проводе радиоизотопным методом к возникновению дополнительной погрешности в пределах (3,5 – 5,0) %, что в большинстве случаев недопустимо. Кроме того, процесс изменения толщины стенок трубопровода не подлежит управлению и измерению, что не позволяет вносить в результаты контроля плотности среды соответствующие коррекции.

Достаточно часто (как показывает практика) при измерении толщины стенок напорного трубопровода необходимо измерять плотность среды в трубопроводе (химическая, строительная, обогащательная отрасли промышленности), поэтому рационально создавать средства измерения, измеряющие одновременно и плотность жидкой среды в трубопроводе и толщину стенок трубопровода с допустимой технологией погрешностью.

Очевидно, что толщина стенок трубопровода при любом ее значении не будет влиять на точность измерения плотности жидкой среды, протекающей в трубопроводе в том случае, если из модели выходного сигнала радиоизотопного плотномера будет исключена толщина стенки трубопровода. Указанное возможно (что подтверждают и данные специальной литературы, и результаты графического моделирования), если:

- 1) осуществляется сканирование трубопровода с контролируемой средой γ -излучением по двум каналам;
- 2) в каждом из каналов сканирования толщины стенок трубопровода одинаковы;
- 3) в одном из каналов сканирования длина пути γ -излучения через контролируемую среду больше, чем в другом;
- 4) разность длин путей γ -излучения через контролируемую среду в каналах сканирования достаточна для обеспечения заданной чувствительности плотномера к изменению плотности и допустимой погрешности измерения;
- 5) в качестве выходного сигнала радиоизотопного плотномера принимается разность интенсивностей γ -излучений, прошедших через первый и второй каналы сканирования.

Известно, что плотность жидкой среды, состоящей из двух фаз (жидкой и твердой, например, плотность пульпы), описывается формулой

$$\rho_c = n\rho_m + (1-n)\rho_{ж}, \quad (3)$$

где ρ_c – плотность контролируемой жидкой среды; ρ_m – плотность твердой фазы; $\rho_{ж}$ – плотность жидкой фазы; n – концентрация твердой фазы в кон-

тролируемой среде; $(1 - n)$ – концентрация жидкой фазы в контролируемой среде.

На основе (3) можно предположить, что твердой фазой можно условно считать стенки трубопровода, а жидкой фазой – жидкую среду, которая движется в трубопроводе.

С учетом сказанного справедливо равенство

$$\rho_{\Sigma} = 2l_{cm}\rho_{mp} + (1 - 2l_{cm})\rho_c \quad (4)$$

где ρ_{Σ} – средняя плотность «среды», состоящей из стенок трубопровода и жидкой среды, протекающей в трубопроводе; l_{cm} – толщина стенки трубопровода; ρ_{mp} – плотность вещества стенки трубопровода; ρ_c – плотность жидкой среды, движущейся в трубопроводе.

Преобразуя (4), получим $(\rho_{\Sigma} - \rho_c) = 2l_{cm}(\rho_{cm} - \rho_c)$, откуда

$$l_{cm} = \frac{(\rho_{\Sigma} - \rho_c)}{2(\rho_{mp} - \rho_c)} \quad (5)$$

Из (5) следует, толщина стенки трубопровода может быть автоматически измерена, если в каждый момент времени известно значение плотности жидкой среды в трубопроводе (независимо от переменной во времени толщины стенок трубопровода) и средняя плотность «условной среды», состоящей из стенок трубопровода и жидкой среды, движущейся в трубопроводе.

Очевидно также, что при переменности во времени толщины стенок трубопровода плотность среды в трубопроводе с допустимой (минимально возможной) погрешностью может быть измерена только в том случае, когда в формуле выходного сигнала плотномера, являющейся математической моделью выходного сигнала, отсутствуют стенки трубопровода.

Указанное возможно при использовании принципа двухканального сканирования γ -излучением трубопровода с контролируемой средой, когда первый канал сканирования расположен, например, в плоскости, проходящей через ось трубопровода под углом $(40 - 45)^\circ$, а второй – в плоскости, перпендикулярной оси трубопровода. При этом путь γ -излучения в контролируемой

среде – l_1 в первом канале сканирования должен быть больше пути излучения в контролируемой среде – l_2 во втором канале сканирования, а $\Delta l = l_1 - l_2 = const$ быть достаточной для обеспечения заданной чувствительности плотногомера к изменению плотности среды и допустимой погрешности измерения ее плотности.

Очевидно также, что один из каналов сканирования (вероятнее всего первый) должен обеспечивать при известной плотности контролируемой среды измерение толщины стенок трубопровода в соответствии с формулой (5). Так как толщина стенок трубопровода в каналах сканирования должна быть равной и изнашиваться идентично, то трубопровод (в идеальном случае) должен в зоне контроля плотности и толщины стенок располагаться вертикально, а потоки излучения в каналах сканирования наклонены к стенке трубопровода под одинаковым углом.

Результаты разработок. Конструкция плотногомера-толщиномера, реализующая вышеизложенные требования, приведена на рис. 1.

На рис. 2 показаны взаиморасположение каналов к К1 и К2, и геометрические параметры К1, на рис. 3 – толщина $\Delta l_{кл}$ клина, при которой обеспечи-

вается равенство интенсивностей потоков J_1 и J_2 поступающих на вход блока преобразования 4.

Плотномер-толщиномер содержит зону контроля 1, выполненную в виде участка трубопровода, два источника γ -излучения 2 и 3, установленные на стенке трубопровода, блок преобразования 4, (состоящий из приемника γ -излучения, устройств запоминания значений интенсивностей потоков излучения J_1 и J_2 поступающих в блок 4 по каналам К1 и К2, определения разности

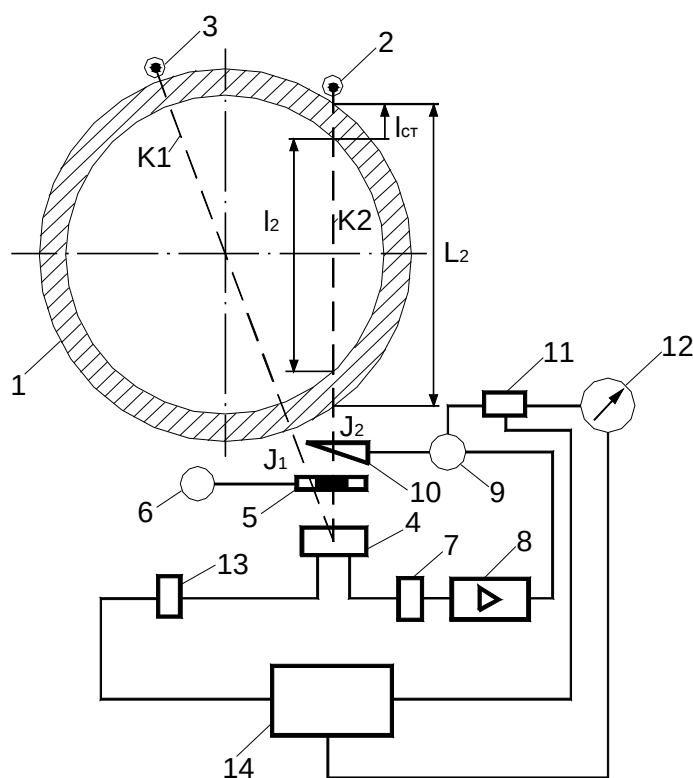


Рис. 1. Конструкция плотногомера-толщиномера

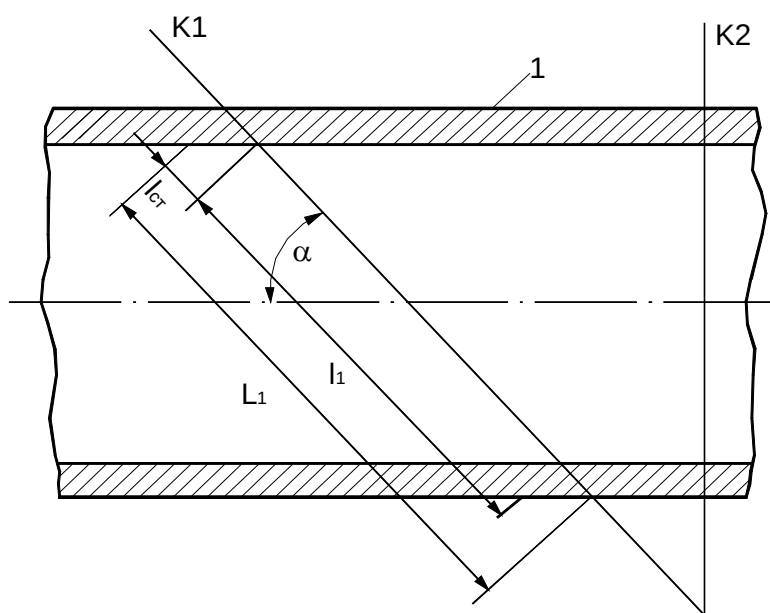


Рис. 2. Взаиморасположение каналов к K1 и K2 и геометрические параметры K1

образователь 11, двухшкальный вторичный прибор 12, преобразователь 13 и микропроцессорный блок 14, выполняющий расчет толщины стенок трубопровода на основе поступающей на его входы информации о текущих значениях ρ_{Σ} , ρ_c , и $\rho_{тр}$.

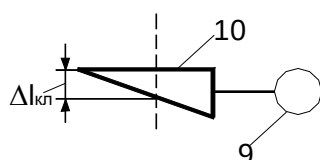


Рис. 3. Компенсационный клин

Работа плотномера-толщиномера осуществляется следующим образом.

Источники излучения 2 и 3, непрерывно сканируют зону контроля – трубопровод 1 с исследуемой средой, направляя потоки γ -излучения J_1 и J_2 соответственно по каналам K1 и K2, первый из которых расположен в плоскости, проходящей через ось трубопровода, второй – перпендикулярно оси трубопровода. Прерыватель 5 попеременно направляет потоки излучения на вход блока преобразования 4. Первоначально компенсационный клин 10 устанавливается в положение, при котором при минимальной плотности среды (в выбранном диапазоне измерения) стрелка прибора 12 (по шкале измерения плотности) находится на начальной отметке шкалы. В данном случае $J_1 = J_2$ и разность $\Delta l = l_1 - l_2$ длин путей потоков γ -излучений в контролируемой жидкой среде в каналах K1 и K2 компенсируется начальной толщиной компенсационного клина $\Delta l_{кл.н}$, расположенного между стенкой трубопровода 1 и прерывателем 5 в канале K2.

$\Delta J = J_1 - J_2$ и устройства для разделения выходных сигналов, пропорциональных ΔJ и J_1), установленный с противоположной (относительно источников излучения) стороны трубопровода, прерыватель 5 с приводом 6, преобразователь 7, усилитель 8, реверсивный двигатель 9, компенсационный клин 10, измерительный пре-

$$J_1 = J_0 \exp \left[- \left(2l_{cm} \mu_{mp} \rho_{mp} + l_1 \mu_c \rho_c \right) \right]$$

$$J_2 = J_0 \exp \left[- \left(2l_{cm} \mu_{mp} \rho_{mp} + l_2 \mu_c \rho_c + \Delta l_{кл.н} \mu_{кл} \rho_{кл} \right) \right]$$

Если плотность контролируемой среды в зоне контроля увеличивается, то нарушается равенство $J_1 = J_2$ и имеет место $J_1 > J_2$, в блоке 4 возникает сигнал разбаланса, который поступает на вход преобразователя 7, усиливается фазочувствительным усилителем 8 и приводит после усиления в действие реверсивный двигатель 9. Двигатель перемещает компенсационный клин 10, увеличивая его толщину $\Delta l_{кл.н}$ в канале К2 до тех пор, пока не установится равенство $J_1 = J_2$. Вал двигателя кинематически соединен с измерительным преобразователем 11, выходной сигнал которого, пропорциональный плотности контролируемой жидкой среды, поступает на вход двухшкального вторичного прибора 12, фиксирующего текущее значение плотности контролируемой среды по первой шкале.

Измерение толщины стенок трубопровода осуществляется микропроцессорным блоком 14, в память которого заложено значение плотности материала трубопровода ρ_{mp} и на входы которого одновременно поступают преобразованные промежуточными преобразователями 7 и 13 ко входу микропроцессорного блока значения ρ_{Σ} (плотность «условной» среды, состоящей из стенок трубопровода и контролируемой жидкой среды) и ρ_c (плотность контролируемой среды в трубопроводе).

Микропроцессорный блок 14 осуществляет расчет текущего значения толщины стенок трубопровода по формуле (5) $l_{cm} = (\rho_{\Sigma} - \rho_c) / 2(\rho_{mp} - \rho_c)$ и вырабатывает выходной сигнал, который поступает на вход двухшкального прибора 12, вторая шкала которого проградуирована в единицах измерения толщины стенки трубопровода.

На основе вышеприведенной информации, базирующейся на данных специальной литературы и результатах графического моделирования можно утверждать, что имеются достаточные предпосылки для разработки радиоизотопного прибора, измеряющего одновременно и плотность контролируемой жидкой среды и толщину стенок трубопровода, в котором указанная среда транспортируется.

Список литературы: 1. Кулаков М.В. Технологические измерения и приборы для химических производств: учебник для вузов / М.В. Кулаков. – [3-е изд.]. – М.: Машиностроение, 1983. – 424 с. 2. Деклараційний патент на корисну модель № 20040604482 України, 7 G01N9/14. Радіоізотопний густиномір / Резниченко М.К., Дубовець О.М., Лях Б.Г., Тошинський В.І., Литвиненко І.І.; заявник і патентотримач Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № 4574; заявл. 09.06.04; опубл. 17.01.05, Бюл. № 1. 3. Патент на корисну модель № u 2008 00040 України, МПК (2006) G01B 15/00. Радіоізотопний густиномір / Дубовець О.М., Тошинський В.І., Литвиненко І.І., Лях Б.Г., Подустов М.О., Кравцов М.К.; заявник і патентотримач Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № 32282 G01B 15/00; заявл. 02.01.08; опубл. 12.05.08, Бюл. № 9.

Поступила в редколлегию 06.04.11

УДК 661.968

А.В. ПОПОК, аспирант, ИПМаш НАН Украины

ПРИМЕНЕНИЕ ТСК В ВОДОРОДНЫХ КРИОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Запропоновано використання металогібридного ТСК в установці для реожигення водню під час його зберігання та транспортування в криогенних резервуарах. Застосування ТСК дозволяє повністю або частково відмовитись від використання електричної енергії, вилучити зі схеми попереднє азотне або гелієве охолодження. Проведено вибір раціонального варіанту схеми без додаткового холододжерела. Показано, що застосування для стиску водню ТСК, що використовує у якості адсорбента LaNi_5 або FeTi , дозволяє знизити витрати первинної енергії на 30 – 40 %.

Предложено использование металлгидридного ТСК в установке для реожигения водорода при его хранении и транспортировании в криогенных резервуарах. Применение ТСК позволяет полностью или частично отказаться от использования электрической энергии, исключить из схемы предварительное азотное или гелиевое охлаждение. Проведен выбор рационального варианта схемы без дополнительного холодоисточника. Показано, что применение для сжатия водорода ТСК, использующего в качестве адсорбента LaNi_5 или FeTi , позволяет снизить затраты первичной энергии на 30 – 40 %.

Proposed the application of a metal-hydride TSC in device for re-fluidization of the hydrogen during storage and transportation in cryogenic tanks. Application of a TSC in whole or in part to renounce the use of electric power to exclude from the scheme prior nitrogen or helium cooling. A selection of the optimal variant of the scheme without further holodoistochnika. It is shown that the application for the compression of hydrogen TSC using as an adsorbent LaNi_5 or FeTi , reduces the cost of primary energy by 30 – 40 %.

Введение. Криогенное оборудование обеспечивает ожижение, хранение и транспортирование жидкого водорода, являющегося топливом для ракетно-космической техники (РКТ), авиации, а в будущем и для автомобильного, железнодорожного и других видов транспорта. Водород служит и важным технологическим сырьем для металлургии, химии, электронной промышленности и т.д. Очевидно, что дальнейшее развитие водородной энергетики потребует создания нового поколения высокоэффективных и надежных криогенных систем и оборудования для ожижения водорода, его хранения и транспортирования. Одной из важнейших технических характеристик криогенного резервуара является уровень потерь криожидкости от испарения. Данная характеристика определяется эффективностью работы изоляционной системы и задает время хранения криогенного продукта в резервуаре (транспортном или стационарном).

Анализ результатов последних исследований и публикаций. В мировой практике накоплен значительный опыт строительства и эксплуатации криогенной техники, однако, при всём совершенстве современных материалов и методов теплоизоляции, хранение жидкого водорода сопровождается неизбежными и значительными потерями. Так современные образцы водородных криоцистерн имеют уровень потерь криожидкости 0,6 – 0,7 % в сутки, при объёме цистерн 100 и 45 м³ соответственно [1]. Величина потерь значительно снижается при увеличении объёма резервуара, доходя до значений 0,02 – 0,03 % в сутки, но при этом ёмкость исчисляется тысячами кубических метров. В подавляющем большинстве случаев испарившийся водород попросту сбрасывается в атмосферу, поэтому использование металлгидридного термосорбционного компрессора для улавливания и реожигения испарившегося водорода является необходимым энергетически выгодным направлением повышения эффективности криогенных водородных резервуаров.

Выделение нерешенных прежде частей общей проблемы. Недостатком существующих способов ожижения водорода является значительное потребление электрической энергии. Известно, что коэффициент ожижения пропорционален работе, выполненной в цикле сжатым газом, и количеству теплоты, отданному дополнительному холодоисточнику. Основной вклад в энергоёмкость процесса ожижения водорода вносит процесс его компримирования. Следовательно, экономичность ожижения можно повысить путём

уменьшения затрат на сжатие газа. Также значительный вклад в энергоёмкость процесса ожижения вносит дополнительное охлаждение жидким азотом.

Применение ТСК, использующего в качестве адсорбента LaNi_5 или FeTi , позволяет повысить эффективность сжатия при отношении входного и выходного давлений более 20 [2].

На рис. 1 приведены зависимости массогабаритных показателей и затрат энергии в форме теплоты от производительности компрессоров при степени сжатия 150 [2].

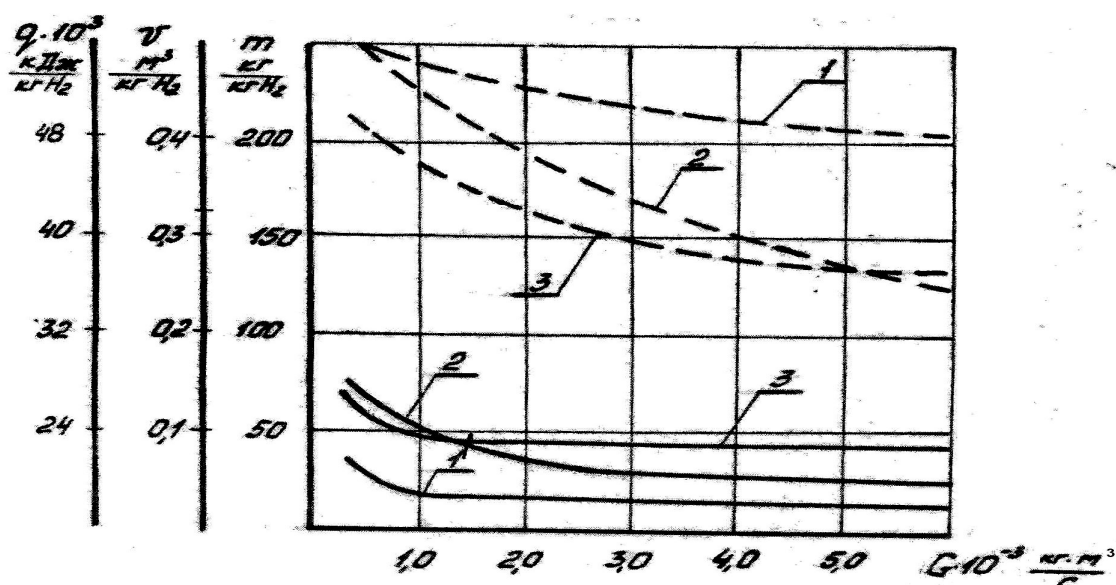


Рис. 1. Технические характеристики водородных компрессоров:

— — — механические компрессоры; ————— ТСК.

Преимуществом ТСК является, также, использование энергии в виде низкопотенциального тепла, уровень которого при сжатии до давлений около 15 МПа составляет немногим более 200 °С.

Постановка задачи. Ввиду высокой термодинамической эффективности термохимического сжатия водорода [3], представляется целесообразным включение металлгидридного термосорбционного компрессора (ТСК) в схемы водородоожижительной установки. Металлогидридный ТСК может служить не только в качестве базового агрегата ожижительной или рефрижераторной установки, но и использоваться в дополнительном холодильном контуре, что позволяет отказаться от использования электрической энергии и исключить из схемы предварительное азотное охлаждение.

Методика и результаты исследования. Принципиальная схема водородоожижительной установки с использованием ТСК представлена на рис. 2.

В данной схеме газ, сжатый до необходимого давления и имеющий температуру, соответствующую значению температуры диссоциации гидрогена в камере десорбции ТСК, охлаждается в регенеративном теплообменнике E_0 до температуры окружающей среды и поступает в ожижительную схему. В ожижительной схеме происходит охлаждение газа до температуры ожижения в процессах расширения в турбодетандере D_1 , дросселе 6, а также теплообмена встречных потоков газа E_1 , E_3 и теплообмена с дополнительным холодоисточником E_2 .

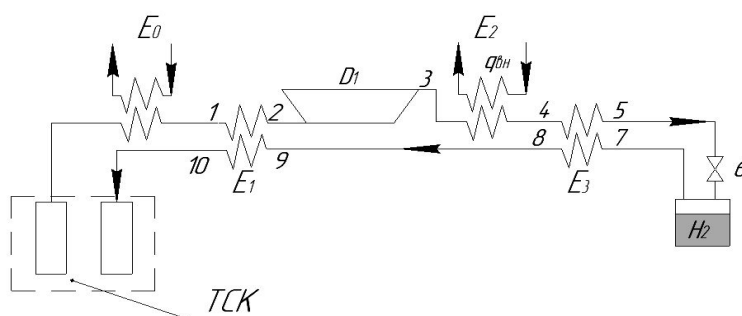


Рис. 2. Принципиальная схема водородоожижительной установки с ТСК

Показателем эффективности схемы является коэффициент ожижения x . Рассматривая процессы, происходящие в данной схеме, запишем изменение энтальпии газа в каждом, понижающем температуру, устройстве.

$$i_2 = i_1 - (1 - x)(i_{10} - i_9);$$

$$i_3 = i_1 - L_1 = i_1 - (1 - x)(i_{10} - i_9) - L_1;$$

$$i_4 = i_3 - q_{вн} = i_1 - L_1 = i_1 - (1 - x)(i_{10} - i_9) - L_1 - q_{вн};$$

$$i_5 = i_4 - (1 - x)(i_8 - i_7);$$

$$x = (L_1 + q_{вн} - (i_1 - i_{10})) / (i_{10} - i_{ж});$$

где $(1 - x)$ – доля несконденсировавшегося газа, L_1 – работа, совершенная в детандере, $q_{вн}$ – количество тепла отданное дополнительному холодоисточнику, $i_{ж}$ – энтальпия сжиженного водорода.

Последнее уравнение представляет собой выражение для расчета коэф-

фициента ожижения. Из анализа выражения следует:

- коэффициент ожижения пропорционален работе L_1 и количеству тепла $q_{\text{вн}}$, переданному дополнительному холодоисточнику;
- коэффициент ожижения обратно пропорционален разности удельной энтальпии газа обратного потока низкого давления, выходящего из теплообменника E_1 , и удельной энтальпии жидкого водорода;
- коэффициент ожижения тем меньше, чем больше разность энтальпий газов высокого и низкого давлений, входящего и выходящего из теплообменника E_1 .

Учитывая значительные затраты при использовании дополнительного холодоисточника является целесообразным исключение данного элемента схемы. Единственным путем увеличения коэффициента ожижения, в данном случае является увеличение работы L_1 , которая при адиабатическом расширении в детандере пропорциональна температуре на входе и перепаду давлений. Но температура на входе и давление на выходе ограничиваются равновесным давлением в термосорбционном компрессоре при температуре сорбции и температурой окружающей среды, что также вызывает необходимость размещения теплообменника E_1 перед детандером.

Перепад давлений ограничивается ростом разности энтальпий $i_1 - i_{10}$.

Увеличение работы в данном типе схем может быть получено увеличением количества детандеров; разделением газа высокого давления на холодильный и ожижаемый потоки (так как в данном случае в детандере холодильного контура, газ может расширяться до давления сорбции, совершая больше работы).

В схеме, представленной на рис. 3, для получения максимальной работы количество газа в холодильном контуре должно быть как можно большим, но при этом необходимо учитывать неравенство масс газов высокого и низкого давлений при расчете системы регенерации холода встречного потока.

Возможен, также, следующий вариант конструктивного исполнения усовершенствованной схемы приведенный на рис. 4.

В этом исполнении неожижаемый газ высокого давления расширяется в турбодетандерах холодильных контуров, а ожижаемая часть компрессируется до давления, близкого к критическому, охлаждается до температуры близкой к температуре ожижения и дросселируется.

Расход газа в ожижительном контуре должен быть таким, чтобы обеспечить полную регенерацию холода холодильных контуров.

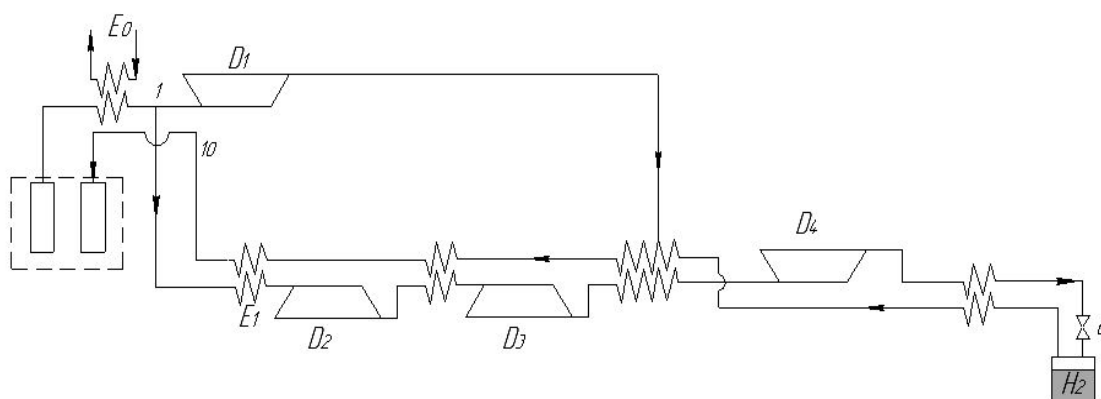


Рис. 3. Усовершенствованная схема

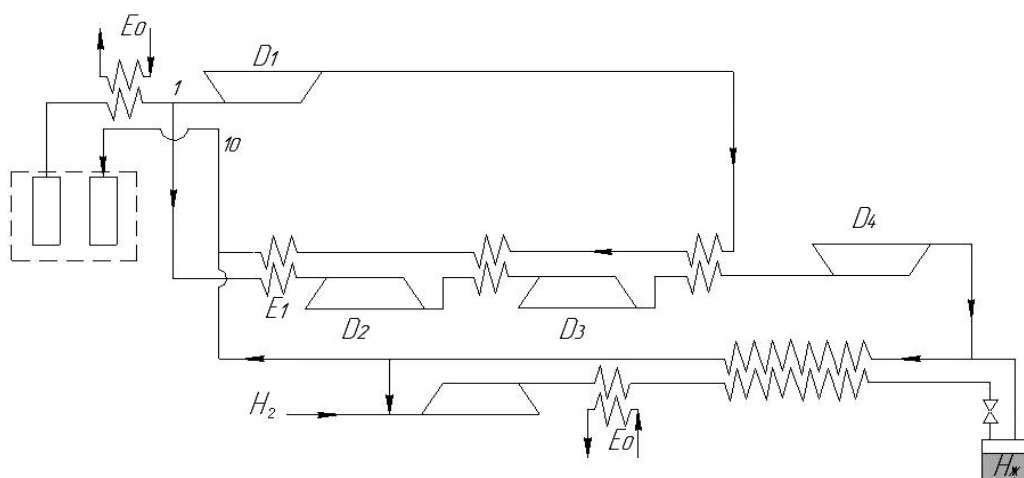


Рис. 4. Вариант конструктивного исполнения усовершенствованной схемы

Выводы.

Из анализа предложенных схем ожижения следует, что одним из основных путей повышения их эффективности является увеличение работы L_1 в турбодетандере (турбодетандерах).

Для успешного решения данной задачи на стадии проектирования является необходимым проведение выбора рациональной формы проточной части с учетом различных геометрических особенностей, который позволит обеспечить высокую эффективность турбоустановки.

Расчеты трехмерных вязких течений могут быть выполнены с использованием программного комплекса **FlowER** [4], предназначенного для исследования течений в проточных частях турбомашин.

В результате проведенной работы достигнуто снижение потребления электроэнергии за счёт полной или частичной замены механического компрессора термосорбционным – энергозатраты на сжатие водорода снижены

до 40 %; произведен переход на использование низкопотенциальной энергии; исключено из технологии ожижения водорода дополнительное азотное охлаждение; проведено усовершенствование технологической схемы процесса ожижения.

Список литературы: 1. Кузьменко И.Ф Опыт создания крупномасштабного оборудования для получения, хранения и транспортирования жидкого водорода / [И.Ф. Кузьменко, И.М. Морковкин, Г.И. Сайдадь и др.] // Технические газы. – 2009. – № 2. – С. 31 – 37. 2. Соловей В.В. Перспективы применения металлгидридных термосорбционных компрессоров в теплоэнергетических установках / В.В. Соловей // Вопросы атомной науки и техники. – 1985. – Вып. 2. – С. 48 – 49. 3. Шильрайн Э.Э. Введение в водородную энергетику / Э. Э. Шильрайн, С. П. Малышенко, Г. Г. Кулешов. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с. 4. Русанов А.В. Использование современных компьютерных технологий при проектировании проточной части водородной турбины для теплоутилизационных энергоустановок / А.В. Русанов, В.В. Соловей, В.Н. Голощанов // Авиационно-космическая техника и технология. – 2009. – № 8 (65). – С. 184 – 189.

Поступила в редколлегию 15.04.11

УДК 666.29.022:546.74

Г.О. ЮРЧЕНКО, аспирант, НТУ «ХПИ»,

А.М. БУТЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ НІКЕЛЬ (II) ГІДРОКСИДУ З АМОНІАЧНИХ РОЗЧИНІВ

Описана технологія отримання нікель (II) гідроксиду із вторинної сировини. Визначені основні кінетичні параметри процесу осадження нікель (II) гідроксиду з амоніачного розчину. Встановлена залежність швидкості реакції від температури й концентрації вихідних і кінцевих речовин. Розраховані термодинамічні показники вказаного процесу.

Описанная технология получения никель (II) гидроксида из вторичного сырья. Определены основные кинетические параметры процесса осаждения никель (II) гидроксида из амоніачного раствора. Установленная зависимость скорости реакции от температуры и концентрации исходных и конечных веществ. Рассчитанные термодинамические показатели указанного процесса.

Technology of receipt nickel (II) hydroxide from secondary raw material is described. The basic kinetic parameters of process of besieging are certain nickel (II) hydroxide from ammoniac solution. Dependence of speed of reaction is set on a temperature and concentration of initial and eventual substances. The thermodynamics indexes of the indicated process are expected.

Виробництво нікель (II) гідроксиду, що має широке застосування при виробництві джерел струму, наприклад, у складі активної маси позитивних електродів залізо-нікелевих акумуляторів, вимагає використання високо коштовної нікельвмісної сировини. Але наразі суспільство зіткнулося з проблемою, коли попит на таку сировину перевищує пропозиції. Її дефіцит на світовому ринку кольорових металів у січні-липні 2010 р. виріс до 51 тис. тон. За умов ресурсної залежності нашої Держави від зовнішніх джерел постачання сировини виникає необхідність у створенні технології сполук нікелю із вторинної сировини і повторному їх використанні у промисловості.

Джерелами утворення такого виду сировини є відходи виробництва каталізаторів, пігментів, кольорової металургії, виробництва спеціальних видів сталей. Однак, на теперішній час, одним з найоб'ємніших джерел нікельвмісної сировини стає накопичення позитивних електродів відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів, адже, ці електроди вміщують у своєму складі 47 – 52 % сполук ніколу, переважно у вигляді нікель (II) гідроксиду.

На даний момент часу, лише на території України зберігається тисячі тон таких відходів, а вони не ліпшим чином впливають на стан довкілля. Як результат утворення біодеградації, які доволі швидко взаємодіють з оболонкою відпрацьованих акумуляторів, а також між собою, утворюючи легкорозчинні токсичні сполуки нікелю, які доволі швидко пересуваються у ґрунтових водах [1]. З іншого боку це призводить до беззворотних втрат нікельвмісної сировини, природні запаси якої вже майже на межі вичерпання.

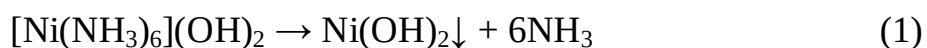
Дана проблема стосується технологічних, економічних й екологічних аспектів, і її вирішення має бути пов'язане з розробкою локальної комплексної, ретельної технології утилізації нікельвмісної вторинної сировини з отриманням рентабельних комерційних продуктів і в першу чергу нікель (II) гідроксиду. Сучасні методи переробки сировини такого типу поділяють на кислотне та амоніачне вилучення сполук ніколу у розчин, з подальшим їх осадженням різноманітними реагентами. Але за умов браку літературних даних щодо механізму та кінетичних параметрів осадження іонів нікелю (II), ретельно дослідити й удосконалити процес отримання $\text{Ni}(\text{OH})_2$ практично не можливо. Одже розробка технології одержання нікель (II) гідроксиду з нікельвмісних розчинів є актуальною та важливою проблемою.

Таким чином, отримання нових даних щодо головних кінетичних параметрів хімічного осадження іонів нікелю (II) допоможе дібрати шляхи створення такої технології.

Дослідження проводили з активною масою позитивних електродів відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів основними компонентами якої є сполуки Ni (52 мас. %), Fe (2 мас. %), Co (0,8 мас. %). У основу розробленої авторами технології було покладено амоніачне вилучення. Як відомо, ферум не взаємодіє з амоніачними розчинами, одже це дозволяє одразу від нього позбавитися. Незважаючи, що кобальт активно утворює амоніачний комплекс, у нашому випадку, за рахунок його маленької концентрації і досить великої різниці значень прибутку розчинності [2], у порівнянні з нікелем, він до розчину не переходить. Таким чином, отримуємо розчин, який містить виключно нікель.

Зразки активної маси у кількості 100 г. оброблювали концентрованим розчином амоніаку, об'єм якого становить 220 мл., значення рН середовища дорівнювало 13,1 й витримували на протязі 8 годин за температури 10 °С. Саме дотримуючись таких умов досягається максимальне вилучення сполук ніколу з активної маси.

Після, розчин, який містить комплексну сполуку ніколу відокремлюють від нерозчинної частини активної маси фільтруванням. Осадження нікель (II) гідроксиду здійснювали термічним руйнуванням амінокомплексу ніколу за різних температур, а саме 323 К й 353 К, відповідно рівнянню реакції (1):



Дані щодо залежності терміну повного осадження нікель (II) гідроксиду від температури наведені у рисунку.

Як видно з рисунку за умов підтримання температури 353 К час повного осадження $\text{Ni}(\text{OH})_2$ складає 30 хв. у той час, як за температури 323 К – 60 хв., що вдвічі більше.

Для визначення порядку реакції утворення нікель (II) гідроксиду використовували аналітичний метод [3]. Отримані експериментальні дані підставляли до рівнянь константи швидкості різних цілочисленних порядків й порівнювали між собою отримані значення для кожного кінетичного рівняння.

Для реакції першого порядку:

$$\kappa' = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{\omega_0}{\omega} \quad (2)$$

Для реакції другого порядку:

$$\kappa'' = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{\omega} - \frac{1}{\omega_0} \right) \quad (3)$$

Для реакції третього порядку:

$$\kappa''' = \frac{1}{2\tau} \cdot \left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\omega_0^2} \right) \quad (4)$$

де ω_0 – вихідна масова доля амінокомплексу нікеля у розчині, %; ω – залишкова масова доля мінокомплексу нікеля у розчині, %; τ – час осадження, с.

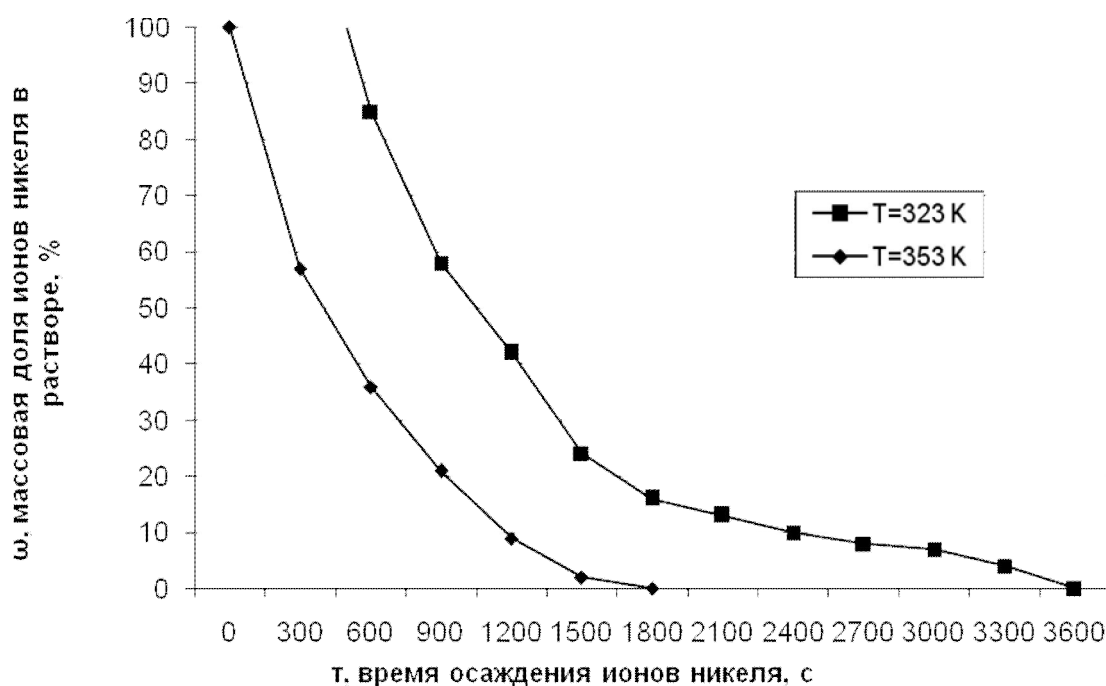


Рисунок – Залежність ступеня осадження іонів нікелю від часу

Розрахунки приводять до такого набору значень констант швидкості, зокрема за $T = 323 \text{ K}$: $k \cdot 10^3 = 1,141, 1,154, 1,117, 1,110, 1,132, 1,201, \text{ c}^{-1}$.

Останні коливаються відносно деякої середньої величини, яка дорівнює $1,126 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

Значення констант швидкостей для реакцій 2-го і 3-го порядку систематично змінюються в процесі перебігу реакції, тобто відрізняються одна від одної від п'яти до трьохста разів.

Подібний висновок можна зробити і на основі обчислень значень констант швидкостей за температури 353 K.

З цих умов для реакції першого порядку вони приймали значення, які в середньому становили $2,163 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

На основі визначених констант швидкостей знаходили величину уявної енергії активації E_a . Для цього застосовували рівняння Арреніуса, відповідно до якого

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}, \quad (5)$$

де R – універсальна газова стала, $8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Розраховане значення енергії активації в середньому дорівнювало $19,44 \text{ кДж/моль}$. Одержане значення E_a є свідченням того, що процес утворення нікель (II) гідроксиду перебігає у дифузійній області.

Температурний коефіцієнт реакції γ обчислювали за допомогою емпіричного правила Вант-Гоффа, яке математично можна представити у вигляді:

$$\gamma^n = \frac{k_{353}}{k_{323}} \quad (6)$$

де n – порядок реакції.

Обчислення за наведеною формулою (6) вказують на значення γ , яке дорівнює $1,14$.

Величину температурного коефіцієнта реакції утворення нікель (II) гідроксиду розраховували і за допомогою одного із різновидів рівняння Арреніуса:

$$\gamma = e^{\frac{10E_a}{RT^2}}. \quad (7)$$

Для досліджуваних температур, з використанням отриманого раніше значення E_a , температурний коефіцієнт реакції осадження нікель (II) гідроксиду дорівнює $1,14$. Таке значення γ притаманне саме гетерогенним реакціям, внаслідок перебігу яких виділяється значна кількість тепла.

До основних термодинамічних параметрів, що характеризують ту чи іншу хімічну реакцію часто відносять ентальпію $\Delta H^\#$ та ентропію активації $\Delta S^\#$ [4].

Згідно теорії активованого комплексу (перехідного стану) впливає, що

$$\Delta H^\# = E_a - RT. \quad (8)$$

За температури 353 К вона приймає значення 16,5 кДж/моль.

Ентропію активації визначали згідно рівняння:

$$\Delta S^\# = R \ln \frac{k N_A h}{RT} + \frac{E_a}{RT}, \quad (9)$$

де N_A – стала Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; h – стала Планка, $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $T = 353$ К.

Підстановка в рівняння (9) експериментальних даних вказує на значення ентропії активації, що становить – 114,22 Дж/(моль·К).

Отже, на основі результатів проведених експериментів щодо процесу осадження нікель (II) гідроксиду, в інтервалі температур 323–353 К, можна дійти таких висновків:

– реакція осадження нікель (II) гідроксиду за температур 323–353 К є реакцією першого порядку і перебігає у дифузійній області;

– її константа швидкості за температури 353 К дорівнює $2,163 \cdot 10^{-3}$, а уявна енергія активації 19,44 кДж/моль.

Список літератури: 1. Козуб С.Н. Гидрохимическая технология переработки вторичных источников питания как метод решения экологических проблем их использования / [С.Н. Козуб, П.А. Козуб, Г.И. Гринь, А.А. Лаврененко] // Екологічні аспекти та ресурсозберігаючі технології. – 2009. – № 3. – С. 106 – 111. 2. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колосс, 2006. – 460 с. 3. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 1988. – 480 с. 4. Рябец В.А. Термодинамические свойства веществ / В.А. Рябец, М.А. Остроумов, Т.В. Свен. – Л.: Химия, 1977. – 268 с.

Надійшла до редколегії 10.04.11

О.С. БОРЗЯК, канд. техн. наук, ассистент, УкрГАЗТ, Харьков,
Ал.А. ПЛУГИН, канд. техн. наук, ассистент, УкрГАЗТ, Харьков,
Д.А. ПЛУГИН, канд. техн. наук, доц., УкрГАЗТ, Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ВОДНОЙ СРЕДЫ, КОНТАКТИРУЮЩЕЙ С БЕТОНОМ, ПОДВЕРГАЮЩИМСЯ ЭЛЕКТРОКОРРОЗИИ

Описана методика виміру рН і загальній жорсткості води, що контактує з бетоном, який піддається електрокорозії. Експериментально встановлена залежність зміни величини рН води, що контактує з бетоном, від величини струму, що проходить через зразок. Приведена методика розрахунку втрати маси бетонного зразка виходячи зі зміни загальної жорсткості, що контактує із зразком води.

Описана методика измерения pH и общей жесткости воды, контактирующей с бетоном, который подвергается электрокоррозии. Экспериментально установлена зависимость изменения величины pH воды, контактирующей с бетоном, от величины тока, проходящего через образец. Приведена методика расчета потери массы бетонного образца исходя из изменения общей жесткости, контактирующей с образцом воды.

A method of measuring of the pH and total hardness of water in contact with concrete, which is exposed electrocorrosion is shown. The experimentally determined the dependence of pH of water change in contact with concrete, the amount of current passing through the sample. A calculating method for the mass loss of concrete sample on the basis of changes of total hardness of water which contact with the sample.

Конструкции зданий и сооружений, расположенные вблизи железнодорожных путей, подвергаются электрокоррозионному разрушению под влиянием блуждающего тока и тока утечки, возникающих при движении электрифицированного железнодорожного транспорта.

При совместном влиянии обводненности конструкций и постоянного тока часто возникают значительные разрушения, которые приводят конструкции в аварийное состояние, резко сокращают срок их службы [1].

Методика исследования влияния электрического тока на бетон, контактирующий с пресной водой, основана на применении специально разработанного комплекса лабораторного оборудования и установок, имитирующих условия, в которых эксплуатируется бетон железнодорожных конструкций [2, 3].

Методы исследований. При изучении влияния электрического тока на

бетон, для оценки выноса из образцов продуктов растворения при длительном воздействии постоянного электрического поля, а также при воздействии пульсирующего однонаправленного электрического поля [4, 5] исследовалось изменение во времени состава воды рабочей емкости, методом химического титрования и с помощью *pH*-метра и *pH*-метра-иономера. Для этого на электроды бетонного образца, находящегося в стоячей воде, подавали разность потенциалов $U = 40 \text{ В}$ и измеряли общую жесткость и *pH* проб воды, отобранных специальным отборником через определенные промежутки времени.

При исследовании влияния пульсирующего однонаправленного электрического поля на бетон отбор проб воды производился из ячейки с бетонным образцом-кубиком до электрического воздействия ($U = 40 \text{ В}$), и после него в течение 20 мин.

Изменение *pH* воды, которая контактирует с бетоном, поддающимся воздействию электрического поля, определялось с помощью *pH*-метров высокого класса точности, снабженных микроэлектродами – *pH*-метра-милливольтметра *pH*-150М и *pH*-метра-иономера «Эксперт-001» (рис. 1) по методике [6]. В качестве измерительного электрода использовали комбинированный стеклянный электрод ЭСК-10301/7(К80.7). Пробы воды отбирали из разных зон ёмкости установки. Исследовали изменение *pH* во время электрического воздействия и после него, при этом осуществляли отбор воды через определённые промежутки времени и строили графики изменения *pH* во времени.

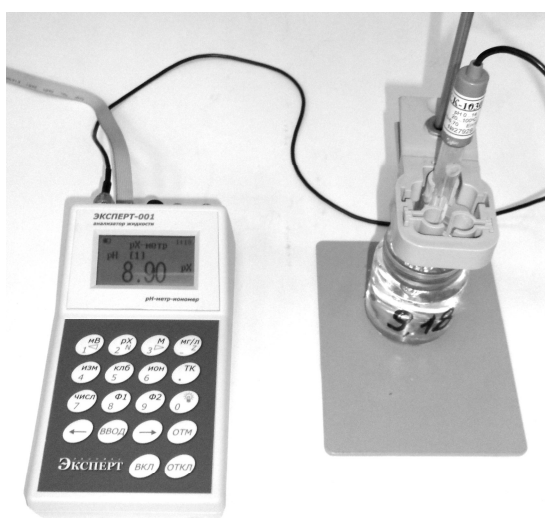
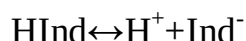


Рис. 1. Прибор *pH*-метр-иономер Эксперт-001

Суммарное количество ионов кальция Ca^{2+} , которые перешли в раствор (были вынесены) из образцов бетона определялось по увеличению общей жесткости воды. Общая жесткость воды характеризуется суммарным содержанием ионов кальция и магния. В нашем случае нет необходимости определять отдельно содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , т.к. известно, что содержание ионов Mg^{2+} не изменится и увеличение общей жесткости будет соответствовать увеличению содержания ионов Ca^{2+} .

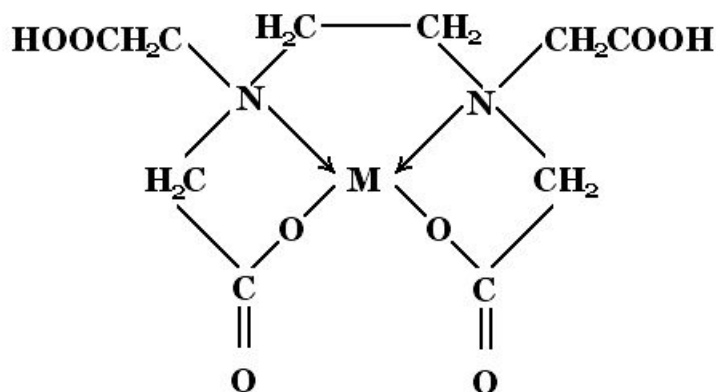
Определение общей жесткости (содержания кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+}) производилось в соответствии с [7] **комплексометрическим методом**, согласно которому производится титрование воды трилоном Б (комплексом III). Этот метод основан на образовании прочного комплексного соединения трилона Б с ионами кальция и магния при участии индикатора кислотного хрома темно-синего. Индикатор представляет собой слабую органическую кислоту, молекулу которой можно изобразить в общем виде HInd, диссоциирующую в растворе на ионы [8]:



Кислотный индикатор образует с катионами комплексное соединение красного цвета. При титровании раствора комплексом III (трилоном Б) в точке эквивалентности красная окраска переходит в окраску, характерную для свободного индикатора [8].

Комплексон III (трилон Б) – это двухзарядный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты в виде динатриевой соли.

В результате титрования солей комплексом III (трилоном Б) происходит образование комплекса типа:



и кислоты.

Отбор проб из ячейки осуществлялся с помощью отборника непосредственно из-под бетонного образца. Выполнялось по три замера, после чего определялось среднее значение жесткости.

В коническую колбу вносилось 100 см^3 отфильтрованной испытуемой воды или меньший объем, разбавленный до 100 см^3 дистиллированной водой. При этом суммарное количество вещества эквивалента ионов кальция и магния во взятом объеме не превышало 0,5 моль. Затем прибавлялось 5 см^3 буферного раствора, $5 \div 7$ капель раствора индикатора и сразу же производилось титрование при сильном взбалтывании 0,05 н. раствором трилона Б до изменения окраски в эквивалентной точке (окраска должна быть синей с зеленоватым оттенком).

Общая жесткость воды ($\mathcal{J}$), моль/ м^3 , вычислялась по формуле:

$$\mathcal{J} = \frac{v \cdot 0,05 \cdot K \cdot 1000}{V}, \quad (1)$$

где: v – количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование, см^3 ; K – поправочный коэффициент к нормальности раствора трилона Б; V – объем воды, взятый для определения, см^3 .

Результаты экспериментальных исследований. Измерения показали, что при отсутствии напряжения pH воды на различных расстояниях от открытой поверхности образца (1 см, 5 см и 10 см) практически не изменялось, и в среднем было равным pH 7,86.

При каждом электрическом воздействии pH воды возрастало в соответствии с графиком на рис. 2 с pH 7,86 до pH 8,97 ($\Delta pH = 0,77$). Соответствующее увеличение концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде составило:

$$\Delta C_{pH} = \frac{10^{-(14-8,97)}}{10^{(14-7,86)}} = \frac{10^{-5,03}}{10^{-6,14}} = \frac{10^{6,14}}{10^{5,03}} = \frac{1,38^{10^6}}{0,107 \cdot 10^6} = 12,9 \text{ раз}$$

Зависимость между измеренным синхронно с pH током, проходящим через образец на отрезке времени от 40 мин до 61 мин, представлена на рис. 3. Как видим, с увеличением тока увеличивается pH . При этом наблюдаются два максимума с увеличением и спадом pH . Т.к. раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при таких pH не является пересыщенным, это обусловлено, на наш взгляд, воз-

никновением и растворением в электрическом поле предзародышевых образований $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Эта зависимость однозначно подтверждает, что pH раствора увеличивается за счет выноса растворенного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из бетонного образца.

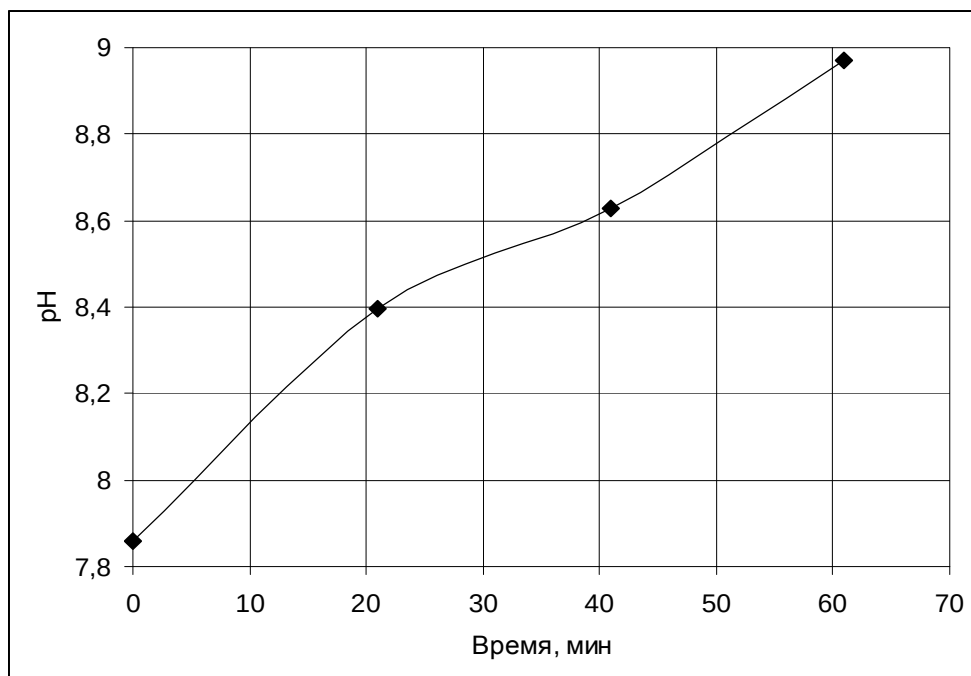


Рис. 2. Изменение во времени pH стоячей воды в ячейке при подаче на находящийся в ней бетонный образец постоянного напряжения $U = 40 \text{ В}$

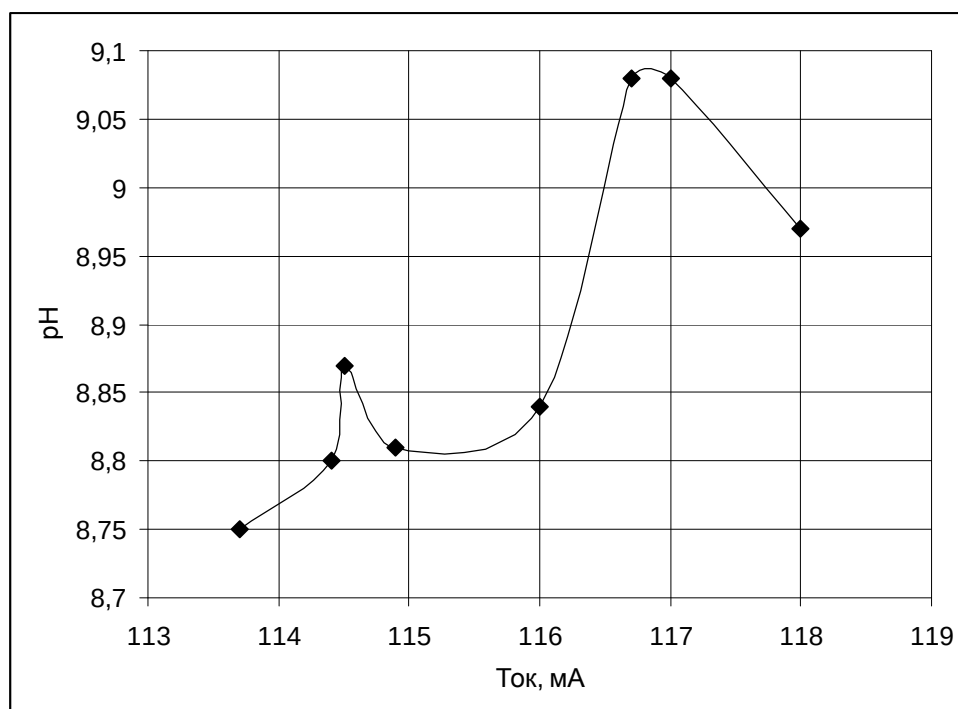


Рис. 3. Зависимость между силой тока, проходящего через бетонный образец, и pH стоячей воды в ячейке.

По данным рН-метрии, пульсирующее однонаправленное электрическое поле приводит к многократному повышению концентрации ионов OH^- в водной среде, в которой находится образец, что обусловлено выносом ионов OH^- из продуктов гидратации цемента бетона, подверженного данному воздействию.

После нахождения бетонного образца в воде при воздействии пульсирующего однонаправленного электрического поля в течение 20 минут общая жёсткость (J) воды в ячейке в среднем повысилась на 0,28 мг-экв/л (таблица и рис. 4). А это значит, что произошёл вынос из образца катионов, повлиявших на общую жесткость воды.

Таблица

Средняя жесткость воды в ячейке с испытуемым образцом до и после электрического воздействия

№ Цикла	Средняя жесткость воды в ячейке до возд. внешнего эл. поля $J_{ср}$, мг-экв/л	Средняя жесткость воды в ячейке после возд. внешнего эл. поля $J_{ср}$, мг-экв/л	Расчетная потеря массы образца Δm , мг
1	5,31	6,036	133,87
2	5,345	5,584	44,07
3	5,393	5,556	30,06
4	5,393	5,537	26,55
5	5,393	5,525	24,34
			$\Sigma=258,9$

По данным [9] катионами, влияющими на общую жесткость (J) являются Co , Ni , Al , Cu , Fe и непосредственно сами катионы Mg и Ca . Однако, в бетонном образце не содержится Co , Ni , Cu и Mg , а есть только Al , Fe и Ca . В чистом виде катионы Al^{3+} и Fe^{3+} в щелочном растворе не существуют [10].

Согласно [9], в жидкой фазе бетона содержится ионов железа до 1 мг/л. Следовательно, вынос Fe происходит в очень незначительных (многократно меньше предела погрешности метода титрования) количествах.

При действии на алюминий водных растворов щелочей (а жидкая фаза бетона представляет собой насыщенный раствор $Ca(OH)_2$) образуются алюминаты – соли, содержащие алюминий в составе аниона [8]:



Т.е. алюминий в жидкой фазе бетона и в воде, окружающей бетон, пред-

ставлен в виде аниона, который не будет вступать во взаимодействие с индикатором и, тем более, с комплексом III. Следовательно, изменение общей жесткости воды обусловлено выходом из бетонного образца катиона кальция (Ca^{2+}).

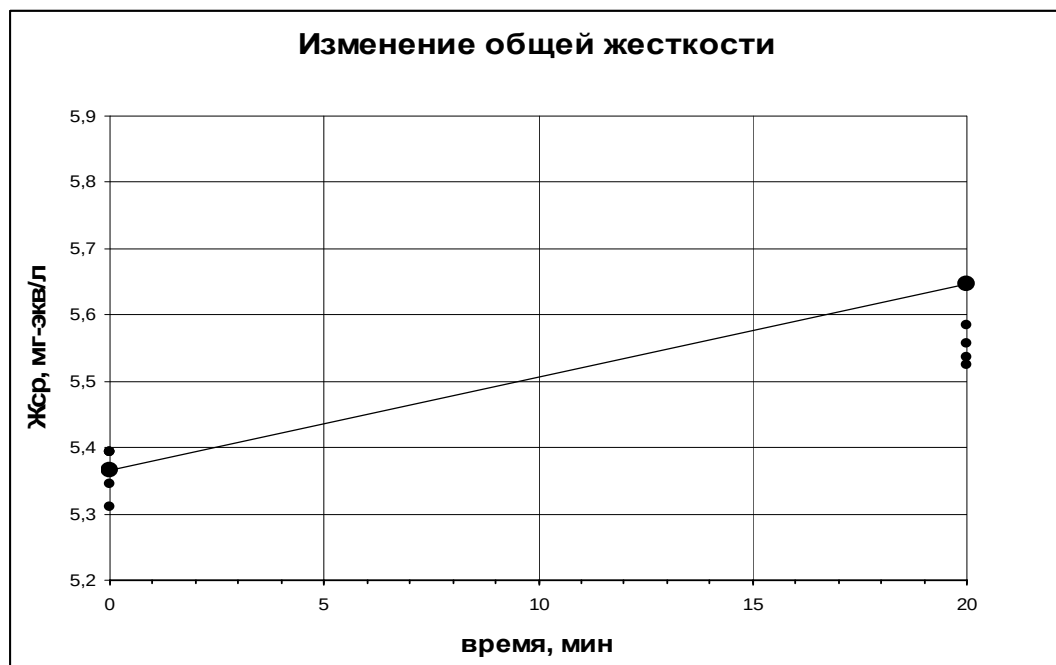


Рис. 4. Изменение концентрации катионов кальция (по общей жесткости) в воде после нахождения бетонного образца под пульсирующим однонаправленным напряжением 40 В

Учитывая изменение общей жесткости воды в ячейке, рассчитана потеря массы образца за один цикл электрического воздействия по формуле:

$$\Delta m_i = 20 \cdot V_i \cdot \Delta G_i, \quad (2)$$

$$\Delta G = \mathcal{J}_{2cp} - \mathcal{J}_{1cp} \quad (3)$$

Общая потеря массы образца после i -го цикла электровоздействия:

$$\Delta m_{расч} = \Delta m_1 + \Delta m_2 + \dots + \Delta m_i; \quad (4)$$

где $\Delta m_{расч}$ – расчётная потеря массы образца, мг; $\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_i$ – разность общей жесткости воды до измерительного цикла и после (1, 2... i – порядковый номер цикла), мг-экв/л; V_1, V_2, V_i – объём воды в ячейке для каждого цикла измерений, л; $\Delta m_1 + \Delta m_2 + \dots + \Delta m_i$ – потеря массы образца за 1, 2... i -й цикл, мг.

При пересчёте разницы общей жесткости (J) воды до электровоздействия и после него получена разность концентраций при пересчёте на катион кальция. Пересчитав эту разность концентраций с учетом объёма воды в ячейке, потеря массы образца за один цикл испытаний составила в среднем 51,77 мг.

Выводы и рекомендации. Измеренные величины pH и общей жесткости воды комплексометрическим методом подтвердили, что пульсирующее однопольное электрическое поле вызывает сильное выщелачивание цементного камня в бетоне. Очевидно, что при омывании проточной водой бетона данный процесс существенно интенсифицируется. Такое выщелачивание приводит к выносу портландита CH и C_3S из бетона, понижает основность гидросиликатов кальция ГСК, что, вероятно, может уменьшить прочность бетона в целом. Данные методы оценки выщелачивания цементного камня являются косвенными. Для более точного исследования изменения фазового состава цементного камня следует дополнительно проводить комплекс физико-химических исследований цементного камня, а также физико-механические исследования бетона.

Список литературы: 1. Плугин А.Н. Блуждающие токи на конструкциях, зданиях, и сооружениях, расположенных вблизи электрифицированных постоянным током участков железных дорог / [А.Н. Плугин, А.А. Плугин, О.А. Калинин и др.] // Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті. – 2009. – Вип. 109. – С. 131 – 143. 2. Плугин А.Н. Исследование влияния токов утечки и блуждающих токов на здания и сооружения, расположенные возле электрифицированных железнодорожных путей / [А.Н. Плугин, Ал.А. Плугин, О.С. Борзяк и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2009. – № 40. – С. 88 – 104. 3. Plugin A.N. Research of influence of leakage currents and stray currents on railways on buildings and constructions / [A.N. Plugin, O. Plugin, O. Borzyak et all.] // 17 Internationale Baustofftagung, Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 23-26 September 2009: Tagungsbericht. – Weimar, 2009. – Band 2. – P. 1151 – 1156. 4. Плугин А.Н. Механизм электрокоррозии бетонных конструкций пульсирующим однопольным блуждающим током или током утечки / [А.Н. Плугин, А.А. Плугин, С.В. Мирошниченко и др.] // Науковий вісник будівництва. – 2007. – Вип. 42. – С. 106 – 111. 5. Плугин Ал.А. Исследование влияния величины напряжения пульсирующего однопольного постоянного электрического поля на электрокоррозию бетона / Ал.А. Плугин // Зб. наук. праць УкрДАЗТ. – 2010. – Вип. 115. – С. 56 – 67. 6. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика / Р. Бейтс; [пер. с англ. под ред. Б.П. Никольского, М. М. Шульца]. – [2-е изд.]. – Л.: Химия, 1972. – 400 с. 7. Вода питьевая. Метод определения общей жесткости: ГОСТ 4151-72. – [Дата введения 1974-01-01]. – М.: Госстандарт, 1972. – 7 с. 8. Глинка Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – Л.: Химия, 1972. – 712 с. 9. Курбатова И.И. Химия гидратации портландцемента / И.И. Курбатова. – М.: Стройиздат, 1977. – 159 с. 10. Крешков А.П. Курс аналитической химии / А.П. Крешков, А.А. Ярославцев. – М.: Химия, 1968. – 384 с.

О.В. ПУГАНОВСЬКИЙ, ст. викладач, НТУ «ХП»,
В.І. ТОШИНСЬКИЙ, докт. техн. наук, зав. кафедрой, НТУ «ХП»,
О.Г. ШУТИНСЬКИЙ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХП»

ІСТОРИЧНІ АСПЕКТИ СТАНОВЛЕННЯ СОДОВОГО ВИРОБНИЦТВА НА ТЕРИТОРІЇ УКРАЇНИ

У статті наведено основні відомості про формування содового виробництва в Україні. Піднімається проблема вивчення наукових шкіл по даному напрямку

В статье приведены основные сведения о формировании содового производства в Украине. Поднимается проблема изучения научных школ по данному направлению.

In the article basic information is resulted about forming of soda production in Ukraine. The problem of study of scientific schools rises to this direction.

Зі світової практики відомо, що однією з базових галузей хімічної промисловості є виробництво соди, вдосконалення якої стимулювало розвиток інших технологічних процесів і наукової думки в цілому.

Не зважаючи на те, що соду людина навчилася застосовувати ще у II тисячолітті до н.е., довгий час потребу задовольняли природні джерела соди. Зростання обсягів споживання соди спонукало вчених до вивчення складу речовин з метою одержання промислового методу отримання соди. Так на початку 18 століття починається стрімкий розвиток хімії. У великій мірі цей розвиток був стимульований конкурсом на отримання соди із кухонної солі з призом у 12 000 франків, який організувала Французька Академія Наук в 1775 р. Багаточисельні експерименти з різними мінеральними речовинами і напрацьований досвід дали розуміння фізичних і хімічних законів. На початку 19 століття було запропоновано кілька методів отримання штучної соди. Всі вони мали свої недоліки, загальними серед них були велика енергоємність і шкідливість для оточуючого середовища.

Поворотним моментом в історії содового виробництва стало застосування аміачного способу. Перші патенти на його промислове використання отримав Джон Хеммінг. В цих патентах оформлено основні стадії технологічного процесу аміачного способу отримання штучної соди. Подальше вдосконалення даного способу закінчилося створенням апаратного і технологі-

чного оформлення по методу Сольве. Найважливішим результатом його робіт було створення наприкінці 19 століття спеціальних апаратів колонного типу, що дозволило перейти на безперервний технологічний процес.

Не зважаючи на бурхливий розвиток промислового виробництва соди у Європі, Росія імпортувала продукцію і гальмувала розвиток власного виробництва. Розповсюджений в європейських країнах метод Леблана в Росії не використовували через високий акцизний податок на сіль і низький податок на імпортовану соду. У 19 столітті були малоуспішні спроби налагодити виробництво соди із сульфату натрію і аміачним способом але усі підприємства працювали короткий час.

На відміну від виробників і політиків, науковці усвідомлювали важливість соди для розвитку промисловості, активно працювали в цьому напрямку і неодноразово звертались до влади із пропозиціями. Наприклад, Д.І. Менделєєв вказував, що виробництво соди заслуговує особливої уваги бо без нього не можливий подальший розвиток виробництва соляної і сірчаної кислот, хлорного вапна, бертолетової солі та інших мінеральних речовин. Актуальність соди для інших галузей можна простежити по рис. 1.

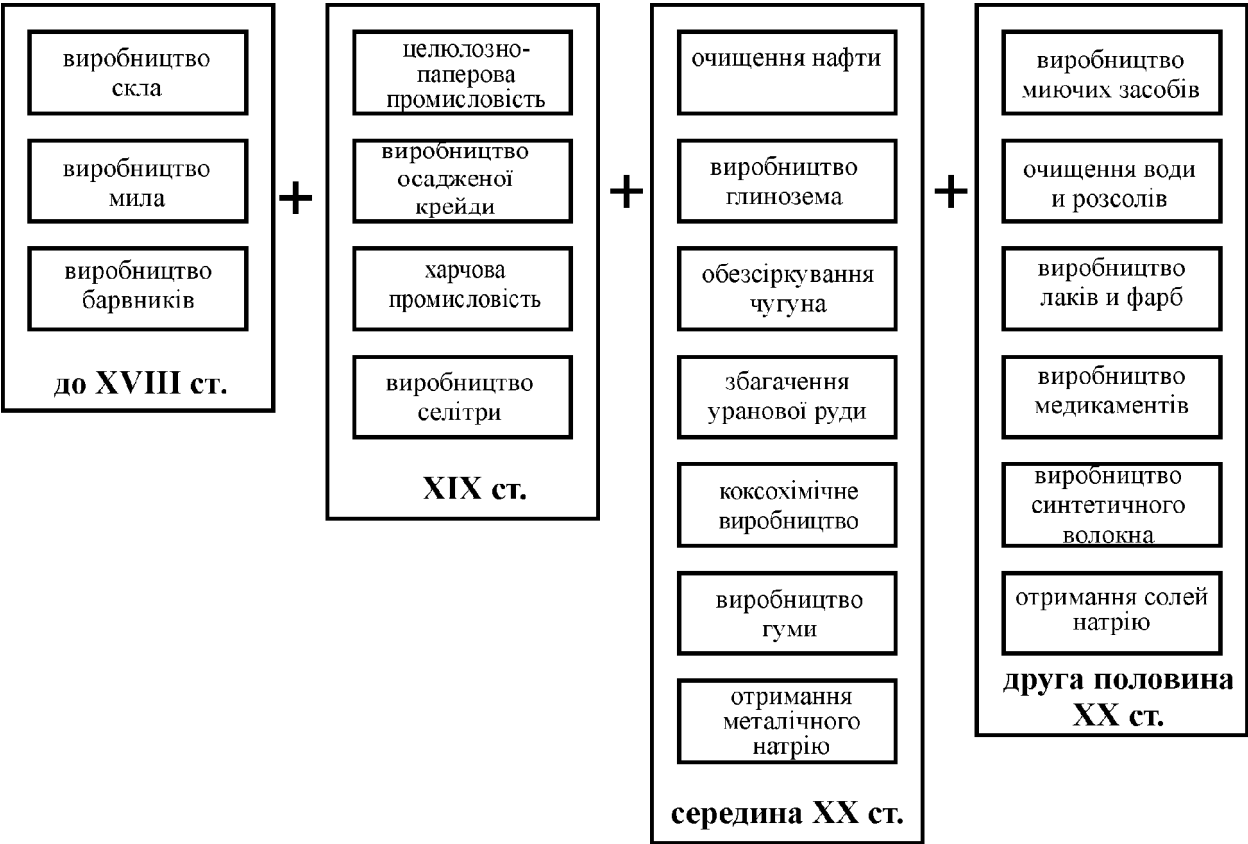


Рис. 1. Розширення областей застосування соди

Виробництво пороху і вибухових речовин, розвиток автомобільного транспорту, ядерна і напівпровідникова промисловість – ось основні віхи промислового виробництва в ХХ ст., що пов'язані із використанням продуктів содового виробництва.

Переломним моментом у содовій проблемі для Росії стало поширення впливу содової компанії Сольве і відміна акцизу на сіль. В 1883 р. відбувся пуск содового заводу у Березниках. Співвласник заводу Любімов був власником соляних шахт, що знімало одну з проблем у забезпеченні сировиною. Вугілля і вапняк доставляли по залізниці. Це підприємство стало пробою «на міцність» компанії Сольве на ринку Росії. Переконавшись у перспективності галузі, Сольве розпочав будівництво потужного підприємства поблизу Донецька. В 1898 р побудовано Славянський содовий завод.

З цього часу основні виробничі потужності як у царській Росії так і в СРСР розташовувалися на території України. При створенні Донецького содового заводу були використані найновіші розробки компанії Сольве. З технічної точки зору він був найбільш прогресивним підприємством в Європі. Завод належав іноземним інвесторам. Після Першої Світової і громадянської війн, підприємство було частково зруйноване, фахівців з технології виробництва соди не було а наукові публікації були відсутні.

У 1923 р для підготовки фахівців і проведення досліджень був створений Український державний інститут прикладної хімії (УкрГІПХ) із складу якого пізніше виділилися 7 інститутів, які працювали над окремими галузями хімічної промисловості. Цей факт також показує важливість содової промисловості для розвитку основної хімії.

Після утворення УкрГІПХ розпочато друк щорічних збірників наукових праць цього закладу.

Також проводяться наукові конференції по інтенсифікації содового виробництва, виходять з друку тематичні збірники.

В 1951 р надруковано першу книгу з історії соди [1].

В 1933 р надруковано першу книгу українською мовою «Виробництво соди амоніаковим способом» [2], автор якої М.І. Некрич – з 1927 р завідувач кафедри "Загальної хімічної технології, процесів та апаратів" Харківського політехнічного інституту (НТУ «ХПІ»).

Публікацію цієї книги можна вважати відправною точкою участі харківських вчених у становленні і розвитку теорії і практики содового виробництва.

Співробітники Харківського політехнічного інституту виконували значну частину наукових робіт по вдосконаленню технології содового виробництва.

На даний час відсутня цілісна інформації про наукову діяльність і співробітників, які брали участь у виконанні цих робіт. Відомо, що перші дослідження виконувались під керівництвом М.І Некрича і Г.К. Гончаренко.

Таким чином у першій половині ХХ ст. на території України було зосереджено основні потужності содового виробництва і основний науковий і дослідницький потенціал содової галузі.

У результаті відбувся стрімкий ріст виробництва соди (рис. 2), зумовлений постійною реконструкцією діючих виробництв та будівництвом нового содового заводу у м. Красноперекіпськ.

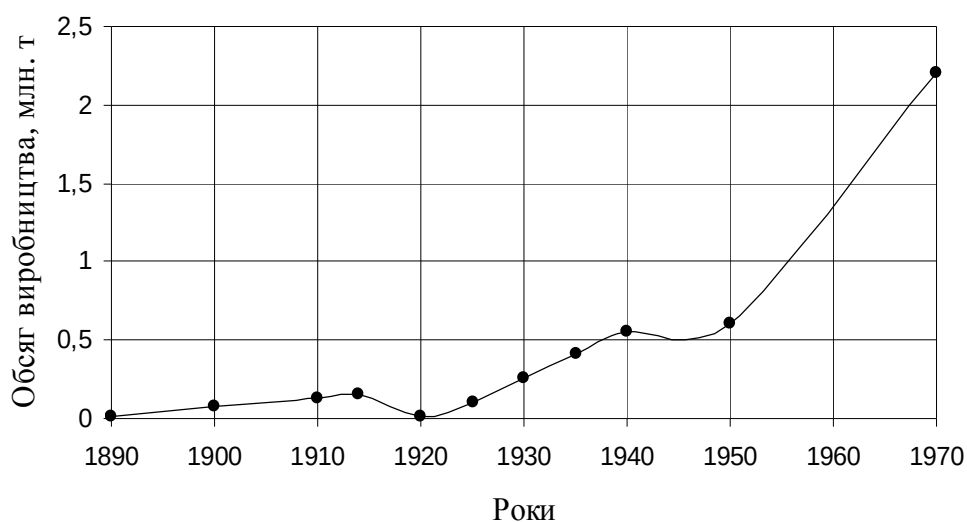


Рис. 2. Збільшення обсягів виробництва соди

Метою роботи, що проводиться, є відтворення цілісної інформації про внесок українських вчених і зокрема вчених НТУ «ХПІ» в розвиток содової промисловості, встановленні наукових шкіл і напрямів роботи, ролі в підготовці кадрів для содової промисловості. Об'єктом подальших досліджень є наукова діяльність українських вчених в содовій галузі а предметом дослідження – кадровий склад і науковий внесок вчених НТУ «ХПІ».

Список літератури: 1. Гессен Ю.Ю. Очерки истории производства соды / Ю.Ю. Гессен. – М.: Госхимиздат, 1951. – 222 с. 2. Некрич М.І. Виробництво соди амоніаковим способом / М.І. Некрич. – Х.: Кокс і хемія, 1933. – 100 с.

Є.А. ЗАЯРНА, магістрант, НТУ «ХПІ»,

І.В. ХИТРОВА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ДООЧИСТКИ БІОЛОГІЧНО ОЧИЩЕНИХ ГОСПОДАРСЬКО – ПОБУТОВИХ СТІЧНИХ ВОД

Для підвищення ефективності доочистки біологічно очищених господарсько – побутових стічних вод в статті пропонується замінити традиційні гравійні фільтри контактними освітлювачами з плаваючим пінополістирольним завантаженням на основі проведених експериментальних досліджень та наукової роботи.

Для повышения эффективности доочистки биологически очищенных хозяйственно – бытовых сточных вод в статье предлагается заменить традиционные гравийные фильтры контактными осветителями с плавающей пенополистирольной загрузкой на основе проведенных экспериментальных исследований и научной работы.

The article proposes to increase the efficiency of purification of waste water to replace the traditional gravel filters contact filters with floating charge on the basis of experimental studies and research.

Ступінь біологічної очистки стічних вод, які скидаються безпосередньо в водоймища, дуже часто є недостатнім, оскільки такі стічні води містять у своєму складі велику кількість біогенних елементів, а також завислих речовин. Це призводить до того, що якість такої води обмежує її використання у промисловості для технологічних потреб, а також у сільському господарстві. Для забезпечення необхідного ступеня очищення стічних вод треба використовувати більш ефективні споруди для їх доочищення після біологічної очистки.

Діючі споруди, які призначені для доочистки стічних вод, у більшості випадків працюють не достатньо ефективно. Для доочистки міських стічних вод необхідно використовувати такі споруди, які мають високу ефективність та економічність при використанні, а також не потребують для своєї роботи високих тисків. Тому у даній роботі пропонується замінити традиційні гравійні фільтри контактними освітлювачами з плаваючим пінополістирольним завантаженням, з висхідним рухом води, які відповідають даним вимогам.

Мета даної роботи – дослідження процесу доочистки стічних вод, попередньо очищених у біологічному реакторі, на контактному освітлювачі, а також визначення залежності глибини очистки стічних вод на ньому та втрат

напору від питомої брудоемності пінополістирольного завантаження.

Дослідження проводились на змонтованій лабораторній установці. Контактний освітлювач був заповнений різнозерновим фільтруючим завантаженням із гранул спіненого полістиролу, еквівалентний діаметр $d_e = 1,95$ мм, товщина шару 1 м. Для контролю над процесом нами змінювались такі параметри як витрати води через фільтр, швидкість фільтрування, тривалість фільтроциклу.

Гідравлічні характеристики фільтруючого пінополістирольного завантаження, тобто втрати напору при фільтруванні, контролювались за допомогою шкали п'єзометрів, а технологічні параметри (якість води в різних шарах фільтруючої загрузки) визначались шляхом відбору проб.

Вихідна вода після біореактору надходила у підфільтровий простір контактного освітлювача та висхідним потоком проходила фільтруючу загрузку з визначеною швидкістю.

Дослідження проводились при температурі стічних вод $17 - 24$ °C та при швидкостях руху фільтрування води 3, 8, 14 м/год.

Для контролю над якістю вихідної та профільтрованої води нами визначались такі параметри як вміст завислих речовин, глибина та ефективність очистки, втрати напору, коефіцієнт фільтрації та питома брудоемність.

Аналіз експериментальних даних показав, що кількість завислих речовин у вихідній воді коливалася в широких межах: від 19,3 до 38,7 мг/дм³, а у профільтрованій воді це значення не перевищувало 8,0 мг/дм³.

На рисунку 1 показаний графік зміни питомої брудоемності фільтру для кожного фільтраційного режиму лабораторної установки.

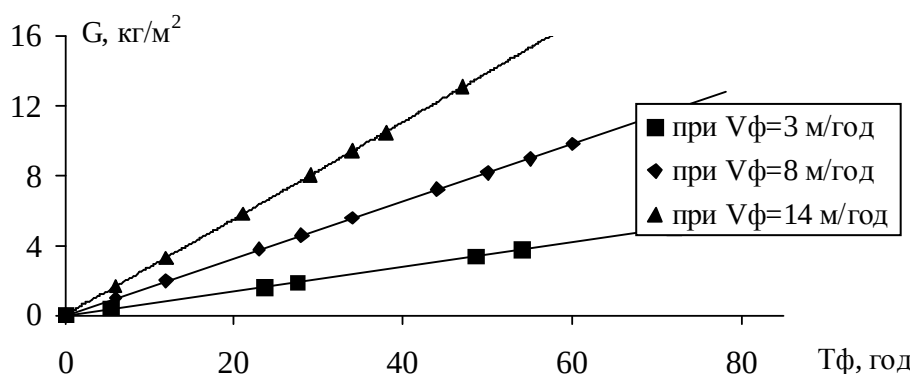


Рис. 1. Графік залежності питомої брудоемності фільтру від часу фільтроциклу

Були зроблені висновки, що зі зменшенням величини V_f (швидкості фільтрування) та збільшенням G (питомої брудоемності) глибина очистки води P збільшується.

Дослідження проводились при відсутності стабільності в показниках якості вихідної води: за час одного фільтроциклу вміст завислих речовин змінювалось в 2 – 3 рази, що приводило к зниженню ефективності очистки води в окремі періоди фільтроциклу. Однак, вцілому ефективність освітлення води на контактному освітлювачі достатньо висока та складає 79 – 88 %.

Для аналізу залежності втрати напору на контактному освітлювачі від питомої брудоемності та швидкості фільтрування був побудований графік (рис. 2).

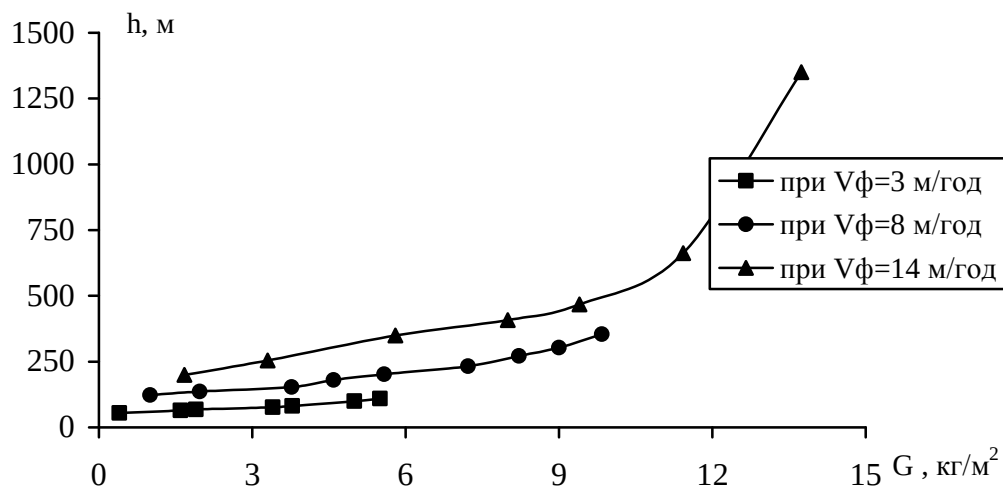


Рис. 2. Графік залежності втрат напору від питомої брудоемності фільтру

З графіку видно, що при усіх швидкостях фільтрування води V_{ϕ} до величини брудоемності $G = 10$ кг/м² збільшення втрат напору $h_{\phi} = f(G)$ йде плавно, а після $G = 11$ кг/м² воно стрімко збільшується, особливо при швидкості фільтрування води $V_{\phi} = 14$ м/год.

На рис. 3 показаний графік зміни коефіцієнту фільтрації K_{ϕ} піно полістирольного завантаження освітлювача від питомої брудоемності G .

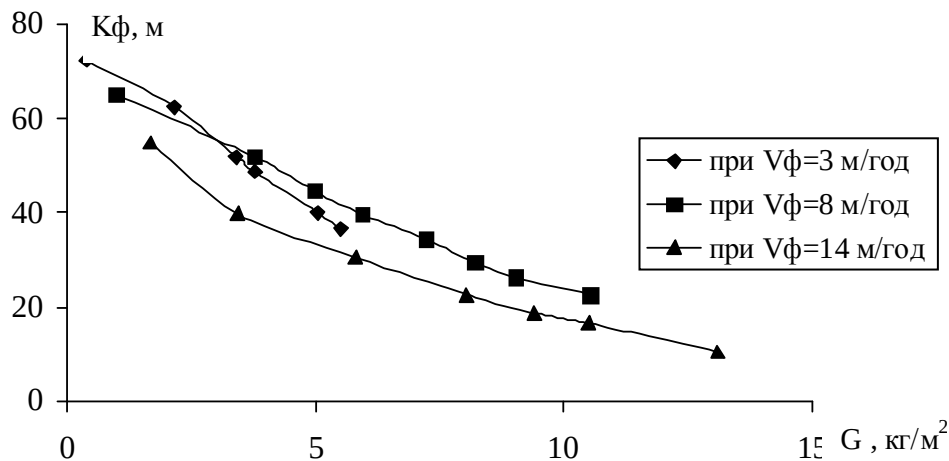


Рис. 3. Графік залежності коефіцієнту фільтрації від питомої брудоемності

Дослідження показали, що при висхідному русі стічної води, яка подається на фільтрування, основне навантаження у затриманні забруднень відбувається у перших нижніх шарах завантаження. Верхні шари освітлювача виконують роль оборотного фільтру для виключення потрапляння дрібних гранул фільтра та виносу їх із нього. При цьому затримуючі здатності фільтруючого завантаження змінювались не тільки в просторі, але й у часі. Тобто на протязі фільтроциклу збільшуються втрати напору на фільтрі та ефективність очистки до закінчення можливості фільтру затримувати забруднення.

В результаті експерименту були зроблені такі висновки:

1. Глибина очистки води залежить від швидкості фільтрування води та питомої брудоемності фільтру на даний момент часу: зі зменшенням швидкості та збільшенням питомої брудоемності глибина очистки збільшується.

2. Втрати напору на контактному освітлювачі залежать від швидкості фільтрування води та питомої брудоемності, при цьому після значення

$G = 11 \text{ кг/м}^2$ ця величина дуже збільшується.

3. Контактний освітлювач має високу ефективність затримання завислих речовин, оскільки основна маса забруднень затримується у під фільтрувальному просторі та нижніх шарах фільтруючого завантаження, а максимальна питома брудоемність фільтру перевищує 14 кг/м^2 , що значно більше, ніж у фільтрах іншої конструкції.

4. Встановлені залежності глибини очистки води від втрат напору на контактному освітлювачі від швидкості фільтрування та питомої брудоемності дозволяють визначати найбільш доцільні технологічні та конструктивні параметри фільтру для забезпечення вимагаємої якості очищеної води при мінімальних експлуатаційних та будівних витратах. Отже, контактний освітлюючий фільтр може ефективно використовуватись в технологічній схемі доочистки стічних вод.

Список літератури: 1. Журба М.Г. Пенополистирольные фильтры / М.Г. Журба. – М.: Стройиздат, 1992. – 176 с. 2. Лукіних Н.А. Методы доочистки сточных вод / Н.А. Лукіних, В.Л. Ліпман, В.П. Криштул. – М.: Стройиздат, 1978. – 156 с. 3. Мінц Д.М. Теоретические основы технологии очистки воды / Д.М. Мінц. – М.: Стройиздат, 1964. – 156 с. 4. Найдено В.В. Оптимизация процессов очистки природных и сточных вод / В.В. Найдено, А.П. Кулакова, И.А. Шеренков. – М.: Стройиздат, 1984. – 151 с. 5. Саутін С.П. Планирование эксперимента в химии и химической технологии / С.П. Саутін. – М.: Химия, 1975. – 234 с.

Надійшла до редколегії 13.04.11

Н.Г. ПЛАХТИЙ, магистрант, НТУ «ХПИ»,
И.В. ХИТРОВА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ПРОМЫВНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В статті наводяться результати дослідження процесів вилучення іонів цинку з промивних вод гальванічних виробництв іонообмінним методом. Визначаються умови регенерації іоніту та відновлення регенераційного розчину.

В статье приводятся результаты исследования процессов извлечения ионов цинка из промывных вод гальванических производств ионообменным методом. Определяются условия регенерации ионита и восстановления регенерационного раствора.

The article presents the results of the investigation of ion extraction of zinc from electroplating rinse water by ion exchange. The conditions of the ion exchanger regeneration and restoration of the solution were determined.

Гальваническое производство является одним из наиболее крупных загрязнителей окружающей среды и одним из крупнейших потребителей воды. Около 50 % свежей воды, используемой в машиностроении, идет на промывку деталей после гальванической обработки.

Сточные воды таких производств – очень токсичны и вредны.

Цинкование – один из самых распространенных процессов в гальваническом производстве. Его используют для защиты от коррозии различных стальных деталей, подводных сооружений, при производстве труб для пищевых и питьевых целей и др.

Хотя цинк, как микроэлемент, является незаменимым для жизнедеятельности организма, избыточное его содержание приводит к тяжелым отравлениям, при которых происходит фиброзное изменение поджелудочной железы.

Он приводит к разбалансированию метаболического равновесия других металлов: изменение соотношения между Zn и Cu может служить одним из факторов ишемической болезни.

ПДК ионов Zn^{2+} на сброс в канализацию составляет 0,9 мг/дм³, а в водопьемы хозяйственно-питьевого водоснабжения – 1,0 мг/дм³.

В нашей стране наиболее распространенным является реагентный методом очистки промывных вод гальванических производств от ионов цинка. Однако этот метод имеет ряд существенных недостатков, основной из которых – вторичное загрязнение промывных вод (увеличение их солевого состава), что препятствует их повторному использованию и внедрению на производстве замкнутых систем водоснабжения. Более перспективным методом является ионный обмен. Он обеспечивает высокую степень извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод и не меняет содержания солей в них. Это дает возможность повторного использования промывных вод и уменьшения потребления свежей воды производством.

Данная работа посвящена исследованию процесса извлечения цинка из промывных вод гальванических производств с помощью ионного обмена.

В качестве ионита был использован сильнокислотный катионит КУ-2-8, который широко используется в водоподготовке и извлечении ионов тяжелых металлов.

Исследования проводили в динамических условиях, пропуская через колонку, заполненную ионитом, модельный раствор сульфата цинка. При этом полная динамическая емкость катионита КУ-2-8 составила $\sim 80 \text{ г/дм}^3$.

Основным препятствием широкого внедрения ионообменного метода извлечения тяжелых металлов из сточных вод является возникновение вторичных стоков после регенерации ионита и необходимость их утилизации.

Регенерационные растворы должны не только обеспечивать максимально полное извлечение сорбированного иона из ионита, но и обеспечивать легкость его выделения при дальнейшей переработке.

Наиболее перспективным методом восстановления регенерационных растворов ионообменного извлечения тяжелых металлов является электролиз. Он обеспечивает полное выделение ионов металла и позволяет повторно использовать регенерационный раствор.

Лучше всего этот процесс идет в нейтральной среде, поэтому для регенерации катионита КУ-2-8 был использован раствор сульфата натрия.

В результате исследований было установлено, что регенерационный раствор с концентрацией сульфата натрия $90 - 150 \text{ г/дм}^3$ обеспечивает полное извлечение ионов цинка из катионита.

При этом в случае использования раствора с содержанием NaSO_4 120 г/дм^3 концентрация ионов Zn^{+2} в нем достигла 30 г/дм^3 , а остаточная концентрация в катионите уменьшилась до $0,2 \text{ г/дм}^3$ (рис. 1).

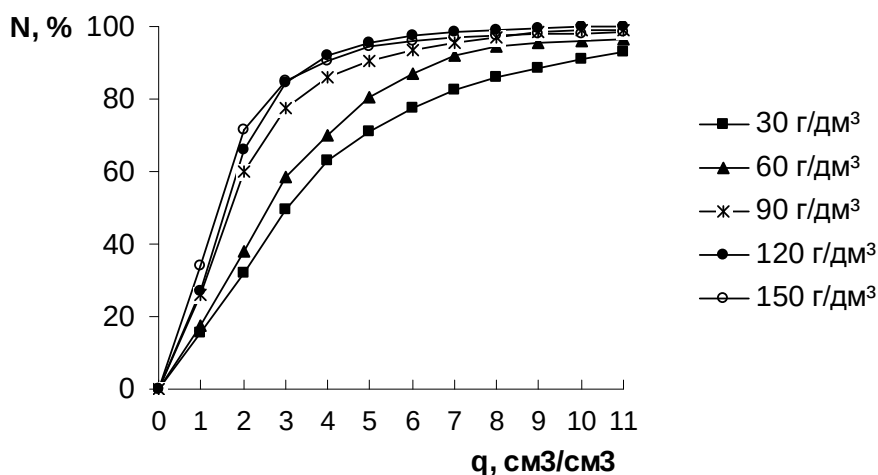


Рис. 1. Зависимость степени регенерации ионита КУ-2-8 в Zn^{+2} -форме от концентрации Na_2SO_4 и относительного расхода регенерационного раствора

Для восстановления регенерационного раствора использовали электролитический метод.

Процесс проводили при плотности тока $2 - 3 \text{ А/дм}^2$ в электролитической ячейке со свинцовым анодом и катодом из алюминия.

Модельный раствор содержал 120 г/дм^3 сульфата натрия и 30 г/дм^3 ионов Zn^{+2} .

Исследования показали, что интенсивность выделения цинка возрастает с увеличением плотности тока. Удалось добиться снижения остаточной концентрации цинка до $0,2 - 0,4 \text{ г/дм}^3$ (рис. 2).

Также увеличение плотности тока способствует уменьшению плотности пленки цинка на катоде, что облегчает ее сдирку.

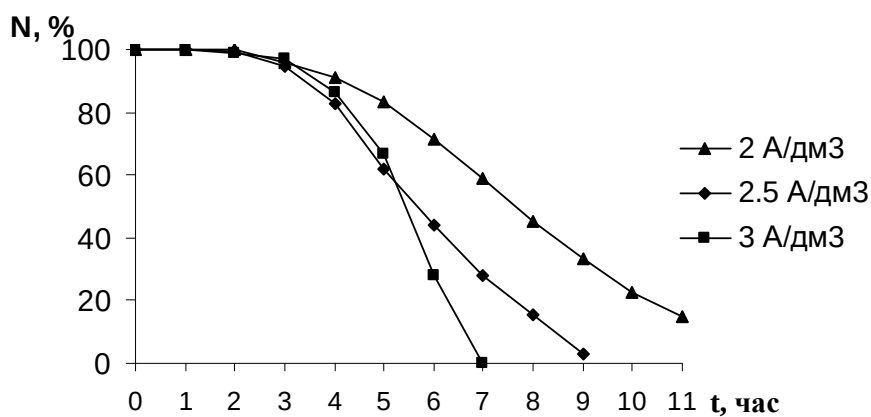


Рис. 2. Зависимость выхода по току от плотности тока, времени электролиза при электролитическом извлечении цинка

Рассмотренный метод извлечения ионов цинка из промывных вод гальванических производств можно оформить в технологическую схему, которая предполагает двухступенчатое катионирование: использование ионообменного фильтра, заполненного ионитом КУ-2-8 в Na^{+2} -форме для выделения из промывных вод ионов цинка и ионообменного фильтра, заполненного катионитом КУ-2-8 в H^{+} -форме для выделения ионов натрия.

Далее промывные воды поступают в ионообменный фильтр, заполненный анионитом для выделения анионов SO_4^{-2} .

Предлагается использовать слабоосновной анионит АН-31, который широко применяется для удаления из воды сильных кислот.

Для его регенерации используют растворы NaOH или соды.

Таким образом, была доказана эффективность использования сульфата натрия в качестве регенерационного раствора ионообменного извлечения ионов цинка из промывных вод гальванических производств и целесообразность использования электролитического метода для его восстановления.

Это позволяет возвращать цинк в производство и повторно использовать промывные воды и регенерационный раствор.

Список литературы: 1. Долина Л.Ф. Современная техника и технология для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов / Л.Ф. Долина. – Днепропетровск: Континент, 2008. – 254 с. 2. Казанбаев Л.А. Гидрометаллургия цинка (очистка растворов и электролиз) / [Л.А. Казанбаев, П.А. Козлов, В.Л. Кубасов, А.В. Колесников]. – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2006. – 176 с. 3. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / А.М. Когановский. – К.: Наукова думка, 1983. – 240 с. 4. Яковлев С.В. Технология электрохимической очистки воды / С.В. Яковлев, И.Г. Краснобородко, В.М. Rogov. – Л.: Стройиздат, Ленингр. Отд-ние, 1987. – 312 с.

Поступила в редколлегию 19.04.11

А.М. БУТЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХП»,
Н.О. КІРІЛЛОВА, канд. мат наук, доц., НТУ «ХП»,
О.Я. ЛОБОЙКО, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХП»,
О.І. РУСІНОВ, канд. техн наук, доц., НТУ «ХП»

КІЛЬКІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСУ НАВУГЛЕЦЮВАННЯ Ag/ПЕМЗА КАТАЛІЗАТОРА В ОКИСНІЙ КОНВЕРСІЇ МЕТАНОЛУ У ФОРМАЛЬДЕГІД

Досліджено закономірності процесу науглецювання нанесеного срібного каталізатора у процесі окисної конверсії метанолу у формальдегід у температурному інтервалі 873 – 923 К із використанням лазерного енергомасаналізатора ЕМАЛ-2. Доведено, що основним ууглеутворюючим реагентом, відповідальним за утворення коксу, є формальдегід. На основі результатів досліджень запропоноване рівняння, яке дає змогу визначити масову частку вуглевідкладень в залежності від терміну й температури експлуатації.

Исследованы закономерности процесса науглероживания нанесенного серебряного катализатора в процессе окислительной конверсии метанола в формальдегид в температурном интервале 873 – 923 К с использованием лазерного енергомасанализатора ЕМАЛ-2. Доказано что основным углеобразующим реагентом, ответственным за образование кокса, является формальдегид. На основе результатов исследований предложено уравнение, которое дает возможность определить массовую часть углетложений в зависимости от срока и температуры эксплуатации.

The regularities of the process of carbonization caused by the silver catalyst in the oxidative conversion of methanol to formaldehyde over the temperature range 873-923 K. It is shown that the main element forming an angle responsible for the formation of coke is formaldehyde. Based on the results of studies suggested an equation that can determine the mass of the coke deposits depending on the duration and temperature of operation.

Сучасне виробництво формальдегіду в Україні базується на процесі окиснення метанолу у присутності нанесених срібних каталізаторів.

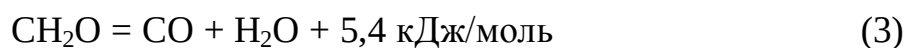
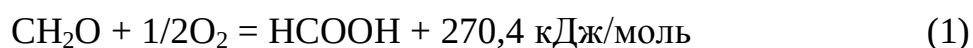
На разі основним носієм срібла є пемза, тому такі каталізатори умовно називають «срібло на пемзі» і позначають як СНП або Ag/пемза. При цьому масова частка нанесеного срібла коливається від 37 до 40 %.

Однак процес синтезу формальдегіду на Ag/пемза каталізаторі обов'язково супроводжується утворенням так званих продуктів ущільнення (ПУ), які згідно з [1] представляють собою високомолекулярні сполуки карбону, що мають дендритовидну структуру і проникають глибоко у шпари каталізатора.

Найбільш характерною властивістю цих сполук, які більш часто називають вуглицем або коксом, є спроможність існувати за досить високих температур у присутності кисню.

Вважають [1], що формування продуктів ущільнення відбувається в наслідок перебігу, безпосередньо на поверхні каталізатора, паралельних і послідовних по відношенню до основної реакції каталітичних процесів.

У випадку окисної конверсії метанолу у формальдегід, такими реакціями, що призводять до утворення продуктів ущільнення можна віднести наступні:



Утворений у результаті перебігу вказаних вище реакцій карбон (II) оксид потім розкладається завдяки процесу (4):



Формуванню коксу на поверхні каталізатора сприяє спікання останнього, яке супроводжується збільшенням шпар малого діаметру і збільшенням загальної поверхні Ag/пемза каталізатора, а також накопиченням домішок основного характеру (головним чином сполук натрію і калію), які прискорюють розкладання молекул органічних речовин (CH_2O та HCOOH) за високих температур.

Встановлено [2], що кокс не повністю вкриває всю поверхню, а блокує лише ділянки каталізатора, на яких товщина шару коксу може сягати 10 нм.

Із наведеного аналізу літературних джерел випливає, що існує багато причин, які стимулюють процес утворення продуктів ущільнення, але згідно з [2] єдиним незаперечним фактом є те, що підвищення терміну експлуатації усіх видів каталізаторів, у всіх процесах за участю вуглеводнів або їх похідних за високої температури, однозначно призводить до інтенсифікації процесу коксоутворення.

З урахування вказаних вище особливостей цього процесу Вурхесом [3] було запропоновано емпіричне рівняння, яке дозволяє кількісно оцінити

спроможність до навуглецювання будь-якого каталізатора в залежності від довготривалості його експлуатації:

$$C_{(c)} = A\tau^n, \quad (5)$$

де $C_{(c)}$ – масова частка коксу в каталізаторі, %; τ – довго тривалість експлуатації каталізатора, год; A , n – коефіцієнти, які залежать від природи каталізатора, вихідної речовини та умов проведення процесу.

Одним із недоліків вказаного рівняння (5) є те, що воно у явній формі не відображає вплив на коксоутворення температури проведення того чи іншого каталітичного процесу.

З урахуванням цих обставин автор [3] пропонує рівняння для визначення масової частки вуглевідкладень на Ag/пемза каталізаторі в процесі окисної конверсії метанолу у формальдегід:

$$C_{(c)} = \exp(-3820/T + 3,13) \tau^{0,5}, \quad (6)$$

де T – температура процесу, К.

Його відмінною рисою від рівняння Вурхеса є те, що в ньому вже передбачено вплив температури проведення процесу на коксоутворення.

Але відомо, [4] але відомо, що на Ag/пемза каталізаторі, який пропрацював у заводських умовах протягом трьох місяців, масова частка відкладень продуктів ущільнення складала 4 %, а протягом 4 місяців – 5 %.

Застосування ж формули (6) для визначення масової частки вуглевідкладень вказує на те, що ці дані відрізняються практично в чотири рази і становлять приблизно 20 % замість 5 %.

Мабуть через те, що вона математично описує лише швидкість накопичення вуглевідкладень без урахування швидкості їх одночасного вигорання, яке обов'язково має місце під час проведення процесу.

Вказані обставини спонукали авторів даної роботи самостійно визначитися з емпіричним рівнянням, яке б дало змогу більш точно прогнозувати процес вуглевідкладення на Ag/пемза каталізаторі.

З цією метою проводили процес окисної конверсії метанолу у формальдегід на проточній установці з використанням кварцового реактору і

Ag/пемза каталізатора з масовою часткою срібла, як і в дослідях [3], 37 % від маси усього каталізатора.

Об'єм каталізатора складав 7 см^3 , визначення показників процесу здійснювали в адекватних умовах у трикратній повторюваності.

Для досліджень використовували метанольно-водний розчин з масовою часткою метанолу 70 %, навантаження на каталізатор за метанолом становила $90 \text{ г/см}^2 \cdot \text{год}$, співвідношення (β) $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 0,33$.

Масову частку продуктів ущільнення в зразках відпрацьованих за певний час Ag/пемза каталізатора визначали за допомогою лазерного енергоаналізатора ЕМАЛ-2, одержанні результати наведені на рисунку:

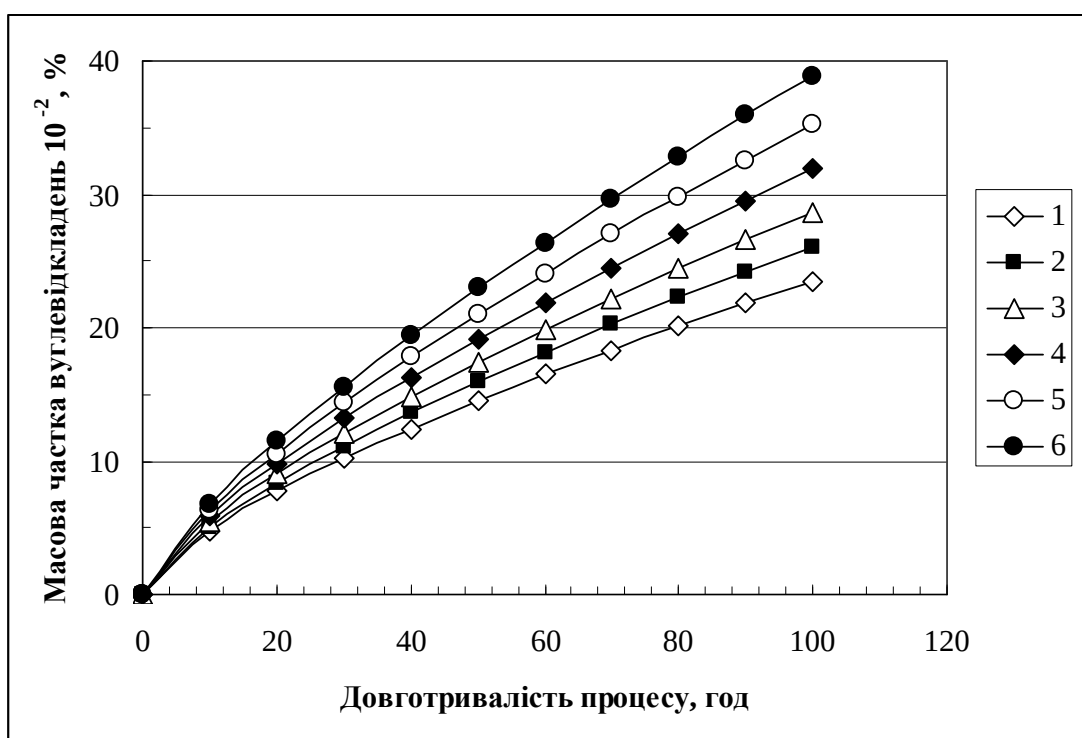


Рисунок – Залежність масової частки вуглевідкладень від довготривалості процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід за різних температур:
1 – 873 K; 2 – 883 K; 3 – 893 K; 4 – 903 K; 5 – 913 K; 6 – 923 K.

Аналіз отриманих даних вказує на те, що за однакового співвідношення β кисень/метанол у повітрянометанольній суміші, ступені розведення спирту водою основним параметром, який характеризує процес вуглевідкладень на Ag/пемза каталізаторі є температура.

Так із збільшенням температури з 873 до 923 K, тобто на 50 градусів масова частка продуктів ущільнення на Ag/пемза каталізаторі зростає у середньому у 1,5 рази.

У відповідності з рівняннями реакції (1 – 3) основним вуглеутворюючим реагентом, відповідальним за відкладення коксу, є формальдегід.

Виходячи з цієї тези, таку відповідність можна обґрунтувати таким чином: з ростом температури процесу збільшується ступінь перетворення метанолу у формальдегід і одночасно зростає частка останнього, яка перетворюється в продукти ущільнення.

На представленому рисунку спостерігається практично плавне накопичення утворених продуктів ущільнення зі збільшенням довготривалості процесу.

Такаж залежність накопичення ПУ має місце і внаслідок збільшення температури процесу в інтервалі 873 – 923 К.

Відсутність на вказаних залежностях будь-яких переломів свідчить про незмінність механізму утворення продуктів ущільнення на Ag/пемза каталізаторі як із збільшенням довготривалості, так і температури проведення процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід.

На основі наведених даних запропоновано рівняння, яке дає змогу визначити масову частку вуглевідкладень або продуктів ущільнення з урахуванням як довготривалості процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід, так і температури його проведення:

$$\omega_{(c)} = A \cdot e^{-\frac{3619}{T}} \cdot \tau^{0,27 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \sqrt{T}}, \quad (7)$$

де $\omega_{(c)}$ – масова частка продуктів ущільнення, коксу, %; A – коефіцієнт, який залежить від природи каталізатора; T – температура проведення процесу, К; τ – довготривалість роботи каталізатора або коксонакопичення, год.

Рівняння (7) кількісно враховує як швидкість утворення продуктів ущільнення, так і швидкість їх вигорання.

У випадку проведення окисної конверсії метанолу на Ag/пемза каталізаторі A приймає значення 0,605 і тоді рівняння (7) можна представити як:

$$\omega_{(c)} = 0,6 \cdot e^{-\frac{3619}{T}} \cdot \tau^{0,27 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \sqrt{T}} \quad (8)$$

Для срібного каталізатора на фаянсовому носії (ФН) A має значення 0,892.

Розрахунки за рівнянням (7) щодо визначення величини масової частки коксу на Ag/пемза каталізаторі за чотири місяця його виробничої експлуатації вказують на те, що вона дорівнює 4,992 %.

Це повністю співпадає як з виробничими даними ЗАТ «Северодонецьке об'єднання Азот», так і з літературними [4].

Застосування цього рівняння для визначення величини масової частки коксу на срібному каталізаторі з фаянсовим носієм за шість місяців його роботи у заводських умовах, приводить до зниження 10,0 %, що також відповідає літературним даним.

Таким чином, на основі проведених досліджень виведено емпіричне рівняння щодо визначення масової частки вуглевідкладень на срібному каталізаторі з різними носіями, а саме Ag/пемза і Ag/фаянс.

Перевірка застосування запропонованого рівняння щодо визначення масової частки вуглевідкладень на срібних нанесених каталізаторах, показала його спроможність кількісно характеризувати цей процес як за лабораторних, так і виробничих умов їх експлуатації.

Список літератури: 1. Огородников С.К. Формальдегид / С.К. Огородников. – Л.: Химия, 1984. – 280 с 2. Хьюз Р. Дезактивація каталізаторов; пер. с англ. и ред. А.Г. Горешко, А.К. Аветісова. – М.: Химия, 1989. – 279 с. 3. Курина Л.Н. Кинетические закономерности процесса зауглероживания и регенерации серебряного катализатора окисления метанола в формальдегид / Л.Н. Курина // Каталитические процессы и катализаторы. – Л.: ЛТИ, 1987. – С. 70 – 72. 4. Плакидкин А.А. Кислотные центры на поверхности серебряного катализатора процесса получения формальдегида и способы его регенерации / [А.А. Плакидкин, В.Н. Белоусова, О.Г. Кузнецова и др.]/ ЖПХ. – 1997. – Т. 70, Вып. 9. – С. 1492 – 1495.

Надійшла до редколегії 08.04.11

Р.М. ВОРОЖБИЯН, магістрант, НТУ «ХПИ»,
Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук., проф., НТУ «ХПИ»,
А.Н. КОРОГОДСКАЯ, канд. техн. наук, научн. сотр., НТУ «ХПИ»

К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТХОДОВ ВОДООЧИСТКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

У даній статті наведені результати розробки глиноземистого цементу на основі відходів водопідготовки цеху ЗВП ЗАТ «Северодонецького об'єднання Азот». Представлені результати фізико-хімічних досліджень шламу водоочищення дозволяють використовувати його при виробництві глиноземистого цементу. Актуальністю даної теми є не тільки зниження витрат на сировинні матеріали але і поліпшення навколишнього екологічної обстановки.

В данной статье приведены результаты разработки глиноземистого цемента на основе отходов водоподготовки цеха ВВС ЗАО «Северодонецкого объединения АЗОТ». Представленные результаты физико-химических исследований шлама водоочистки позволяют использовать его при производстве глиноземистого цемента. Актуальностью данной темы является не только снижение затрат на сырьевые материалы но и улучшение окружающей экологической обстановки.

This article presents the results of the development of alumina cement-based waste water treatment plant EWS ZAO Severodonetsk Azot. Presented the results of physicochemical studies of sludge treatment, permitting its use in the manufacture of alumina cement. Relevance of this topic is not only lower costs for raw materials but also to improve the environment of ecological conditions.

Изготовление глиноземистого цемента - процесс дорогостоящий и энергоемкий, однако результат стоит того. Производство цемента включает две ступени: первая – получение клинкера, вторая – доведение клинкера до порошкообразного состояния. Первый этап самый дорогостоящий, именно на него приходится 70 % себестоимости цемента [1 – 3]. Основной задачей удешевления производства данного материала является введение отходов водоочистки (шлама) который получают при очистке речной воды методом декарбонизации (удаление солей временной жесткости). Данный отход хранится в шламонакопителе, который находится на территории цеха ВВС (внешнего водоснабжения) ЗАО «Северодонецкое объединение АЗОТ». Шламонакопитель находится в эксплуатации с 1979 года, имеет глубину 6 – 7 м, общую площадь ~ 8,6 га, общий объем – 474900м³, заполнен на 75 %. На данный момент объем заполнения составляет 300000 м³, выработка шлама при работе очистительных сооружений составляет 4,811 т в сутки. Уменьшение затрат

на производство глиноземистого цемента можно достигнуть следующими приоритетами использования данного шлама: исключением транспортировки данного компонента на производство, а также снижением затрат на его измельчение, так как данный материал мелко дисперсный.

В связи с вышеизложенным, актуальной проблемой является создание высококачественных цементов специального назначения с использованием отходов промышленности, решение которой одновременно позволит расширить сырьевую базу Украины за счет утилизации отходов промышленности и улучшить экологическую обстановку прилегающих регионов [4 – 6]. В настоящее время эта задача становится еще более актуальной. Начиная с 1992 года предприятия по производству глиноземистых цементов, как и других отраслей промышленности, с большими трудностями входит в рыночные отношения. Падение производства на некоторых предприятиях достигает более 50 % из-за дороговизны сырья, топлива, транспортных перевозок. В этих условиях весьма важным является разработка жаростойких бетонов на основе местного сырья, использование отходов и попутных продуктов производства.

Шлам полученный при реагентной очистке природных вод на ЗАО «Северодонецкое объединение АЗОТ» (г. Северодонецк Луганской области) исследован с помощью комплекса физико-химических методов анализа. Рассматриваемый осадок отличается высоким содержанием элементов кальция, магния и железа, содержание которых в расчете на оксиды достигает 75 %, что позволяет использовать его при производстве глиноземистых цементов. В сырьевую смесь шлам входит в качестве кальцийсодержащего компонента, который заменит идентичные материалы по свойствам и составу, что позволит снизить себестоимость конечного продукта.

Результат химического анализа усредненных проб шлама из шламонакопителя представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический анализ шлама

№	Наименование компонента	Содержание, мг/кг
1	Ca	14109,0
2	Na	2061,0
3	Fe	10305,0
4	Mg	22671,0
5	S	1758,0

Штрих-рентгенограмма шлама представлена на рис. 1.

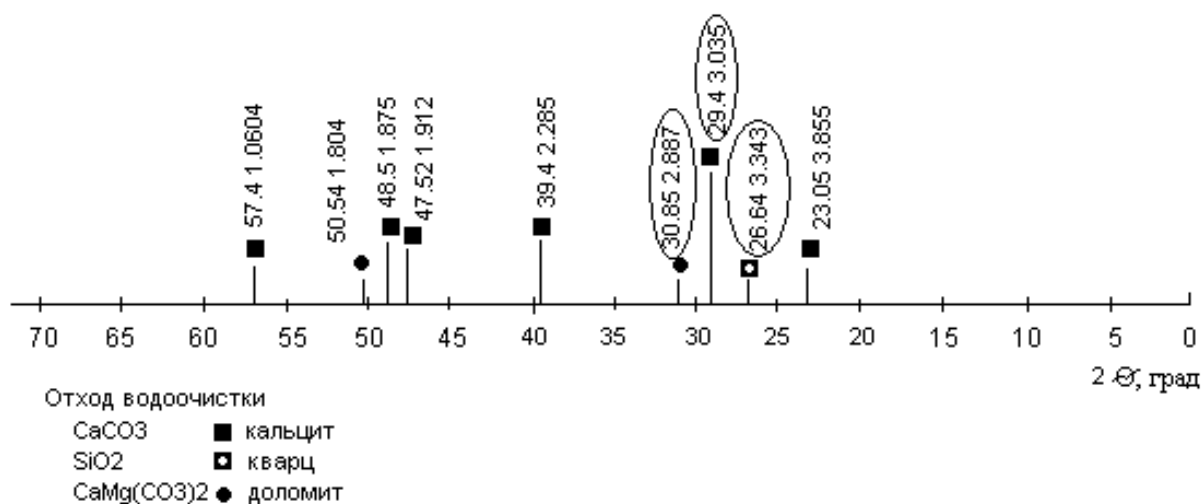


Рис. 1. Штрих-рентгенограмма шлама

По результатам рентгенографического анализа установлено, что основной фазой шлама водоочистки являются кальцит, содержание которого достигает 90 масс. %. В качестве примесей установлено наличие кварца и доломита. Результаты дифференциально-термического анализа шлама представлены на рис. 2. На термограмме отмечен глубокий эндотермический эффект при температуре 100 °С, который связан с удалением физически связанной воды, эндотермический эффект при температуре 440 °С соответствует переходу арагонита в кальцит, эндотермический эффект при температуре 920 °С соответствует процессу декарбонизации кальцита.

Шлам водоочистки мелкодисперсный, удельная поверхность, измеренная методом воздухопроницаемости, составляет 1200 м³/кг. Это позволит уменьшить затраты на помол шлама в отличие от другого аналогичного сырья. Естественная влажность материала – 50 % что позволяет подготавливать сырьевую смесь мокрым способом.

Таким образом, комплекс проведенных физико-химических исследований показал, что отходы водоочистки цеха ВВС ЗАО «Северодонецкое объединение Азот» могут быть использованы в качестве исходного кальцийсодержащего компонента при производстве глиноземистого цемента.

Глиноземистый цемент – это быстротвердеющее гидравлическое вяжущее вещество, получаемое тонким измельчением обожженной до спекания или плавления сырьевой смеси, богатой глиноземом.

В качестве сырьевых материалов для получения глиноземистого цемента используют известняк или известь и породы с высоким содержанием глинозема Al₂O₃, например бокситы.

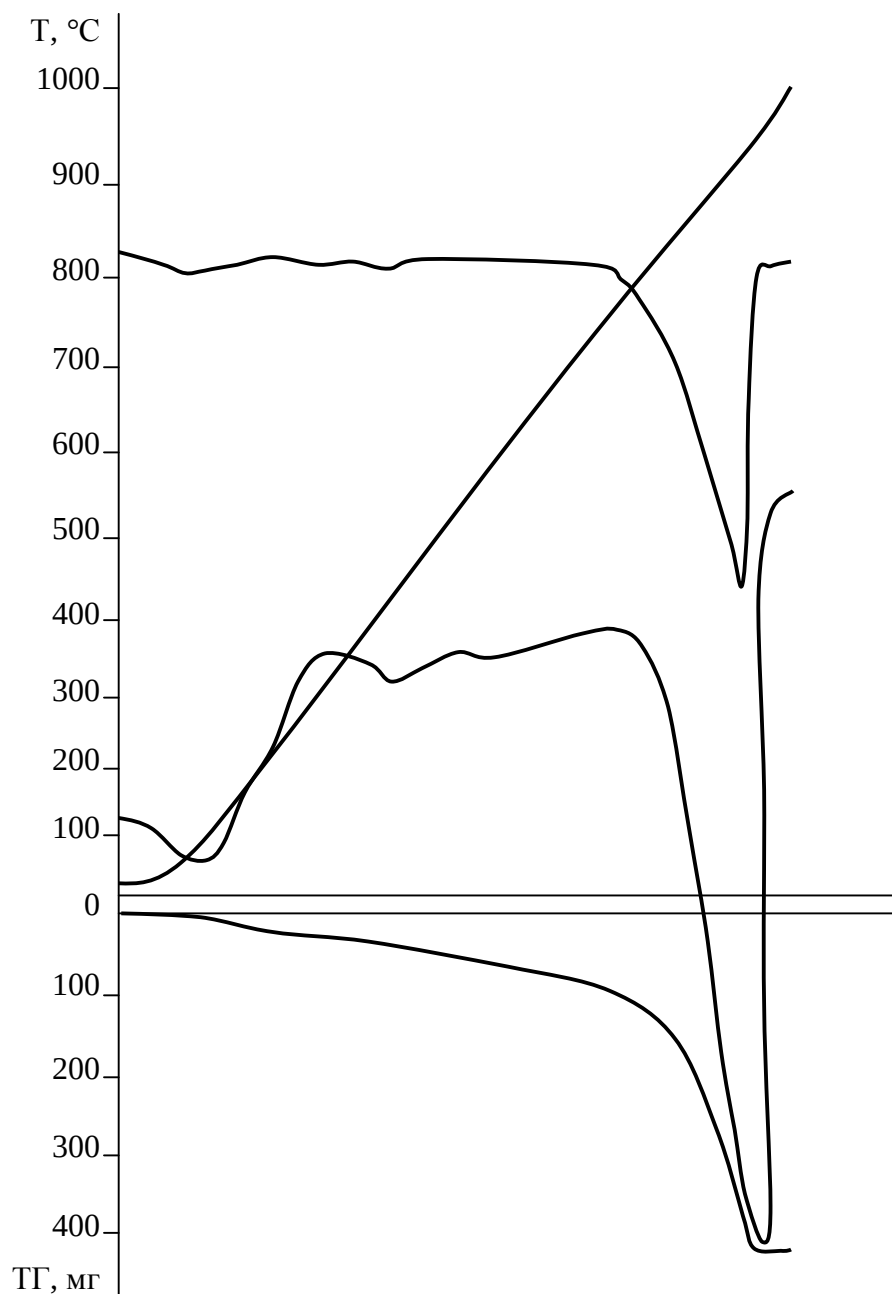


Рис. 2. Термограмма шлама

В качестве алюминийсодержащего компонента в данной работе используется технический глинозем марки Г-00. Для получения глиноземистого цемента были использованы различные технологические приёмы, такие как: разработка составов цемента на основе глинозема и шлама внесения путем изменений в химическом составе цемента методом подбора процентного соотношения исходных сырьевых компонентов, изучение процессов формирования структуры клинкера и цементного камня глиноземистого цемента, исследование процессов, протекающих в контактной зоне цемента при гидратации и твердении цементного камня.

Помол и тщательное смешивание компонентов проводилось в лабораторной фарфоровой мельнице до полного прохождения сквозь сито № 0063.

Полученная сырьевая смесь высушивалась при температуре 100 – 105 °С до полного удаления воды после чего брикетировалась на гидравлическом прессе.

Дифференциально-термический анализ сырьевой смеси (рис. 3) показал наличие эндотермического эффекта, соответствующего декарбонизации кальцита шлама водоочистки при температуре 960 – 980 °С. Свыше данной температуры возможно взаимодействие основных компонентов сырьевой смеси с образованием основных клинкерных минералов, что позволит обжигать образцы глиноземистого цемента при более низких температурах, по сравнению с промышленными.

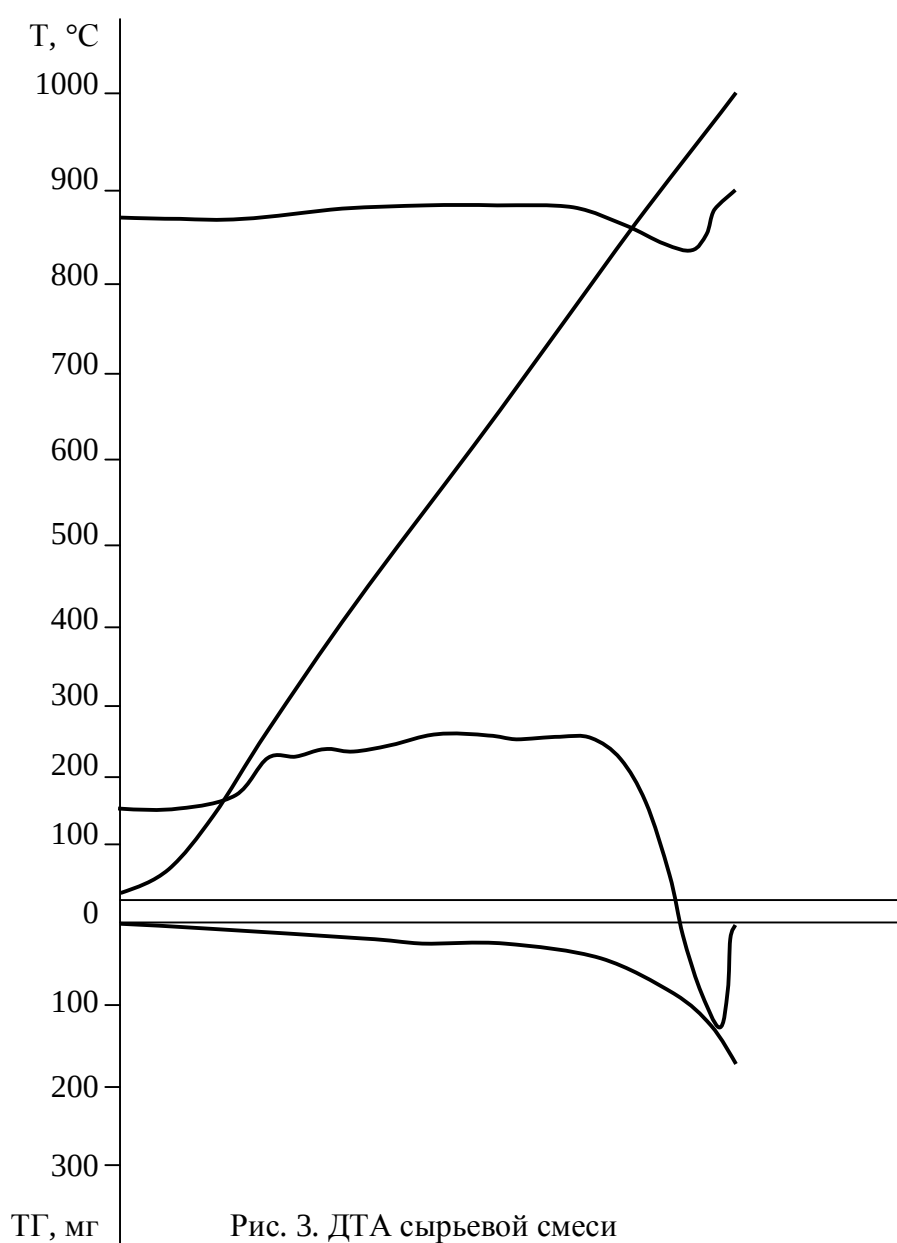


Рис. 3. ДТА сырьевой смеси

Обжиг образцов осуществляется в лабораторной криптоловой печи при температуре 1320 – 1380 °С в течение двух часов.

Образцы после обжига охлаждались двумя способами: резким охлаждением (раскаленный образец вынимали из печи и остывал при комнатной температуре) и постепенным (образец охлаждался вместе с печью).

Результаты рентгенографического анализа полученных образцов глиноземистого цемента представлены на рис. 4 – 7.

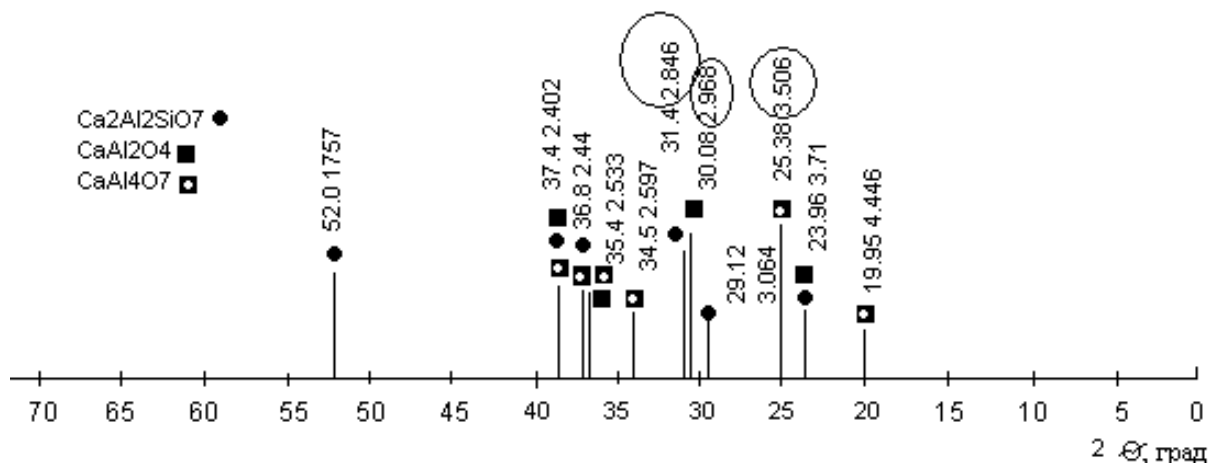


Рис. 4. Штрих-рентгенограмма глиноземистого цемента состав № 1

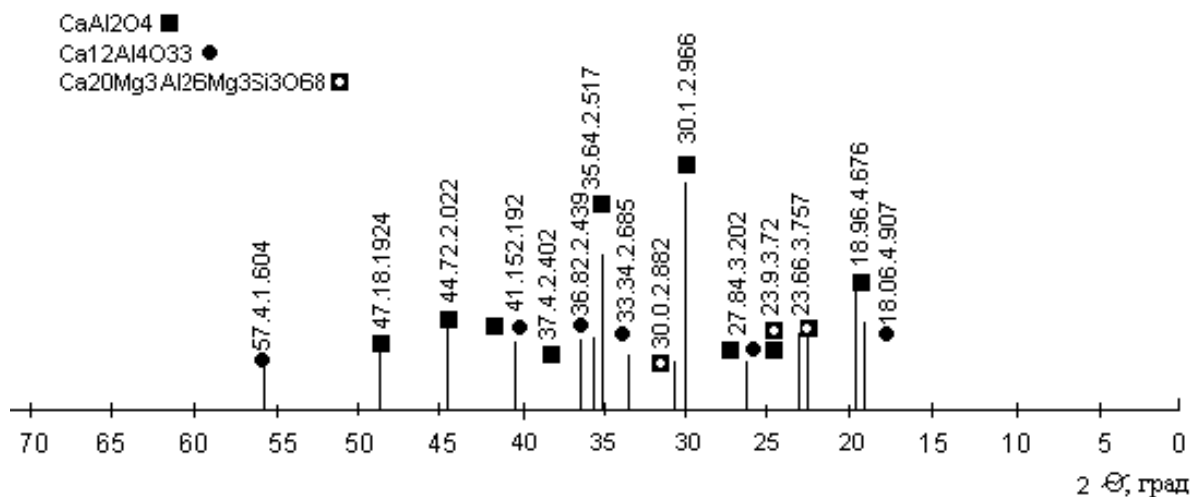


Рис. 5. Штрих-рентгенограмма глиноземистого цемента состав № 4

По результатам проведенных исследований установлено, что глиноземистый цемент, содержащий 50 масс. % шлама содержит, в основном, моноалюминат кальция CaAl_2O_4 и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, а так же в зависимости от условий охлаждения цемента возможна кристаллизация фазы $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ (при медленном охлаждении) или остаточное количество Al_2O_3 (при резком охлаждении).

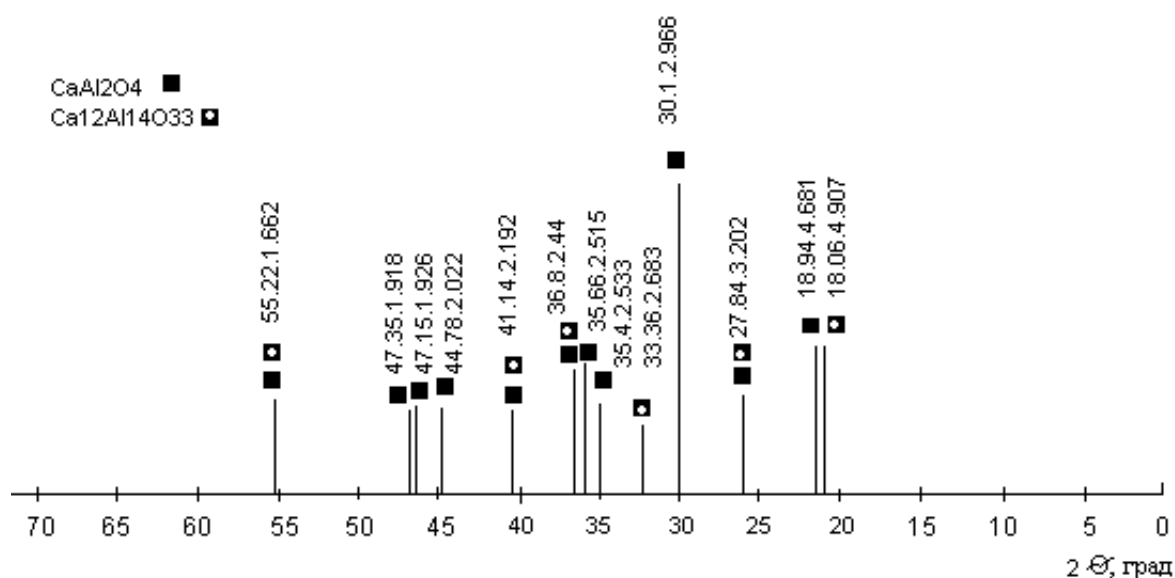


Рис. 6. Штрих-рентгенограмма глиноземистого цемента состав № 5

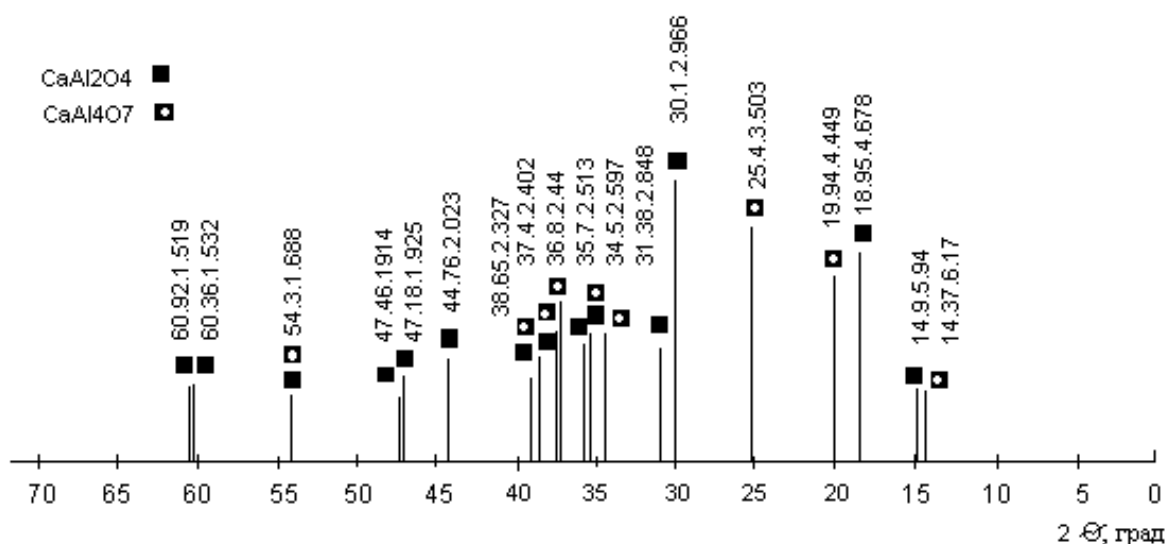


Рис. 7. Штрих-рентгенограмма глиноземистого цемента состав № 7

Глиноземистый цемент, содержащий более 65 масс. % шлама, содержит CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 .

Результаты физико-механических исследований разработанных цементов представлены в табл. 2. Установлено, что полученные цементы относятся к гидравлическим вяжущим материалам с водоцементным отношением 0,26 – 0,35; являются быстротвердеющими (прочность при сжатии в возрасте 1 суток твердения составляет 20,8 – 51,2 МПа), высокопрочными (прочность при сжатии в возрасте 28 суток твердения составляет 54 – 67 МПа) материалами. Пониженную прочность цемента состава, содержащего 60 масс. % шлама, можно объяснить хорошей закристаллизованностью полученных фаз, строение которых, по-видимому, приближается к идеальному.

Таблица 2

Результаты физико-механических исследований

№ состава	Соотношение шлам / глинозем	В/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте			
			1 сутки	3 суток	7 суток	28 суток
1	50/50	0,30	32,0	61,9	65,2	67,0
2	50/50	0,30	30,4	59,9	63,9	65,0
3 ^{3,4}	56/44	0,26	51,2	54,0	54,0	54,0
4 ^{1,3,5}	56/44	0,35	25,0	27,0	27,5	64,0
5 ^{2,3,5}	56/44	0,32	21,6	29,3	30,6	64,0
6 ^{3,5,6}	56/44	0,32	46,0	64,0	64,0	64,0
7 ^{3,5}	65.5/34.5	0,29	18,7	19,0	20,3	21,0
8 ^{3,6}	60.8/39.2	0,32	20,8	48,6	50,0	50,0

1 – образец остывал в печи; 2 – расплав образца; 3 – с пересчетом шлама на коэффициент; 4 – твердение образцов во влажных условиях; 5 – твердение образцов на воздухе; 6 – твердение образцов в воздушно-влажных условиях

В таких условиях дефектность структуры практически отсутствует и гидравлическая активность снижается.

С помощью современных физико-химических методов анализа были исследованы продукты гидратации полученного глиноземистого цемента состава № 6.

На рентгенограмме (рис. 8) гидратированного цемента в возрасте 7 суток твердения четко идентифицируются пики, которые отвечают: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ($d \cdot 10^{-10} = 1,517; 1,756; 1,966; 2,402; 2,439; 2,848; 3,713$ м); CaAl_4O_7 ($d \cdot 10^{-10} = 1,882; 1,966; 2,024; 2,179; 2,402; 2,439; 2,534; 3,506; 4,453$ м); CaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10} = 1,925; 1,966; 2,024; 2,195; 2,402; 2,534; 2,972; 3,713$ м); $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{-10} = 7,17$ м),

На рентгенограмме (рис. 9) гидратированного цемента в возрасте 28 суток четко идентифицируются пики, которые отвечают фазам: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ($d \cdot 10^{-10} = 1,751; 1,924; 2,402; 2,440; 2,846; 2,846; 3,717$ м); CaAl_4O_7 ($d \cdot 10^{-10} = 1,924; 2,196; 2,402; 2,440; 2,536; 2,60; 3,512; 4,449$ м); CaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10} = 1,924; 2,024; 2,402; 2,536; 2,974; 3,717$ м); $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{-10} = 7,17$ м).

На рис. 10 представлена термограмма гидратации глиноземистого цемента в возрасте 7 суток.

С увеличением температуры прослеживается характерная ступенчатая дегидратация присутствующих гидроалюминатов кальция различного состава (150 – 280 °С).

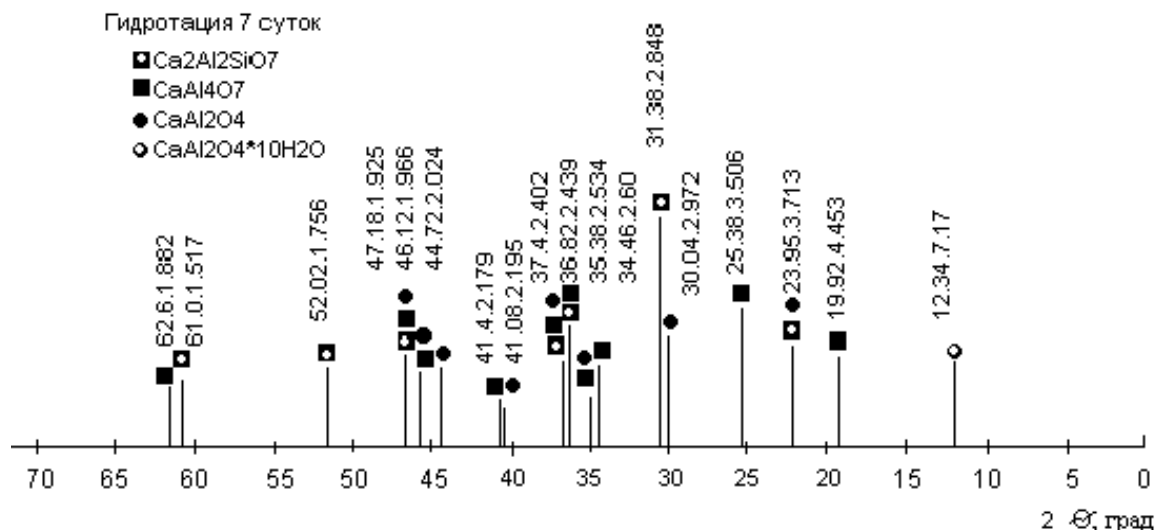


Рис. 8. Штрих-рентгенограмма гидратированного цемента в возрасте 7 суток

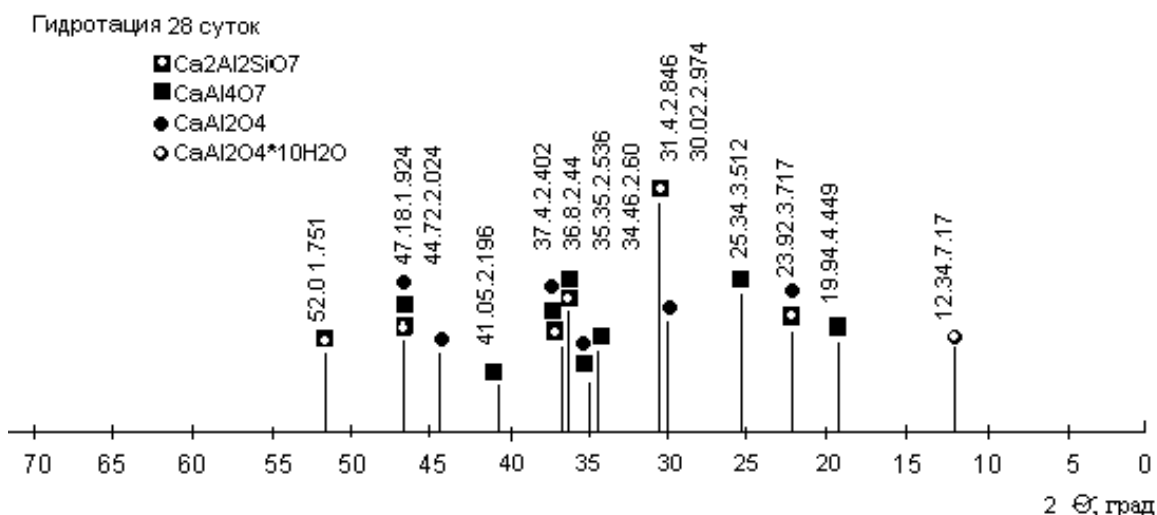


Рис. 9. Штрих-рентгенограмма гидратированного цемента в возрасте 28 суток

При температурах более 920 °С происходит дегидратация гидратов алюминия различного состава с образованием кристаллов Al_2O_3 , которые образуют армирующий каркас и увеличивают прочность цемента.

Выводы.

В результате проведенных исследований установлена возможность использования отходов водоочистки ЗАО «Северодонецкое объединение АЗОТ» для производства глиноземистого цемента.

Основными продуктами гидратации полученного глиноземистого цемента являются гидроалюминат кальция и непрогидратированные зерна исходных фаз, что позволяет сделать предположение о дальнейшем наборе прочности в поздние сроки твердения.

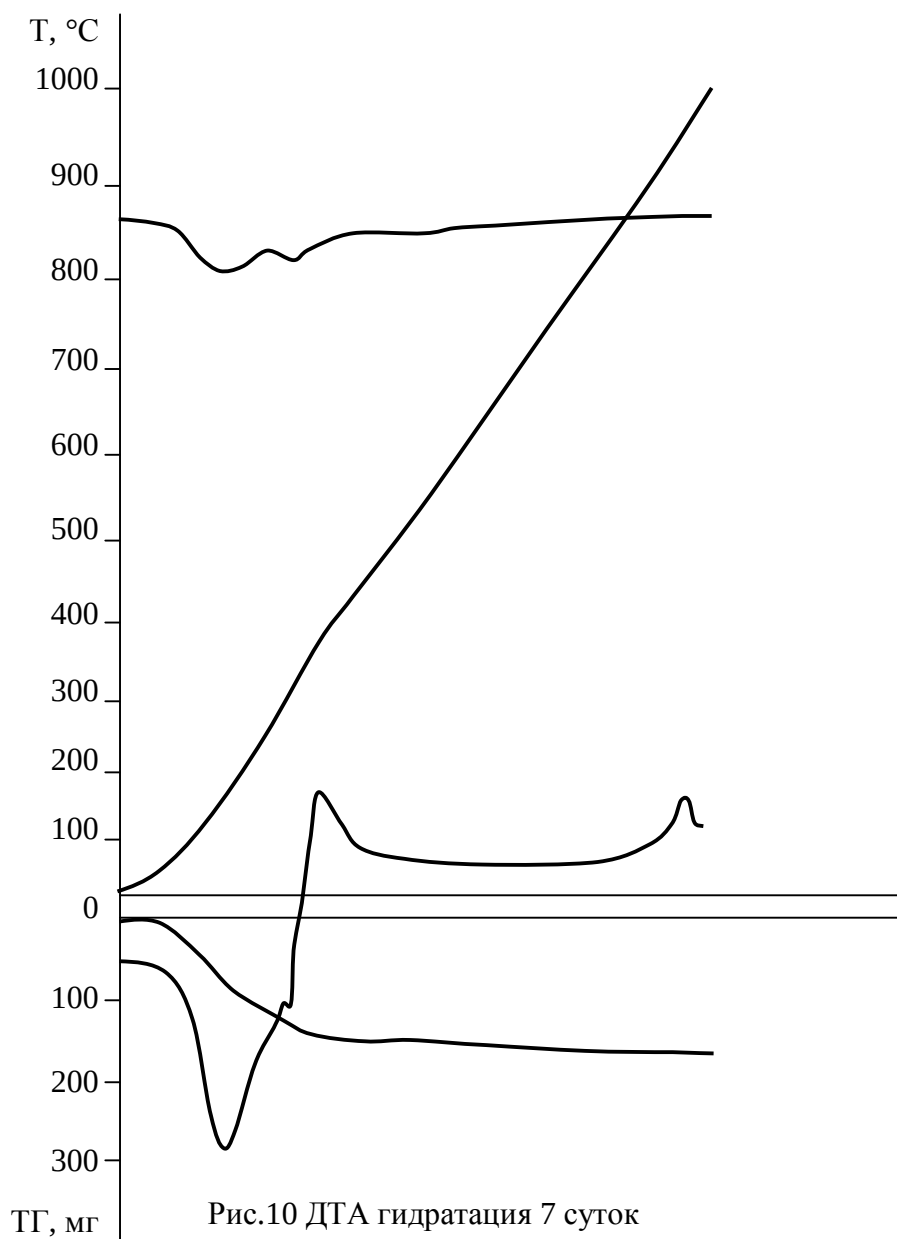


Рис.10 ДТА гидратация 7 суток

Список литературы: 1. Кузнецова Т.В. Глиноземистый цемент / Т.В. Кузнецова, Й. Талабер. – М.: Стройиздат, 1988. – 265 с. 2. Мельник М.Т. Огнеупорные цементы / М.Т. Мельник, Н.Г. Илюха, Н.Н. Шаповалова. – К.: Вища школа, 1984. – 121 с. 3. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с. 4. Кожанова А.Н. Получение материалов специального назначения на основе отходов очистки сточных вод химических производств / [А.Н. Кожанова, Г.Н. Шабанова, Е.А. Семенченко, Я.Н. Питак] // Современные проблемы химической технологии неорганических веществ: Междунар. научн.-техн. конф., 22-25 мая 2001 г.: сборник научн. тр. – Одесса: Астропринт, 2001. – Т. 2. – С. 67 – 69. 5. Семенченко О.О. Фізико-хімічні дослідження клінкера цементу, отриманного з відходів водоочищення / [О.О. Семенченко, Г.М. Шабанова, З.І. Ткачова, С.З. Зеленцов] // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Х.: ХГПУ, 2000. – Вып. 123. – С. 77 – 80. 6. Шабанова Г.Н. Получение вяжущих материалов на основе отходов очистки сточных вод / [Г.Н. Шабанова, Е.А. Гапонова, Н.К. Вернигора и др.] // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии: Межд. научн.-практ. конф., 18-19 сент. 2007 г.: сб. докл. – Белгород: БГТУ, 2007. – С. 308-311.

Содержание

1.	О.В. САВВОВА, О.В. БАБІЧ, Д.Є. ПАНТУС, Г.М. ШАДРІНА АПАТИТОВІ ПОКРИВНИ СКЛОЕМАЛЕВІ ПОКРИТТЯ АРХІТЕКТУРНО-БУДІВЕЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ	3
2.	В.Т. ЧАЛЫЙ, Е.А. ПАЩЕНКО, Н.А. ЩУР, О.В. МАНЬКО, В.В. ШАТОХИН, А.Г. ЛУБНИН АЛМАЗНЫЙ ЭЛАСТИЧНЫЙ ИНСТРУМЕНТ С СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРОЙ НА ПОЛИМЕРНОЙ И ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ СВЯЗКАХ	7
3.	И.В. КРАВЧЕНКО ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ N ₂ O ДО NO	14
4.	В.И. УБЕРМАН, А.Е. ВАСЮКОВ, Л.А. ПОЛОСУХИНА, В.В. КАРТАШЕВ, А.М. КАСИМОВ, А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ И ПРИЗНАКИ	23
5.	Е.Н. МУРАТОВА, В.С. РЫЖКОВА, А.Г. ТУЛЬСЬКАЯ, И.В. СЕНКЕВИЧ ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОСТП НА КИНЕТИКУ СОВМЕЩЕННЫХ АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ	38
6.	О.О. СМИРНОВ, Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, О.Ю. БРОВІН, Т.П. КУЛІКОВА ВПЛИВ PH НА КІНЕТИКУ АНОДНОГО ПРОЦЕСУ ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ВОДНОГО РОЗЧИНУ ХЛОРИДУ НАТРІЮ	42
7.	О.Н. БЛИЗНЮК, А.С. САВЕНКОВ, А.Н. ОГУРЦОВ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОБАЛЬТ- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ N ₂ O АММИАКОМ	47
8.	А.Н. ОГУРЦОВ, О.Н. БЛИЗНЮК, Н.Ю. МАСАЛИТИНА МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ В РАДИАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ОБЛУЧЕНИЕМ	54
9.	М.О. ПОДУСТОВ, В.І. ТОШИНСЬКИЙ, Ю.А. БАБІЧЕНКО РОЛЬ ЕКОЛОГІЧНОГО АУДИТУ В ПІДВИЩЕННІ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРОМИСЛОВИХ ВИРОБНИЦТВ	61
10.	В.В. ПАНАСЕНКО, Г.И. ГРИНЬ, В.А. ПАНАСЕНКО, С.А. МАЗУНИН РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ В ОБЛАСТИ ИЗБЫТКА N,N-ДИЭТИЛАММОНИЯ ГИДРОКАРБОНАТА ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ K ⁺ , (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺ // HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻ – H ₂ O ПРИ 30 °С	67
11.	І.Л. СОЛНЦЕВА, Є.К. ГРИШКО, І.В. КАБАНЕНКО, О.В. БЛИЗНЮК МАТЕРІАЛИ ДЛЯ АНТИПРОЛЕЖНЕВИХ ПОДУШОК	74
12.	А.О. СЫРОВАЯ, Т.С. ТИШАКОВА, С.Н. КОЗУБ, С.А. НАКОНЕЧНАЯ ВОДА – САМА ЖИЗНЬ	79
13.	В.І ТОШИНСЬКИЙ, І.Г. ЛИСАЧЕНКО, О.Г. ШУТИНСЬКИЙ, В.О. ШУТИНСЬКИЙ, І.Г. ДЕМЧУК МЕТОДИКА ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНІЧНИХ ВИМОГ ДО ПІДСИСТЕМИ МЕРЕЖНОГО ОБМІНУ КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНОЇ СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ	91

14.	А.Ю. ПРАВДИНА, И.В. ХИТРОВА РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕКАНАЛИЗОВАННЫХ РАЙОНОВ	97
15.	Г.В. ЛІСАЧУК, О.Я. ПІТАК, В.В. ЦОВМА, Ю.Д. ТРУСОВА, Л.О. БІЛОСТОЦЬКА, Л.В. ПАВЛОВА СУБСОЛІДУСНА БУДОВА СИСТЕМИ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$	102
16.	С.І. АВІНА, А.С. САВЕНКОВ, Г.В. МИКИША ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОКИСНЕННЯ АМІАКУ ПІД ТИСКОМ	111
17.	І.Л. КРАСНІКОВ, В.І. ТОШИНСЬКИЙ, Ю.А. БАБІЧЕНКО УПРАВЛІННЯ АМІАЧНОЮ ТУРБОКОМПРЕСОРНОЮ ХОЛОДИЛЬНОЮ УСТАНОВКОЮ В УМОВАХ ПРИСУТНОСТІ В ХОЛОДОАГЕНТІ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ	115
18.	А.Н. ДУБОВЕЦ, В.И. ТОШИНСКИЙ, М.А. ПОДУСТОВ, И.И. ЛИТВИНЕНКО, Е.И. ЛИТВИНЕНКО РАЗРАБОТКА РАДИОИЗОТОПНОГО ПРИБОРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОЙ СРЕДЫ И ТОЛЩИНЫ СТЕНОК ТРУБОПРОВОДА	119
19.	А.В. ПОПОК ПРИМЕНЕНИЕ ТСК В ВОДОРОДНЫХ КРИОГЕННЫХ СИСТЕМАХ	126
20.	Г.О. ЮРЧЕНКО, А.М. БУТЕНКО ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ НІКЕЛЬ (ІІ) ГІДРОКСИДУ З АМОНІАЧНИХ РОЗЧИНІВ	132
21.	О.С. БОРЗЯК, АЛ.А. ПЛУГИН, Д.А. ПЛУГИН ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ВОДНОЙ СРЕДЫ, КОНТАКТИРУЮЩЕЙ С БЕТОНОМ, ПОДВЕРГАЮЩИМСЯ ЭЛЕКТРОКОРРОЗИИ	138
22.	О.В. ПУГАНОВСЬКИЙ, В.І. ТОШИНСЬКИЙ, О.Г. ШУТИНСЬКИЙ ІСТОРИЧНІ АСПЕКТИ СТАНОВЛЕННЯ СОДОВОГО ВИРОБНИЦТВА НА ТЕРИТОРІЇ УКРАЇНИ	146
23.	Є.А. ЗАЯРНА, І.В. ХИТРОВА ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ДООЧИСТКИ БІОЛОГІЧНО ОЧИЩЕНИХ ГОСПОДОРСЬКО – ПОБУТОВИХ СТІЧНИХ ВОД	150
24.	Н.Г. ПЛАХТИЙ, И.В. ХИТРОВА ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ПРОМЫВНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	154
25.	А.М. БУТЕНКО, Н.О. КІРІЛЛОВА, О.Я. ЛОБОЙКО, О.І. РУСІНОВ КІЛЬКІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСУ НАВУГЛЕЦЮВАННЯ Ag/ПЕМЗА КАТАЛІЗАТОРА В ОКИСНІЙ КОНВЕРСІЇ МЕТАНОЛУ У ФОРМАЛЬДЕГІД	158
26.	Р.М. ВОРОЖБИЯН, Г.Н. ШАБАНОВА, А.Н. КОРОГОДСКАЯ К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТХОДОВ ВОДООЧИСТКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА	164

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск
“Хімія, хімічна технологія та екологія ”

Збірник наукових праць

Випуск № 27

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. № 103-11

Підп. до друку 13.06.2011 р. Формат 60х84 1/16. Папір офісний.
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 10. Обл.-вид. арк. 10.
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 35831. 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