

ВЕСТНИК
НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА “ХПИ”

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

59'2011

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. Карапеев, 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 полі-технічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2011. – № 59. – 140 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 № 10 від 01.11. 2011 р.**

ISSN 2079-0821

© Національний технічний університет «ХПІ», 2011

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук,
ведущ. научн. сотрудн., УкрНИИЭП, Харьков,
Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, доцент, НТУ "ХПИ"

НОРМИРОВАНИЕ СБРОСОВ ФОСФАТОВ НА ОСНОВЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПДК

Розглядається задача визначення гранично допустимих скидів фосфатів ГДС(PO_4) з міськими зворотними водами. Перепоною для розробок ГДС(PO_4) є відсутність первинної „іммісійної” ланки розрахунків: рибогосподарської ГДК(PO_4). Натомість пропонується використовувати екологічні ГДКЕ(PO_4), які запобігають цвітінню води та виводяться з екологічного нормативу якості води для ділянок, що приймають зворотні води. ГДКЕ(PO_4) визначається для умов кожної ділянки. Наводяться приклади для деяких „гарячих точок” водних об’єктів України.

Рассматривается задача определения предельно допустимых сбросов фосфатов ПДС(PO_4) с городскими возвратными водами. Препятствие для разработок ПДС(PO_4) – отсутствие первичного «иммиссионного» звена расчетов: рыбохозяйственной ПДК(PO_4). Вместо неё предлагается использовать экологические ПДКЭ(PO_4), предотвращающие цветение воды и выводимые из экологического норматива качества воды для участков, принимающих возвратные воды. ПДКЭ(PO_4) определяются для условий каждого участка. Приводятся примеры для некоторых «горячих точек» водных объектов Украины.

The problem of determination of maximum admissible discharges MAD(PO_4) for phosphates with municipal returned waters is considered. Absence of primary “immission” link for calculations, i.e. MAC(PO_4) for fish life saving, is the difficulty for MAD(PO_4) developments. Instead ecological limits MACE(PO_4) which prevents water bloom and derived from ecological water quality limits for polluted water body section is proposed. MACE(PO_4) is not single and nationwide value, it is specific for conditions of every section. Some MACE(PO_4) examples for several “hot points” of Ukrainian water bodies are given.

1. Общая задача исследования и ее актуальность. Нормативное регулирование нагрузки биогенными элементами, поступающими с возвратными водами в водные объекты – актуальный и экологически важный водоохраный инструмент, совершенствование которого в течение многих лет рассматривается как приоритетная задача [1]. Основной причиной такого внимания является борьба с антропогеннымeutrofированием водных объектов, достаточно изученным опасным экологическим явлением, проявляющимся, в частности, в «цветении» воды, т.е. возрастании содержания цианобактерий (сине-зеленых водорослей). Поиск эффективных решений этой задачи в совре-

менных украинских условиях соответствует требованиям Европейского Союза [2].

2. Нерешенные части общей проблемы. В данной работе рассматривается часть проблемы, относящаяся к нормированию содержания фосфорных соединений в возвратных водах. Её масштабы и государственное значение определяются обязательностью нормирования фосфатов в системе предельно допустимых сбросов (ПДС) веществ с возвратными водами в водные объекты [3], большим количеством выпусков возвратных вод. При охране вод контролируется содержание ортофосфатов (PO_4^{3-}).

Разработки нормативов сброса выполняются на основании установленного водным законодательством принципа «иммиссия – эмиссия» (IEP) и расчетной связи с нормативами водопользования для индивидуальных веществ ПДК → ПДС. Водоотведение в большинстве наиболее важных и экологически сложных случаев происходит в водные объекты рыбохозяйственного использования. В соответствии с ныне действующими и значительно устаревшими источниками, не пересматривавшимися в Украине более 20 лет, рыбохозяйственная ПДК_{px} для фосфатов (ПДК_{px}(PO_4^{3-})), т.е. иммиссионное звено для определения нормативов ПДС(PO_4^{3-}), отсутствует [4]. Это означает, что показатель «фосфаты» в целом характеризует содержание суммарно не нормированной группы веществ в воде. Такое положение порождает многочисленные проблемы в отношениях между водопользователями и органами охраны природы, связанные с определением, установлением и соблюдением нормативов ПДС(PO_4^{3-}).

Для полифосфатов (по PO_4^{3-}) в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения [5] установлена по органолептическому лимитирующему признаку вредности ПДК_{x-б} = 3,5 мг/дм³. При таксации и оценке состояния рыбохозяйственных водных объектов соединения фосфора относят к группе дополнительных показателей. Для категоризации уровня природной трофии на основании 10 показателей и определения классов сапробности фосфаты учитываются следующими верхними границами содержания [6]: олиготрофия – 0,005, мезотрофия – 0,03, евтрофия – 0,10 мг/дм³. Для рыбного хозяйства установлена ПДК фосфатов (PO_4^{3-}) 0,5 мгР/дм³ в источнике водоснабжения и прудах в период выращивания рыбы.

В более ранних требованиях к качеству воды указывались следующие уровни: 1) для прудовых хозяйств в летних и зимних прудах оптималь-

ный – 1 и 0,1, допустимый – 3 и 0,5 мг/дм³ соответственно; 2) в форелевых рыбоводных хозяйствах нормированный – 0 – 0,05 мгР/дм³.

Обострение отношений между контролирующими органами и водопользователями по поводу сброса фосфатов стимулировалось требованием [7]: «В случае сброса веществ, для которых не установлены уровни ПДК либо ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ), показатель относительной опасности принимается равным 100». С 2009 г. в аналогичном современном документе соответствующая норма ужесточается: показатель относительной опасности принимается равным 500. Очевидно, что назначение таких высокократных показателей опасности не имеет под собою ни экологических, ни экономических объективных оснований и является весьма условным. Нерешенную часть общей проблемы, заключающуюся в строгом установлении водоохранного, эколого–экономического статуса и в определении норматива ПДК_{px}(PO₄), следует рассматривать как важную и актуальную задачу.

3. Анализ последних результатов и публикаций, в которых начато решение проблемы. Неопределенность нормативной природы фосфатов актуализировалась с 1996 г. после утверждения [3] списка А загрязняющих веществ, которые нормируются во всех случаях сброса возвратных вод, и сохраняется до сих пор. В практической деятельности использовалась ПДК_{px}(PO₄) = 3,12 мг/дм³, нормативно–правовой источник которой отсутствует. Обоснованием служил пересчет ПДК_{px}(Na₃PO₄·12H₂O) = 12,5 мг/дм³ [4] на содержание PO₄.

Попытка директивного решения была предпринята в серии из 4-х инструктивных писем Первого заместителя главного государственного инспектора Украины по охране окружающей природной среды 2006 – 2010 гг., в которых приводится «информация об использовании ПДК наиболее распространенных загрязняющих веществ для водных объектов рыбохозяйственного водопользования, которыми должны руководствоваться органы Минприроды Украины». В частности, указывается: «Фосфаты – 0,17 мг/дм³ в перерасчете на фосфат-ион – по наиболее токсичному из соединений фосфатов – двузамещенному фосфату калия (п. 286 Обобщенного перечня)». Следует отметить, что на самом деле в [4] записано следующее: «калий фосфорнокислый двузамещенный, ЛПВ сан.-токс., ПДК = 0,31 мг/дм³». Такое внезапное уменьшение ПДК_{px} относительно практически использовавшейся более чем в 18 раз повлекло за собою большие финансовые убытки для водопользователей,

увеличило риск правонарушений и, возможно, необъективных определений убытков и экономических санкций.

Первый раз директивная ПДК_{px}(PO₄) = 0,17 мг/дм³ просуществовала менее полутора лет, затем её источник был отозван. Год спустя это значение восстанавливается. Еще через год восстанавливающий источник «аннулируется», но ПДК_{px}(PO₄) оставляется без изменений. Этот процесс порождал множество недоразумений.

В качестве примеров можно указать расчеты убытков, выполненные Государственными экологическими инспекциями:

- 1) в Донецкой области относительно самовольного сброса загрязняющих веществ в водный объект с возвратными водами ОАО „Краматорский завод тяжелого станкостроения”;
- 2) в Харьковской области для сброса неочищенных сточных вод в р. Сев. Донец из очистных сооружений Изюмского ВКП.

В первом расчете использовалась ПДК_{px}(PO₄) = 0,17 мг/дм³, а во втором – считалось, что «норматив не установлен». Расчеты предъявлялись суду и следственным органам как обоснования в хозяйственном иске и в преступлении. Соответственно водопользователи подвергались экономическим санкциям за невозможность соблюдения норматива в условиях нормального (проектного) функционирования своей системы водоотведения и наказывались за совершение искусственного нарушения. Попыток научного решения не предпринималось.

В системе охраны вод США фосфаты не относятся к группе приоритетных загрязняющих веществ [8]. Относительно всех питательных веществ, в том числе и для общего фосфора (суммы фосфора минерального и органического), указывается, что они определяются в соответствии с экорегиональными критериями EPA.

Критерии, рекомендованные для 14 экорегионов территории США, изменяются в диапазонах:

- а) для озер и водоемов Р_{общ} = 8,00 – 37,5 мг/дм³;
- б) для рек и водотоков Р_{общ} = 10,00 – 76,25 (128 для условий южного экорегиона) мг/дм³.

В «красной книге» [9] и в «золотой книге» [10] фосфаты рассматриваются как фактор культурного евтрофирования. Оба источника ссылаются на наблюдения за фактическим состоянием водных объектов, на допустимые (олигогидрофильные) и критические (евтрофильные) фосфорные нагрузки, полученные на

основании научных исследований. Там же указывается, что *для контроля евтрофирования не существует общегосударственного (национального) критерия содержания фосфора фосфатов.*

В Канаде *не существует общенациональных норм качества воды для фосфатов*, но в отдельных провинциях имеются собственные целевые значения [11]. Для управления фосфорной нагрузкой пресноводных систем используются руководящие (рамочные) принципы, основанные на трофической классификации, табл. 1 [12].

В экологическом законодательстве Европейского Союза вещества, способствующие эвтрофикации (в частности, фосфаты), включены в индикативный список основных загрязняющих веществ [2]. В целях обеспечения качества пресных вод, нуждающихся в защите либо улучшении качества для поддержания жизни рыбы, установлены следующие требования [13].

Для фосфорной нагрузки озер глубиной 18 – 300 м используется формула: $L \leq 10 Z + 2Tw$, где – L – нагрузка, выраженная в мг Р на m^2 поверхности озера в год; Z – средняя глубина озера в м; Tw – теоретическое время водообмена воды в озере в годах. В других случаях для уменьшения эвтрофикации в качестве индикативных могут использоваться предельные уровни PO_4 : 0,2 мг/дм³ для лососевых и 0,4 мг/дм³ для карповых вод. В стандартах качества поверхностных вод ЕС по содержанию приоритетных и других загрязняющих веществ фосфор и фосфаты не упоминаются [14]. Результаты преодоления отсутствия ПДК для соединений фосфора в Российской Федерации изложены ниже в п. 7. Из приведенного следует, что *в государствах с развитой экологической политикой и богатыми водными ресурсами не существует единых (национальных) предельно допустимых концентраций содержания фосфатов для водных объектов рыболовного использования. Соответствующие требования устанавливаются на основании местных условий и трофического статуса водного объекта.*

Таблица 1

Классификационная шкала содержания общего фосфора для Канадских озер и рек

Трофический статус	Содержание общего фосфора, мг/дм ³
Ультраолиготрофные	< 0,004
Олиготрофные	0,004–0,010
Мезотрофные	0,010–0,020
Мезоевтрофные	0,020–0,035
Евтрофные	0,035–0,100
Гиперевтрофные	> 0,100

4. Цель и задачи исследования. Для нормирования сбросов фосфатов с городскими возвратными водами в данной работе рассматривается возможность использования иммиссионного звена, определяемого из экологического норматива качества воды для участков водных объектов, принимающих возвратные воды. Основная цель данного исследования – определение ПДК_{px}(РО₄) для процедуры расчета ПДС(РО₄) с городскими возвратными водами.

К задачам работы относятся:

- 1) установление реальных концентраций для ПДК_{px}(РО₄), позволяющих перейти от директивной величины 0,17 мг/дм³ к эффективным значениям, оказывающим регулирующее влияние на сброс фосфатов;
- 2) выяснение экологического и экономического статуса нормативных величин.

5. Объект и предмет исследования. Исследуется существующий порядок и практика определения ПДК_{px}(РО₄) для расчетов нормативов ПДС(РО₄) в водные объекты рыбохозяйственного использования при отсутствии единых общегосударственных нормативов ПДК. К приоритетным объектам нормирования принадлежат возвратные воды, о секторальной экономической природе которых свидетельствует табл. 2, полученная на основании данных государственной статистической отчетности по ф. № 2–ТП (водхоз). Из табл. 2 видно, что источником около 80 % учтенной массы фосфатов является сбросы коммунально–бытового сектора. Для сравнения годовое поступление в водные объекты Украины других загрязняющих веществ составляет: азота аммонийного – 13, нефтепродуктов – 1 тыс. т.

Таблица 2

Поступления фосфора минерального в поверхностные водные объекты со сточными водами от разных видов деятельности в Украине в 2006 г.

Виды деятельности	Поступление фосфатов	
	масса, т	вклад сектора, %
Промышленность (всего)	1777	19,2
в том числе:		
– энергетика	426,6	24,0
– химическая и нефтехимическая промышленность	996,4	56,1
– газовая промышленность	313,8	17,6
– другие	40,2	2,3
Жилищное и бытовое хозяйство	7427	80,1
Другие	68,0	0,7
Всего по Украине	9272,0	100

Наблюдаемая в последнее десятилетие устойчивая тенденция к увеличению сброса фосфатов с городскими сточными водами (как по концентрации, так и по массе) в значительной степени вызывается увеличением фосфорсодержащих deterгентов в городских сточных водах. Например, в сточных водах, поступающих на очистные сооружения г. Киева, регистрировалась следующая годовая динамика РО₄: 2002 – 8, 2004 – 13, 2006 – 14, 2008 – 17,5, 2010 – 16 мг/дм³ при объемах сбросов 1290, 1200, 1100, 950, 850 тыс. м³/сут соответственно.

На основании данных табл. 2 можно заключить, что наибольшее влияние величина ПДК_{рх}(РО₄) оказывает на деятельность коммунальных систем очистки и отведения вод населенных пунктов Украины, которые обладают отраслевыми технологиями и сооружениями очистки сточных вод, построенными много лет назад по типовым проектам.

Общую содержательную ошибочность установления норматива ПДК_{рх}(РО₄) = 0,17 мг/дм³ для этих водопользователей можно увидеть из следующего. В соответствии с [15] содержание фосфатов в городских сточных водах составляет: при поступлении на очистные сооружения 15, после механической очистки 15, после биологической очистки 12 мг/дм³. Это означает, что *при сбросе городских биологически очищенных на типовых сооружениях сточных вод (без доочистки либо модификации с целью удаления фосфора) для достижения указанного уровня ПДК_{рх}(РО₄) в природных водных объектах в среднем по Украине необходимо разбавить возвратную воду чистой в 88 раз*. Такие большие кратности разбавления в контрольных створах (на расстоянии 500 для поверхностных, 250 м для морских вод) недостижимы для выпусков почти всех водоканалов в Украине. Следовательно, директивные требования невыполнимы без немедленных существенных изменений технологии очистки и средств водоотведения в масштабах государства.

Годовая динамика сброса фосфатов в двух регионах восточной Украины с наибольшим количеством водопользователей приведена в табл. 3, 4. Необходимость перехода от директивного к объективному нормативу можно видеть из данных, приведенных в табл. 5. Из неё следует, что использование ПДК_{рх}(РО₄) = 0,17 мг/дм³ обрекает практически всех водопользователей жилищно–коммунального сектора на неизбежные нарушения, постоянные и значительные экономические санкции, снижает регулирующее влияние и эффект нормативов ПДС, ухудшает показатели экономической деятельности

водопользователей. Эти нарушения неустранимы без серьезных и дорогостоящих улучшений очистки, отсутствие которых невозможно компенсировать директивным нормированием.

Таблица 3

Сброс ортофосфатов водопользователями Донецкой области (тыс. т)

Год	Промышленность		Сельское хоз-во		Коммун. хоз-во		Всего	
	масса	%	масса	%	масса	%	масса	%
1995	0,046	2,0	–	–	2,275	96,7	2,352	100
1996	0,058	2,7	–	–	1,976	92,6	2,135	–"–
1997	0,13	6,4	–	–	1,898	93,0	2,041	–"–
1998	0,234	12,6	–	–	1,603	86,4	1,856	–"–
1999	0,47	21,9	–	–	1,663	77,3	2,15	–"–
2001	0,554*	28,9	0,001	0,05	1,354	70,7	1,915*	–"–
2002	0,505	26,7	0,001	0,05	1,379	72,9	1,892	–"–
2003	0,487	27,4	0,0006	0,03	1,288	72,4	1,779	–"–
2004	0,391	24	0,001	0,06	1,236	75,7	1,632	–"–

Примечание: * – с учетом сброса ОАО ММК “Азовсталь” в Азовское море.

Таблица 4

Сброс ортофосфатов водопользователями Луганской области (т)

Год	Промышленность		Сельское хоз-во		Коммун. хоз-во		Всего	
	масса	%	масса	%	Маса	%	масса	%
2004	168,2	30,4	0,485	0,09	382,4	69,3	551,9	100
2005	201,1	33,9	0,403	0,07	392,4	66,1	593,8	–"–
2006	228,7	40,8	0,133	0,02	331,1	59,1	560	–"–

6. Легитимность и методические требования установления ПДК.

Из требований Закона Украины «Об охране окружающей природной среды», Водного кодекса Украины, полномочий и действий Государственной экологической инспекции можно видеть следующее. Директивное установление норматива ПДК_{px}(РО₄) = 0,17 мг/дм³ неправомерно, т.к. выполнялось со следующими нарушениями:

- 1) норматив не разрабатывался и не утверждался;
- 2) происхождение норматива не связано со специально уполномоченным органом исполнительной власти по вопросам рыбного хозяйства;
- 3) отсутствует согласование норматива со специально уполномоченным органом исполнительной власти по вопросам экологии и природных ресурсов;

4) действия Госэкоинспекции происходили с превышением предоставленных ей полномочий.

С научно-методических позиций директивный норматив 0,17 мг/дм³ является неудовлетворительным, т.к. не все виды фосфатов в реальных условиях относятся к вредным веществам, а использование пересчетных манипуляций на базе известных ПДК сложных веществ недопустимо [16].

Таблица 5

Содержание фосфатов, мг/дм³, в возвратных водах некоторых предприятий
Жилищно-коммунального хозяйства

Предприятие	Год	$C_{ср}$	k	Предприятие	Год	$C_{ср}$	k
ГКП «Черниговводоканал»	2008	10,86	64	Запорожский Водоканал, ЦОС-1	2005	7,9	47
ЦОС г. Мелитополь	2002	14,72	87	Н. Каховка, КП «Горводоканал»	2005	3,9	23
ППВКХ г. Симферополь	2000	2,81	17	ООО «Чистая вода – Бердянск»	2010	8,7	51
	2002	2,08	12	ППВКХ г. Джанкой	2006	1,54	9
ППВКХ г. Керчь	2005	1,5	9	ППВКХ г. Красноперекопск	2009	2,87	17
ПУВКХ г. Ялта	2000	4,0	24	ПУВКХ г. Ялта, пгт. Симеиз	2000	5,97	53
	2005	4,1	24		2005	5,60	33
ПУВКХ г. Ялта, пгт. Гурзуф	2000	5,60	33	ПУВКХ г. Евпатория	2000	6,8	40
	2005	3,05	18		2005	6,8	40
СБО «Северная», г. Одесса	2000	3,6	21	СБО «Южная», г. Одесса	2000	9,6	57
	2005	3,0	18		2005	5,0	29
КП «Севгорводоканал», г. Севастополь	2000	13,8	81	ПУВКХ г. Феодосия	2000	2,9	17
	2005	13,4	79		2005	8,0	47
ПУВКХ г. Алушта	2000	3,9	23	ПУВКХ г. Судак	2000	7,2	42
	2005	4,0	24		2005	7,1	41
МКП «Очистные сооружения», г. Скадовск	2000	2,8	17	КЭЧ пгт. Партенит	2000	3,0	18
	2005	2,7	16		2005	2,7	16

Обозначения: $C_{ср}$ – среднегодовая концентрация; k – кратность превышения директивного уровня 0,17 мг/дм³.

7. Ограничение опасных экологических эффектов. В современных российских рыбохозяйственных нормативах [17] экологическое влияние на трофический статус водных объектов фосфатов натрия, калия и кальция одно-, двух- и трехзамещенных учитывается тремя значениями ПДК_{px}(РО₄):

0,05 для олиготрофных, 0,15 для мезотрофных и 0,2 мгР/дм³ для евтрофных водных объектов. Для этих веществ установлен санитарный ЛПВ «нарушение экологических условий: изменение трофности водоемов, гидрохимических показателей: кислород, азот, фосфор, рН; нарушение самоочищения воды: БПК5 (биохимическое потребление кислорода за 5 сут), численность сапроптической микрофлоры», им присвоен класс опасности 4-э – "экологический". При этом соответствующие соли фосфорных кислот из перечня норм ПДК исключены. Нормативы 0,05 и 0,2 мгР/дм³ соответствуют желательной и допустимой величинам, обеспечивающим сохранение ихтиофауны проточных вод в классификации бывшего СЭВ, а норматив 0,2 мг/дм³ соответствует верхней границе евтрофного типа из [18]. Большинство водных объектов России и Украины, особенно на участках, много лет принимающих городские сточные воды, имеют категорию евтрофных, поли- либо даже гипертрофных. Поэтому в РФ на практике используется ПДК_{px}(РО₄) = 0,2 мгР/дм³. Зависимость ПДК_{px}(РО₄) от трофического типа водного объекта препятствует непосредственному использованию российского подхода в Украине, т.к. при этом нарушается требование единства для всей территории. В природоохранном законодательстве РФ аналогичная норма отсутствует. При отсутствии объективных и четких границ между трофическими типами установленные на их основе нормативы ПДК_{px}(РО₄) являются относительными, неоднозначными и условными.

Легитимное решение возможно на базе требований Водного кодекса Украины, где нормативы ПДС в исходном («иммиссионном») пункте расчета связываются не с ПДК, а с экологическим нормативом качества воды водных объектов. Один из вариантов решения закреплен в «Правилах охраны поверхностных вод от загрязнения возвратными водами»: для коммунальных сооружений полной биологической очистки норматив ПДС, в частности для фосфатов, определяется органами Минприроды на местах при условии, что достигнутая категория качества воды при этом не ухудшается. С целью отражения указанных особенностей расчетного источника исходное («иммиссионное») звено для вычисления норматива ПДС(РО₄) далее обозначается ПДКЭ(РО₄). **При нормировании сбросов фосфатов с возвратными водами предлагается использовать иммиссионный норматив ПДКЭ(РО₄), выводимый из экологического норматива качества воды**, в частности, из категории качества воды по блоку трофосапробиологических критериев [18].

8. Примеры использования ПДКЭ(РО₄) для участков сброса городских сточных вод. В табл. 6, 7 рассматривается несколько приоритетных «горячих точек» в бассейнах рек Днепра и Северского Донца. Категории и индексы в столбцах 4 – 6 табл. 6 имеют невозрастающий порядок, что объясняется увеличением степени интеграции характеристик в направлении «показатель – блок показателей – экологический индекс».

В столбце 7 табл. 6 интервал концентрации фосфатов принят из [19] для условия сохранения (худшей) категории по блоку трофосапробиологических критериев.

Таблица 6

Интервалы значений для определения ПДКЭ(РО₄) на основании экологических нормативов качества воды участков рек, принимающих городские сточные воды

№	Бассейн, река, участок	Год	Экологическая классификация качества вод (по средним значениям данных мониторинга)			Г	Д
			А	Б	В		
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Северский Донец						
1.1	р. Сев. Донец, выше г. Чугуева	2003–4	н/д	3 (4) / 3,4	2,6	–	[19]
1.2	р. Сев. Донец, ниже г. Чугуева	– “ –	– “ –	4–5 / 4,5	3,1	0,101–0,200	– “ –
1.3	р. Сев. Донец, выше г. Изюма	1986–91	– “ –	4 / 4,0	3,4	–	– “ –
		2003–4	– “ –	4 (3) / 3,8	2,8	–	– “ –
1.4	р. Сев. Донец, ниже г. Изюма	1986–91	– “ –	4 / 4,1	3,6	0,051–0,100	– “ –
		2003–4	– “ –	4 / 4	2,8	– “ –	– “ –
1.5	р. Сев. Донец, выше г. Лисичанска	1986–91	– “ –	5 (4) / 4,8	3,5	–	– “ –
1.6	р. Сев. Донец, ниже г. Лисичанска	– “ –	– “ –	5 / 5,2	3,7	0,101–0,200	– “ –
1.7	р. Уды, выше г. Харькова	1986–91	– “ –	4 / 4,0	3,1	–	– “ –
		2003–4	– “ –	4 (3) / 3,8	2,7	–	– “ –
1.8	р. Уды, ниже г. Харькова	1986–91	н/д	5 / 5,0	4,1	0,101–0,200	[19]
		2003–4	– “ –	– “ –	3,4	– “ –	– “ –
1.9	р. Уды, ниже Безлюдовских ОС	2005	– “ –	5 (6) / 5,3	5,2	0,201–0,300	– “ –
2	Днепр						
2.1	р. Тетерев, до г. Житомира	1992	4	3 / 3,0	3(2) / 2,8	–	[20]
		1995	6	4 (3) / 3,7	3 / 3,2	–	– “ –

Продолжение табл. 6

1	2	3	4	5	6	7	8
2.2	р . Тетерев, 2,5 км ниже г. Житомира	1992	– “ –	3 (4) / 3,3	3 / 3,0	0,201– 0,300	– “ –
		1995	7	5 (4) / 4,7	4 / 4,1	>0,300	– “ –
2.3	р . Тетерев, 9,5 км после г. Житомира	1992	6	3–4 / 3,6	3–4 / 3,5	0,201– 0,300	– “ –
		1995	– “ –	4 / 4,2	4 / 3,9	– “ –	– “ –
2.4	р. Гнилопять, выше г. Бердичева	1992	4	3–4 / 3,5	3 / 3,0	–	– “ –
2.5	р. Гнилопять, 3 км ниже г. Бердичева	– “ –	7	4 (3) / 3,8	4(3) / 3,7	>0,300	– “ –
2.6	р. Ирша, 1,5 км выше г. Малин	– “ –	5	3 (2) / 2,8	2–3 / 2,4	–	– “ –
2.7	р. Ирша, 1 км ниже г. Малин	– “ –	6	3 / 3,0	– “ –	0,201– 0,300	– “ –
3	Днепр						
3.1	р. Десна, выше г. Чернигова	2000	н/д	5 / н/д	4,00	–	[21]
		2001	– “ –	– “ –	4,67	–	– “ –
		2002–3	5	3 (4) / 3,4	1,7	–	**
		2007–8	6	4 / 3,9	2,11	–	– “ –
3.2	р. Десна, ниже г. Чернигова	2000	н/д	6 / н/д	4,33	0,201– 0,300	[21]
		2001	– “ –	5 / н/д	– “ –	0,101– 0,200	– “ –
		2002–3	5	3–4 / 3,5	1,73	– “ –	**
		2007–8	– “ –	4 (3) / 3,8	2,07	– “ –	– “ –
3.3	р. Белоус, выше г. Чернигова *	2001–2	4	– “ –	2,47	–	– “ –
		2007–8	5	4 / 3,9	2,25	–	– “ –
3.4	р. Белоус, ниже г. Чернигова *	2001–2	7	5 / 5,1	2,83	>0,300	– “ –
		2007–8	6	5 / 5	3,33	0,201– 0,300	– “ –

Обозначения: А – по фосфору фосфатов: категория; Б – по блоку трофосапробиологических (эколого–санитарных) критериев: категория / индекс; В – экологическая: категория; Г – интервал концентраций фосфатов (PO_4), мгР/дм³; Д – источник информации; н/д – данные отсутствуют. Примечания: * – для категории по блоку трофо–сапробиологических (эколого–санитарных) критериев; ** – результаты авторов данной статьи.

Для пунктов выше сбросов возвратных вод эти интервалы концентраций не рассматриваются. Если для некоторых объектов (р. Сев. Донец, р. Десна выше г. Чернигова) категория (и индекс) для показателя «фосфаты» в источниках не приведены, то определение ПДКЭ(PO_4) выполняется на основании категории (индекса) по соответствующему блоку.

Таблица 7

Расчетные ПДКЭ(PO_4), мг/дм³, для участков рек ниже сбросов приоритетных предприятий жилищно–коммунального хозяйства

№ п/п	Наименование предприятия, водный объект	Год	ПДКЭ(PO_4)		Изменение ПДКЭ(PO_4)	
			P	PO_4	P	PO_4
1	ППВКХ г. Чугуев, р. Сев. Донец	2003–4	0,200	0,600	-0,15	-0,45
2	Изюмское КП ВКП, р. Сев. Донец	1986–91	0,100	0,300	-0,05	-0,15
		2003–4	- " -	- " -	- " -	- " -
3	Лисичанское КСП «Лисичанскводоканал», р. Сев. Донец	1986–91	0,200	0,600	-0,15	-0,45
4	ГКП «Харьковкоммуночиствод», Безлюдовская канализац. станция, КСК на Диканевке, р. Уди	- " -	- " -	- " -	- " -	- " -
		2003–4	- " -	- " -	- " -	- " -
5	Житомирское ППВКХ, р. Тетерев	1992	0,300	0,900	-0,25	-0,75
		1995	0,500*	1,500	-0,45	-1,35
6	Бердичевский ППВКХ, р. Гнилопять	1992	- " -	- " -	- " -	- " -
7	Малинский ППВКХ, р. Ирша	- " -	0,300	0,900	-0,25	-0,75
8	КП «Черниговводоканал», р. Десна	2000	- " -	- " -	- " -	- " -
		2001	0,200	0,600	-0,15	-0,45
		2002–3	- " -	- " -	- " -	- " -
		2007–8	0,200	0,600	-0,15	-0,45
9	КП «Черниговводоканал», р. Белоус	2001–2	0,500*	1,500	-0,45	-1,35
		2007–8	0,300	0,900	-0,25	0,150

Обозначения: ПДКЭ(PO_4) при целевом требовании сохранения существующей категории качества вод; Изменение ПДКЭ(PO_4) для улучшения категории качества вод до мезоевтрофных («хорошие»). Примечание: * – условно при $P > 0,300$ мг/дм³.

В силу различных и сложных механизмов связи между сбрасываемыми веществами и показателями внутри трофосапробиологического блока, а также различных условий усреднения, можно получить и другие интервалы концентраций PO_4 . Данное обстоятельство подтверждает неоднозначность определения ПДКЭ(PO_4) на основании экологических характеристик.

9. Выводы и перспективы дальнейших исследований.

Причина возникновения исследованной проблемы – недостатки украинских нормативных документов, в которых отсутствует строгое различие между видами отсутствия норматива состава воды: показатель «не нормирован» и «не нормируется».

Следует признать:

1) единого (единственного, постоянного для определенной территории, временного интервала и условий водопользования) значения ПДК_{px}(РО₄) не существует;

2) директивное требование «о применении ПДК для водных объектов рыбохозяйственного водопользования» для фосфатов на уровне 0,17 мг/дм³ не имеет научного обоснования, основывается на принципиальных ошибках и является ведомственным произволом.

ПДК_{px}(РО₄) = 0,17 мг/дм³ препятствует городскому водоотведению, не может использоваться для установления нормативов ПДС(РО₄), влечет неоправданно высокие финансовые потери и санкции для водопользователей.

Для нормирования сбросов загрязняющих веществ в водные объекты рыбохозяйственного водопользования целесообразно:

1) вывести групповой показатель «фосфаты» из общей системы нормирования IEP ПДК_{px}→ПДС;

2) нормировать содержание фосфатов в возвратных водах, исходя из недопущения евтрофирования принимающего водного объекта, на основании предложенного ПДКЭ, т.е. установить ПДК_{px}(РО₄) = ПДКЭ(РО₄);

3) временно до принятия решения о регулировании сброса фосфатов на основании требования предотвращения евтрофирования использовать ПДК_{x-б} = 3,5 мг/дм³ для «полифосфатов».

Список литературы: 1. Основні засади (стратегія) державної екологічної політики України на період до 2020 року (затв. Законом України № 2818–VI від 21 грудня 2010 р.) // Офіційний вісник України. – 2011. – № 3. – Ст. 158. – С. 13 – 33. 2. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy // Official Journal. – 22.12.2000. – L. 327. – P. 1 – 73. 3. Перелік забруднюючих речовин, скидання яких нормується (затв. постановою Кабінету Міністрів України № 1100 від 11 вересня 1996 р.) // Зібрання постанов уряду України. – 1996. – № 17, Ст. 490. – С. 194 – 202. 4. Обобщений перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. – М.: Министерство рыбного хозяйства СССР, Главрыбвод, 1990. – 46 с. 5. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. – М.: Министерство здравоохранения СССР, 1988. – 71 с. 6. Охрана природы. Гидросфера. Показатели состояния и правила тaksации рыбохозяйственных водных объектов: ГОСТ 17.1.2.84-77. – [Действ. от 1978-07-01]. – М.:Госстандарт СССР, 1977. – 17 с. 7. Методика розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів (затв. наказом Мінекобезпеки № 37 від 18.05.95, зареєстр. в Мін'юсті 01.06.95 за № 162/698) / Зб. законод. актів України про охорону навкол. природн. серед. – Чернівці: 1996. – Т. III. – с. 155 – 167. 8. National Recommended Water Quality Criteria / U.S. EPA, Office of Water, Office of Science and Technology (4304T). – U.S. EPA: Office of water and hazardous materials, 2009. – 21 p. 9. Qulity Criteria for Water / U.S. EPA, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. 20460 (PB-263 943), – U.S. EPA:

Office of water and hazardous materials, 1976. – 534 p. **10.** Quality Criteria for Water 1986 / U.S. EPA, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Regulations and Standards, Washington, D.C. 20460. – U.S. EPA: Office of water and hazardous materials, 1986. – Water EPA 440/5-86-001. – 477 p. **11.** Phosphorus / Canadian Guidance Framework for the Management of Freshwater Systems. Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. – Canadian Environmental Quality Guidelines: Canadian Council of Ministers of the Environment, 2004. – Publication №. 1299. – 6 p. **12.** Canadian Environmental Sustainability Indicators, 2006. Freshwater Quality Indicator. Data Sources and Methods. – Environment Canada, Statistics Canada, Health Canada, 2007. – July. – 37 p. **13.** Directive 2006/44/EC of the European Parliament and Council of 6 September 2006 on the quality of fresh waters needing protection or improvement in order to support fish life (Text with EEA relevance) // Official Journal. – 2006. – L. 264. – P. 20 – 31. **14.** Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council // Official Journal. – 2008. – L. 348. – P. 84 – 97. **15.** Лихачев Н.И. Канализация населенных мест и промышленных предприятий / [Н.И. Лихачев, И.И. Ларин, Хаскин С.А. и др.]; под общ. ред. В.Н. Самохина. – [2-е изд.]. – М.: Стройиздат, 1981. – 639 с. **16.** Методические рекомендации по установлению предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ для воды рыбохозяйственных водоемов / Минрыбхоз СССР, ВНИИРО. – М.: ВНИИРО, 1986. – 88 с. **17.** Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (утв. приказом Государственного комитета Российской Федерации по рыболовству № 96 от 28 апреля 1999 г.). – М.: Изд-во ВНИИРО, 1999. – 325 с. **18.** Романенко В.Д. Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями / [В.Д. Романенко, В.М. Жукинський, О.П. Оксюк та ін.]. – К.: СІМВОЛ-Т, 1998. – 28 с. **19.** Васенко О.Г. Сіверський Донець: Водний та екологічний атлас / [О.Г. Васенко, А.В. Гриценко, О.Г. Карабаш Г.О. та ін.]; під ред. А.В. Гриценко, О.Г. Васенко. – Х.: «Райдер», 2006. – 188 с. **20.** Васенко О.Г. Комплексне планування та управління водними ресурсами / О.Г. Васенко, Г.А. Верніченко. – К.: Ін-т географії НАН України, 2001. – 367 с. **21.** Экологическое состояние трансграничных участков рек бассейна Днепра на территории Украины / [под ред. А.Г. Васенко, С.А. Афанасьева]. – К.: Академпериодика, 2002. – 355 с.

Поступила в редакцию 17.10.11

П.О. НЕКРАСОВ, докт. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,

О.В. ПОДЛІСНА, аспірант, НТУ «ХПІ»,

О.П. НЕКРАСОВ, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»

ДОСЛІДЖЕННЯ ДІЇ ІММОБІЛІЗОВАНИХ ЛІПАЗ НА ПРОЦЕС ЕНЗИМНОГО АЦИДОЛІЗУ ЖИРІВ

В роботі досліджено каталітичну дію іммобілізованих ферментних препаратів в процесі ензимного ацидолізу жирів. Результати експериментів свідчать про те, що використання ліпази з Rhizomucor miehei забезпечує найбільший вихід 1,3-двозаміщених структурованих ліпідів. Отримані за запропонованою технологією жирові системи проявляють фізіологічні властивості і можуть бути використані як функціональні інгредієнти харчового раціону людини.

В работе исследовано катализическое действие иммобилизованных ферментных препаратов в процессе энзимного ацидолиза жиров. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что использование липазы с Rhizomucor miehei обеспечивает наибольший выход 1,3-двузамещенных структурированных липидов. Полученные по предложенной технологии жировые системы проявляют физиологические свойства и могут быть использованы как функциональные ингредиенты пищевого рациона человека.

Catalytic effects of immobilization biocatalysts on the enzymatic acidolysis of fats were investigated. Received data prove that the highest yield of 1,3-twice-substituted structured lipids can be achieved when lipase from Rhizomucor miehei is used. Fat systems that were obtained by given technology have physiological properties and can be used as functional ingredients of human ration.

В останні роки у зв'язку з розширенням уявлень про біологічну роль жиру в раціоні людини, одним з актуальних та пріоритетних напрямків харчового сектору є отримання та впровадження інноваційних за своїм призначенням функціональних систем, вживання яких дозволить покращити метаболічні процеси та імунні властивості організму.

Сучасною тенденцією ринку функціональних продуктів є випуск модифікованих ліпідів, які мають у своєму складі оптимально розташовані поліненасичені жирні кислоти з певною довжиною ланцюга. Завдяки такій специфічній структурі вказані жири швидше абсорбується клітинами кишечнику, але в той же час не ресинтезуються в організмі з утворенням нової молекули триацилгліцерину (ТАГ) у порівнянні з традиційними ліпідами [1].

Контролювання позиційного розподілу жирних кислот у кінцевому триацилгліцерині є головною умовою отримання бажаного продукту. І одним з

перспективних методів вирішення цієї задачі є використання ферментативних технологій синтезу структурованих ліпідів, зокрема ацидолізу.

Ферменти або ензими – біологічні речовини з унікальними фізико-хімічними властивостями, серед яких можна виділити високу каталітичну активність та селективність дії [2]. У ряді випадків в залежності від механізму дії ліпази проявляють відносну та абсолютну специфічність [3]. Велике значення цього показника обумовлено конформаційною та електростатичною комплементарністю між молекулами субстрату та ферменту і унікальною структурною організацією активного центру. Він забезпечує високу спорідненість та вибірковість перебігу однієї реакції з інших хімічних реакцій, що протікають одночасно.

Але комерційне використання ензимів обмежено рядом факторів. Так, маючи білкову природу, вони не виявляють стійкості при зберіганні, а також проявляють чутливість до теплового впливу та не можуть бути використані багаторазово через складнощі при відділенні їх від реагентів та продуктів реакції. Вирішити ці проблеми допомагає впровадження в технологію іммобілізованих ферментів.

В процесі іммобілізації фермент закріплюють на поверхні або всередині твердого носія (діatomит, хітин, церамід, іонообмінні смоли, гідрофобні мембрани), який легко відділяється з реакційної суміші після завершення ферментації. Іммобілізація на відповідних носіях підвищує сумісність ліпаз з гідрофобними середовищами та операційну стабільність при низькій концентрації води. Імовірно, це пов’язано з тим, що фермент стає більш стійким, за рахунок обмеження його здатності денатурувати при зміні pH, температури та розчинників.

Так, в процесі отримання жирних кислот з пальмового олійну за допомогою іммобілізованого ферменту у двофазній системі доведено, що як і розчинна, так і нерозчинна ліпази мають максимальну активність при одинакових максимальних умовах ($pH 6,5 - 7,5$; $35^{\circ}C$) [4]. Проте іммобілізована ліпаза зберігає свою активність у більш широкому діапазоні pH та характеризується більшою термічною стійкістю. В роботі [5] після 48 годин проведення реакції ацидолізу трипальмітину та олеїнової кислоти з використанням ферменту *Bacillus stearothermophilus MC7* ступінь перетворення склав більше 50 %.

Ще однією перевагою іммобілізованих препаратів є помітне здешевлення процесів модифікації, за рахунок зниження енерговитрат та енергоресурсів. Крім того, присутність регіоспецифічного біокatalізатору у системі за-

безпечує проведення направленої модифікації жирів та отримання продукту з заданими складом, структурою, фізіологічними та фізико-хімічними властивостями.

В процесі ацидолізу сафлорової, лляної олії та олії браго низкою середньоланцюгових жирних кислот під дією іммобілізованої ліпази було отримано sn-2 та sn-1,3 структуровані ТАГ [6, 7]. Підвищення концентрації ферментного препарату в реакційному середовищі скорочувало тривалість процесу синтезу структурованих триацилгліцеринів та зменшувало міграцію ацильних груп.

В роботі [8] представлена трьохстадійна технологія модифікування двох видів олій з високим вмістом арахідонової кислоти у sn-2 положенні молекули триацилгліцерину при отриманні структурованого ліпіду, збагаченого на 1,3-каприлоїл-2-арахідоноїл гліцерол. Реакції проводили з використанням іммобілізованої ліпази *Rhizopus oryzae*. В результаті експерименту були отримані раціональні умови процесу: мольне співвідношення ТАГ : кислота 1 : 2, температура 35 °C та швидкість потоку 4 мл/год. За наведених оптимальних параметрів ступінь ацидолізу першої стадії досяг 53 % та навіть після безперервного режиму тривалістю 90 діб залишався на рівні 48 %.

Але при використанні ферменту *Aspergillus flavus* в реакціях ацидолізу рослинних олій та лауринової кислоти ступінь перетворення останньої варіювався від 13 до 18 % через 20 годин тривалості процесу [9]. Реакція з бавовняною олією показала найбільший ступінь входження лауринової кислоти у молекулу ТАГ – 18 %, на відміну від соєвої та кокосової – 16 % відповідно. Результати підтверджують, що використаний фермент демонструє ацильну специфічність по відношенню до коротколанцюгових жирних кислот.

Проте на сьогодні недостатньо системних даних щодо ефективності дії іммобілізованих ензимів на вихід структурованих ліпідів в процесі ферментативного модифікування жирів.

Метою роботи було встановлення ефективності каталітичної дії представлених на вітчизняному ринку іммобілізованих ферментних препаратів Lipozyme RM IM, Lipozyme TL IM та Novozym 435 при отриманні 1,3-двозаміщених структурованих ліпідів методом ензимного ацидолізу.

Ферментний препарат Lipozyme RM IM – ліпаза з *Rhizomucor miehei*, що отримана бродінням генетично модифікованого мікроорганізму *Aspergillus oryzae* та адсорбована на макропористу аніонообмінну смолу [10].

Novozym 435 являє собою іммобілізований препарат термостабільної ліпази типу В з *Candida antarctica*. Вказаний фермент отримують за допомогою глибинного бродіння генетично модифікованого мікроорганізму *Aspergillus oryzae*. Твердим носієм даного препарату при іммобілізації виступає макропориста акрилова смола.

Lipozyme TL IM – триацилгліцеринова гідролаза з *Thermomyces lanuginosus*, яка є продуктом бродіння генетично модифікованого мікроорганізму з *Aspergillus oryzae*, адсорбованого на силікагелі.

Для проведення основного експерименту було використано модельну жирову систему, яка містила соняшникову олію та каприлову кислоту у мольному співвідношенні 1 : 4.

Реакції проводили при постійному перемішуванні під шаром азоту без розчинника протягом 12 годин. Температуру процесу варіювали у межах 45 – 75 °C, вміст ферменту 5 – 20 % від маси жирової суміші. Після закінчення реакції ензим відділявся від продукту шляхом фільтрації при температурі 50 °C. Реакції проведено у трьох паралелях.

У реакційній суміші регіоспецифічним методом з використанням газорідинної хроматографії встановлювали вміст 1,3-двозаміщених структурованих ліпідів. Дані аналізу жирових сумішей, отриманих з використанням вищевказаных ліполітичних іммобілізованих ферментів представлена на рис. 1 – 3.

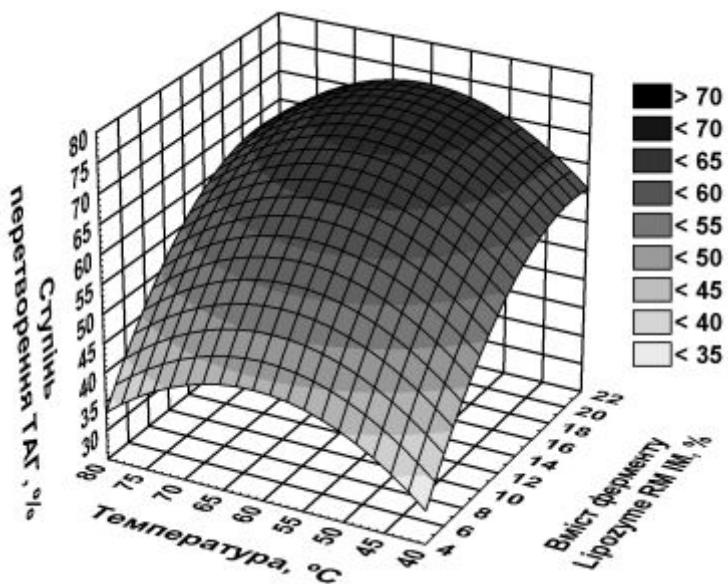


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення триацилгліцеринів у 1,3-двозаміщені структуровані ліпіди від температури реакції та вмісту ферменту Lipozyme RM IM

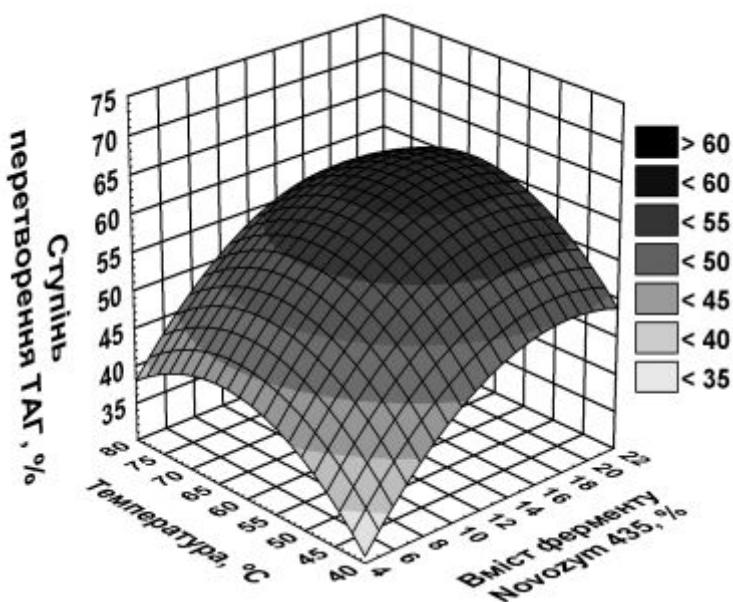


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення триацилгліцеринів у 1,3-двозаміщені структуровані ліпіди від температури реакції та вмісту ферменту Novozym 435

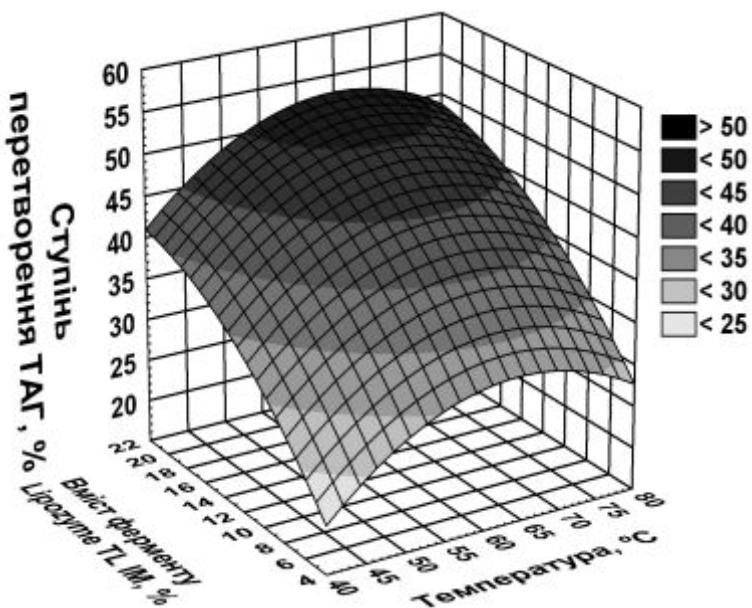


Рис. 3. Залежність ступеня перетворення триацилгліцеринів у 1,3-двозаміщені структуровані ліпіди від температури реакції та вмісту ферменту Lipozyme TL IM

Аналіз графічних даних рис. 1 свідчить про те, що при використанні Lipozyme RM IM максимальний ступінь перетворення триацилгліцеринів у 1,3-двозаміщені структуровані ліпіди досягає 73 %. При цьому раціональний температурний інтервал для ферментного препарату Lipozyme RM IM в процесі ензимного ацидолізу варіється від 50 °C до 70 °C. В той же час ступінь

перетворення вихідних ТАГ у структуровані ліпіди при використанні ліпази з *Candida antarctica* досягає максимального значення 62 % при температурі, що варіється в межах 55 – 70 °C (рис. 2). Дані, представлені на рис. 3, вказують на те, що максимальний ступінь перетворення триацилгліциринів на двозаміщені структуровані ліпіди при використанні ферменту Lipozyme TL IM у середньому на 23 % менше аналогічного показника, який досягається при використанні ліпаз з *Candida antarctica* та *Rhizomucor miehei* відповідно.

Таким чином в результаті проведеної роботи було встановлено, що найбільшу каталітичну активність в процесі ферментативного ацидолізу жирів, спрямованого на отримання структурованих ліпідів, проявляє ферментний препарат Lipozyme RM IM. Використання вказаного ензиму забезпечує максимальний вихід 1,3-структурзованих ліпідів у порівнянні з двома іншими досліджуваними препаратами за однакових умов проведення процесу.

Список літератури: 1. Некрасов П.О. Дослідження впливу структурованих ліпідів на перебіг процесів обміну в організмі / П.О. Некрасов, Ю.М. Плахотна, Т.В. Горбач // Вісник НТУ «ХПІ». – № 13. – 2010. – С. 163 – 173. 2. Волова Т.Г. Биотехнология / Т.Г. Волова. – Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения Российской Академии наук, 1999. – 252 с. 3. Варфоломеев С.Д. Химическая энзимология / С.Д. Варфоломеев. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 474 с. 4. Kittikun A. Continuous production of fatty acids from palm olein by immobilized lipase in a two-phase system / A. Kittikun, P. Prasertsan, C. Sungpud // JAOCS. – 2000. – Vol. 77, № 6. – P. 599 – 603. 5. Guncheva M. Acidolysis of tripalmitin with oleic acid catalyzed by a newly isolated thermostable lipase / M. Guncheva, D. Zhiryakova, N. Radchenkova and M. Kambourova // JAOCS. – 2008 – Vol. 85, № 2. – P. 129 – 132. 6. Mu H. Production of specific-structured triacylglycerols by lipase-catalyzed interesterification in a laboratory-scale continuous reactor / H. Mu, X. Xu, C. E. Hoy // JAOCS. – 1998. – Vol. 75, № 9. – P. 1187 – 1193. 7. Xu X. Production of specific-structured lipids by enzymatic interesterification in a pilot continuous enzyme bed / X. Xu, S. Balchen, C.E. Hoy, J. Adler-Nissen // JAOCS. – 1998. – Vol. 75, № 11. – P.1573 - 1579. 8. Nagao T. Production of structured TAG rich in 1,3-capryloyl-2-arachidonoyl glycerol from mortierella single-cell oil / [T. Nagao, A. Kawashima, M. Sumida et al.] // JAOCS. – 2003. – Vol. 80, № 9. – P. 867 - 872. 9. Long K. Acidolysis of several vegetable oils by mycelium-bound lipase of *Aspergillus flavus* link / [K. Long, H.M. Ghazali, A. Ariff, C. Bucke] // JAOCS. – 1997. – Vol. 74, № 9. – P. 1121 – 1128. 10. Матеріали фірми «Novozymes».

Надійшла до редколегії 11.07.2011

Ю.В. ПОПАДИНЕЦ, руковод. проекта, ООО «ПиВи», Свалява,
Д.А. СИДОРОВ, науч. сотруд., ООО «ПиВи», Свалява

ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ НИКЕЛЕВОЙ ЛИЦЕВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ФЭП С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ЗАЩИТНЫХ МАСОК

У статті описана методика нанесення малюнка нікелевій металізації на поверхню кремнієвих ФЭП з використанням різних матеріалів, таких як фоточутлива захисна маска Elpemer SD 2054, парафіновий композит, тонер лазерного принтера в якості захисної маски при нанесенні. Показана можливість застосування як фоторезистивної технології, так і терморезистивної і офсетного друку маски на восковій основі, як дешевої альтернативи фоторезистивним покриттям

В статье описана методика нанесения рисунка никелевой металлизации на поверхность кремниевых ФЭП с использованием различных материалов, таких как фоточувствительная защитная маска Elpemer SD 2054, парафиновый композит, тонер лазерного принтера, в качестве защитной маски при нанесении. . Показана возможность применения как фоторезистивной технологии, так и терморезистивной и офсетной печати маски на восковой основе, как дешевой альтернативы фоторезистивным покрытиям.

The article describes the technique of the application of the nickel metal coating at the surface of the cili-cone photovoltaic cells with the use of the different materials such as photosensitive protective coating Elpemer SD 2054, paraffin composite material and the laser printer toner. The possibility for the application of the photoresistive technology as well as the thermoresistant and offset printing of the coating on the wax basis is shown, as the cheaper alternative for the photoresistant coatings.

Введение.

Значительное улучшение эффективности кремниевых солнечных элементов может быть достигнуто путем формирования пассивирующего слоя на верхней стороне [1].

Основной задачей пассивирующего слоя является пассивирование поверхности кремния, а также уменьшение радиационных потерь путем просветления [1, 3, 4]. Электрохимический подход по металлизации кремниевых фотоэлектрических преобразователей (ФЕП) позволяет уделить процесс металлизации за счет замены дорогостоящего серебра на медь-олово-никель, а также повысить КПД ФЕПов за счет пониженных потерь на последовательное сопротивление контактов а также уменьшения рекомбинационных процессов в приконтактной области.

В данной статье представлен процесс металлизации, который не требует отжиг, или позволяет проводить отжиг при температурах не более 400 °C.

Данный процесс основан на процессе нанесения защитной маски методом термопереноса, офсетной печати и фотолитографии для нанесения тонких дорожек химического никеля с низким сопротивлением контакта к кремниевой пластине, пассивированной по стандартной промышленной технологии.

Технология нанесения лицевого контакта оценивалась независимо от тыльного контакта кремниевой пластины.

Для нанесения тыльного контакта была использована стандартная технология напыления алюминия.

Никель является сильным кандидатом для формирования лицевых контактов, благодаря своим физическим свойствам и способности к избирательному нанесению на кремний [5].

Химическое никелирование заключается в селективном осаждении металла на поверхности катализатора путем погружения в электролит. Процесс основан на химическом восстановлении никеля на поверхности чистого кремния, выступающего в роли катализатора. В качестве химического восстановителя используется гипофосфита натрия – $\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{O}$. В результате химического взаимодействия, на каталитической для данной реакции поверхности кремния происходит осаждение металлического никеля.

Для осаждения нужно рисунка никелевых дорожек необходимо сформировать данный рисунок на поверхности кремниевой пластины, и удалить слой нитрида кремния (SiN_x) используемый как антибликовое защитное покрытие, с покрываемых никелем участков.

Для реализации данной задачи применяют различные методики, такие как лазерная абляция [6], лазерная химической обработки (ЛХО) [7], травильные пасты [8], струйная печать рисунка [9] и т.д.

В данной работе мы показали возможность применения различных защитных масок для формирования рисунка никелевых контактов на лицевой поверхности фотоэлектрического преобразователя (ФЭП).

В качестве защитных масок были использованы – тонер лазерного принтера, раствор парафина, фоторезист Elpemer SD 2054.

Эксперимент.

Процесс нанесения никеля включает в себя три основных этапа (рис. 1): нанесение защитной маски, формирующей рисунок никелевого покрытия;

удаление с открытых участков SiN_x ; нанесение никеля на открытые участки кремния.

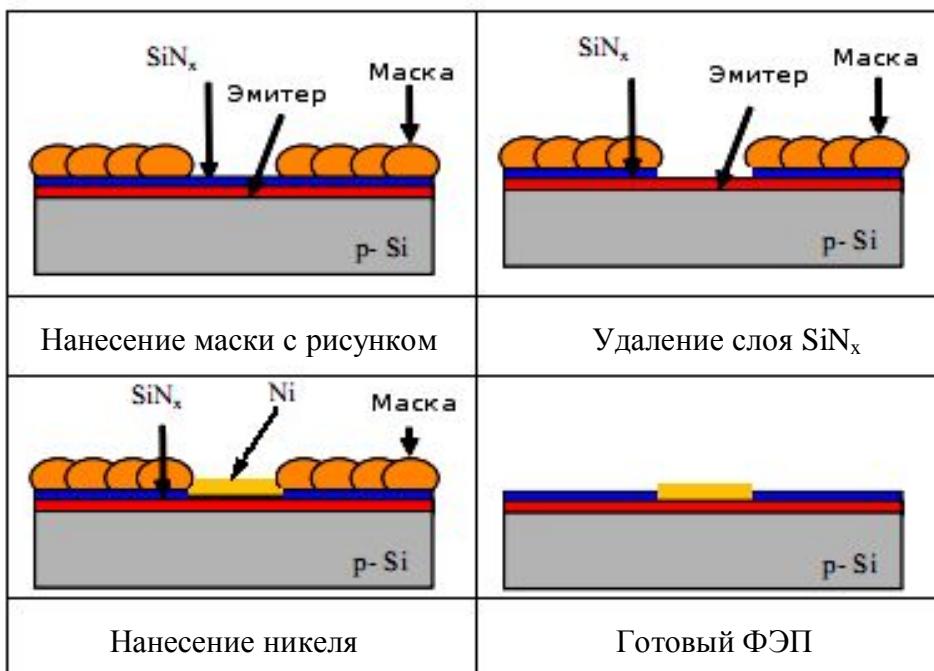


Рис. 1. Этапы нанесения никелевых тоководов

В качестве защитной маски, формирующей рисунок никелевого покрытия использовали три различных резиста – тонер лазерного принтера, раствор парафина, фоторезист Elpremer SD 2054.

Нанесение защитной маски с использованием тонера лазерного принтера производили следующим образом: необходимый рисунок распечатывался на специальной силиконизированной бумаге.

Полученный шаблон термопереносом наносился на защищаемую поверхность, давление около 2kgs/cm^2 , температура – $120 - 130^\circ\text{C}$.

Далее полученный рисунок отжигали при $140 - 150^\circ\text{C}$ в течении 5 мин.

Формирование рисунка офсетным нанесение раствора парафина производилось ракельным продавливанием через сетку с нужным рисунком.

Полученное покрытие просушивалось при 70°C в течении 60мин.

Фоторезистная технология формирования рисунка включает в себя ряд последовательных этапов – нанесение фоторезиста поливом, сушка при 60°C , экспонирование нужного рисунка, проявка в щелочном проявителе, промывка и сушка. Даная технология позволяет получить рисунок высокой точности (до 20 мкм).

Нанесение никеля производилось из раствора химического никелирования состава: 20 – 25 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 15 – 20 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 15 – 25 г/л NaH_2PO_2 .

Рабочая температура раствора 60 – 70 °С. рН раствора регулируется до 8,5 – 9 добавлением 20 % раствора аммиака.

Результаты и обсуждения.

Полученные образцы ФЭП(рис. 2) сильно отличаются по качеству. Так, образцы полученные путем терморезистной защиты и офсетной печати раствора восковым раствором имеют ряд недостатков – формируемый рисунок не четкий, наблюдается осаждение никеля в местах, где должен лежать защитный слой. В случае терморезистной технологии такой эффект можно объяснить только высокой зернистостью тонера. Для офсетной печати, мы предполагаем, основной недостаток в качестве исполнения шелкографического шаблона.

Образцы изготовленные по фоторезистивной технологии имеют высокое качество рисунка, четкое отображение всех контактных дорожек. Отсутствует нежелательное осаждение никеля на поверхности ФЭП.

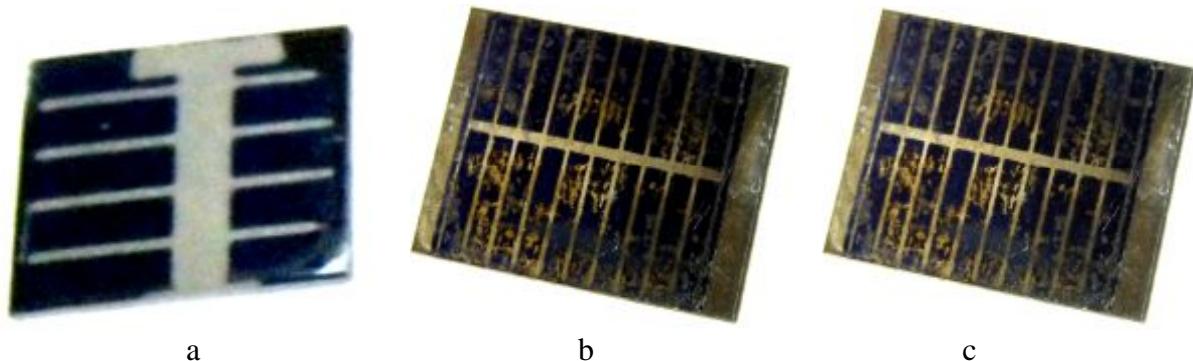


Рис. 2. Полученные образцы ФЭП, с нанесенным никелем:
а) фоторезистная технология, б) терморезистная технология,
с) офсетное нанесение раствора парафина.

Для всех полученных образцов (по три образца для каждой методики) проведено измерение электрических характеристик.

Показано, что для все трех применяемых видов защитного покрытия электрические характеристики практически одинаковы (таблица).

На данный момент мы не можем четко объяснить такой большой ток кз (для фоторезистивной технологии), но наши эксперименты подтверждают

его наличие более 40 mA/cm^2 . Мы можем, предполагаем его наличие возникшими уровнями в запрещенной зоне полупроводника которые позволяют дополнительно и еще более эффективно преобразовывать излучение солнца в электричество с меньшими потерями на термализацию.

Таблица

Электрические характеристики образцов ФЭП, изготовленных с использованием различных маскирующих материалов при нанесении никеля

Вид защитного покрытия	Фоторезист			Терморезист			Офсетное нанесение		
№	1	2	3	2	3	3	1	2	3
OCV, В	0,54	0,53	0,53	0,52	0,53	0,52	0,53	0,52	0,48
I_{k3} , mA/cm^2	45	47	48	38	42	35	38	40	42
Фактор заполнения	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

В тоже время видно, что при использовании фоторезистной технологии нанесения данные в пределах трех образцов более воспроизводимы и являются наивысшими. Значительно худшая воспроизводимость для офсетной и терморезистной технологии объясняется нежелательным нанесением никеля на поверхность ФЭП, что приводит к значительному снижению токовых характеристик.

Выводы.

В данной статье описан ряд технологических методов нанесения никелевых тоководов на лицевую сторону ФЭП. Показана возможность применения как фоторезистивной технологии, так и терморезистивной и офсетной печати маски на восковой основе.

В тоже время показано, что образцы полученные по фоторезистивной технологии имеют значительно более высокое качество и лучшие характеристики. Однако использование фоторезистов для производства ФЭП является очень дорогой технологией.

В тоже время показана потенциальная эффективность офсетной технологии с использование парафиновой маски и терморезистной технологии.

При этом мы считаем, что офсетная технология является более перспективной, поскольку позволяет уменьшить количество необходимых технологических этапов, защита торцевой поверхности, за счет использования жидкой маски.

Список литературы: 1. Glunz W. Comparison of different dielectric passivation layers for application in industrially feasible high-efficiency crystalline silicon solar cells / [W. Glunz, A. Grohe, M. Hermle et al.] // 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, 6-10 June 2005: Proceedings. – München: WIP-Renewable Energies, 2005. – P. 572 – 577. – Режим доступа: http://www.ise.fraunhofer.de/veroeffentlichungen/konferenzbeitraege/2005-1/20th-european-photovoltaic-solar-energy-conference-barcelona/comparison-of-different-dielectric-passivation-layers-for-application-in-industrially-feasible-high-efficiency-crystalline-silicon-solar-cells/at_download/file. 2. Gautero L. Characterisation of Aluminium screen-printed local contacts / [L. Gautero, F.S. Grasso, J. Rentsch, R. Lanzafame] // Proceedings of the 2nd Workshop on Metallization for Crystalline Silicon Solar Cells. – P. 15 – 21, Konstanz, 2010. – Режим доступа: http://kops.ub.unikonstanz.de/volltexte/2010/12677/pdf/proceedings_metalлизation.pdf. 3. Hofmann M. PECVD-ONO: A New Deposited Firing Stable Rear Surface Passivation Layer System for Crystalline Silicon Solar Cells / [M. Hofmann, S. Kambor, C. Schmidt et al.] // Advances in OptoElectronics. – 2008. – Vol. 18. – 10 p. – Режим доступа: <http://www.hindawi.com/jour-nals/aoe/2008/485467/>. 4. Schaper M. 20.1 %-efficient crystalline silicon solar cell with amorphous silicon rear-surface passivation / [M. Schaper, J. Schmidt, H. Plagwitz, R. Brendel] // Progress in Photovoltaics Research and Applications. – 2005. – Vol. 13. – P. 381 – 386. 5. Coleman M.G. Nickel silicide contact for silicon solar cells / [M.G. Coleman, W.L. Bailey, R.A. Pryor] // Photovoltaic Specialists Conference, 13th, Washington, D.C., June 5-8, 1978, Conference Record. (A79-40881 17-44) New York, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 1978. – P. 597 – 602. 6. Knorz A. Selective laser ablation of SiNx layers on textured surfaces for low temperature front side metallizations / [A. Knorz, M. Peters, A. Grohe et al.] // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2009. – Volume 17, Issue 2. – P. 127 – 136. – Режим доступа: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pip.856/pdf>. 7. D. Kray, Industrial LCP selective emitter solar cells with plated contacts / [D. Kray, N. Bay, G. Cimotti et al.] // 33-th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, San Diego 2008. – RENA GmbH, Gütenbach, Germany, 2009. – P. 667 – 671. – Режим доступа: http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnum=ber=5616896. 8. Baehr M. A new approach for the front side metallization of industrial type silicon solar cells using a structurization by etching / [M Bähr, S Kim, S Sridharan.] // Presented at the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, September 3-9, 2007. – Milan: Italy. – Режим доступа: http://www.ferro.com/non-cms/ems/solar/technical/2DO_2_2.pdf. 9. Fallisch, A. Ink-jet Structured EWT Silicon Solar Cells with Evaporated Aluminum Metallization and Laser-Fired Contacts for solar cell production / [A. Fallisch, D. Stüwe, R. Neubauer et al] // Presented at the 35th IEEE PVSC, June 25, 2010, Honolulu, Hawaii, USA. – Режим доступа: http://www.ise.fraunhofer.de/veroeffentlichungen/nach-jah-rgaengen/2010/veroeffentlichungen/inkjet-structured-ewt-silicon-solar-cells-with-evaporated-aluminum-metallization-and-laser-fired-contacts/at_download/file.

Поступила в редакцию 21.09.11

Т.С. ДАШКОВА, асистент, НТУУ «КПІ»,
В.В. ГЛУХОВСЬКИЙ, канд. техн. наук, доц., НТУУ «КПІ»,
I.В. ГЛУХОВСЬКИЙ, канд. техн. наук, доц., НТУУ «КПІ»,
В.А. СВІДЕРСЬКИЙ, докт. техн. наук, проф., НТУУ «КПІ»

ЕФЕКТИВНІ ТА НИЗЬКОЕНЕРГОЄМНІ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ НЕОРГАНІЧНИХ В'ЯЖУЧИХ

Представлено результати науково-дослідних робіт з реалізації низькоенергоємної технології виробництва ніздрюватих бетонів, що твердіють у нормальніх умовах. Фізико-механічні та теплофізичні характеристики бетонів, що виготовляються за розробленою технологією, відповідають вимогам чинних нормативних документів, при цьому ніздрюваті бетони характеризуються збільшення міцності в часі на відміну від ніздрюватих бетонів автоклавного твердіння та пінобетонів.

Представлены результаты научно-исследовательских работ из реализации низкоенергаемкой технологии производства ноздреватых бетонов, которые отвердевают в нормальных условиях. Физико-механические и теплофизические характеристики бетонов, которые изготавляются по разработанной технологии отвечают требованиям действующих нормативных документов, при этом ноздреватые бетоны характеризуются увеличение прочности во времени в отличие от ноздреватых бетонов автоклавного затвердевания и пенобетонов.

The results of scientific research in realization of energy-intensity cellular concrete production technology of normal condition hardening are shown. Physical-mechanical and thermophysical properties of cellular concretes, which are produced by this technology, are relevant to active normative documents. In this case the produced cellular concretes are characterized with strength increasing in time in compare to autoclave hardening cellular concretes and aerated concrete.

Енергоємність галузі будівельних матеріалів є визначаючим показником ефективності готового продукту та обумовлює її кінцеву собівартість. Цей показник включає, як енергетичні витрати технології виробництва, так і енергоємність сировинних компонентів. Енергетичні витрати технологічного процесу істотно залежать від наявності в процесі виробництва таких технологічних операцій як сушка або тепловолого обробка виробів. Енергоємність виробництв, які в якості в'яжучого використовують портландцемент, визначається енергоємністю цього продукту.

За даними Української асоціації „Укрцемент”, середні по галузі витрати палива та електричної енергії на виробництво портландцементу складають: паливо – 123,5 кг ум. пал. на тонну клінкеру (при сухому способі) та 226,2 кг

ум. пал. (при мокрому способі); електроенергія – 121,6 кВт·год на тонну цементу (при сухому способі) та 105,9 кВт·год (при мокрому способі). У відповідності до вказаних показників загальна енергоємність виробництва портландцементу по галузі складає при сухому способі – 4900 МДж/т. цементу, при мокрому способі – 8200 МДж/т. цементу.

Високі енергетичні витрати цементного виробництва обумовлюють сучасні тенденції, що направлені на зниження клінкерної складової цементів, які відображені в національних нормативних документах та дозволяють вводити до складу цементів до 80 мас. % техногенних відходів інших виробництв. Але підприємствам виробникам портландцементу не завжди вигідно виробництво таких видів в'яжучих у зв'язку з неритмічністю роботи галузі.

В той же час, на ринку вже присутні тонкомелені техногенні багатотоннажні відходи, які можуть бути використані у технологіях виробництва будівельних виробів і використання яких дозволяє суттєво скоротити енергоємність готового продукту. До таких продуктів відносяться мелений гранульований шлак, зола виносу теплових електростанцій та мелена кам'яновугільна зола.

Метою науково-дослідних робіт, результати яких наведені у даній публікації, було розробка складів і технологій виробництва ніздрюватих бетонів, що твердіють в нормальніх умовах на основі портландцементу та низькоенергоємних в'яжучих систем до складу яких включалися техногенні відходи, присутні на ринку.

Введення до складу твердіючого цементного каменя наповнювачів або заповнювачів, що здійснюється з метою зниження витрати цементу, обумовлює необхідність врахування, при проектуванні складів таких композицій, процесів, які відбуваються в зоні контакту в'яжучого та наповнювача або заповнювача.

Відомо, що експлуатаційні характеристики композитів на основі неорганічних в'яжучих визначаються не тільки властивостями основних компонентів композиції, але і процесами міжфазної взаємодії в зоні їх контакту.

За видом міжфазної взаємодії композиції можуть бути розділені на три класи.

Це композиції, в яких міжфазна взаємодія відсутня, а міцність зони контакту визначається силами механічного зчеплення, композиції, в яких наповнювач і матриця утворюють тверді розчини без утворення хімічних сполук та композиції, в контактних зонах яких відбувається утворення нових хімічних

сполук [1]. При цьому основні експлуатаційні властивості готового продукту визначаються не тільки міцністю зони контакту, але і залежать від товщини реакційної зони, яка у свою чергу визначається інтенсивністю процесів хімічної взаємодії основних компонентів композиції в зоні контакту.

Дослідження [2] залежності фізико-механічних характеристик композиції від реакційної здатності матеріалу матриці і наповнювача показали, що їх кінцевий рівень міцності істотно залежить як від умов формування структури так і від реакційної здатності новоутворень твердіючої матриці і хімічної активності наповнювача, що використовується. При однакових фізико-механічних характеристиках наповнювача і матриці міцність композиції за відсутності хімічної взаємодії в зоні контакту не перевищувала 12 МПа. Використання в якості матриці в'яжучого, новоутворення якого здатні до утворення в зоні контакту нових хімічних сполук, дозволяє отримати композиції з рівнем міцності 40 – 50 МПа. Температурна інтенсифікація процесів хімічної взаємодії між наповнювачем та новоутвореннями матеріалу матриці дозволяє підвищити даний показник до 60 МПа, а використання розчинного наповнювача – до 75 МПа. Ці дані вказують на можливість зміни в широких межах основних властивостей композицій шляхом регулювання інтенсивності процесів хімічної взаємодії в зоні контакту.

Проте, у разі реалізації технології виробництва композицій, які твердіють в нормальніх умовах, можливість регулювання інтенсивності процесів хімічної взаємодії в зоні контакту термічними методами стає неможливим. А для збільшення міцності контакту матриці і наповнювача (або заповнювача) можуть бути рекомендовані або метод підвищення механічної міцності зчеплення за рахунок підвищення міцності матеріалу матриці, або метод підвищення міцності зони контакту за рахунок використання хімічно активного наповнювача (або заповнювача).

На підставі вищевикладеного, а також з урахуванням результатів аналізу відомих технічних рішень для заміни частини цементу в роботі були використані в якості наповнювачів зола суха кам'яновугільна з питомою поверхнею $2656 \text{ см}^2/\text{г}$ та шлак мелений доменний гранульований з питомою поверхнею $3159 \text{ см}^2/\text{г}$, а в якості заповнювача немелений кварцовий піскок з модулем крупності 1,43.

Експериментальний підбір робочих складів ніздрюватих бетонів із заміною частини портландцементу на золу і мелений доменний гранульований шлак, а так само при введенні до складу газобетону немеленого кварцового

піску, здійснювався на основі методики, що була розроблена з метою удосконалення процесу розробки робочих складів з урахуванням реологічних характеристик суміші. Результати випробування підібраних складів наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Фізико-механічні характеристики ніздрюватих бетонів на основі портландцементу з добавками золи, меленого доменного гранульованого шлаку та кварцового піску

Склад	Добавка	Кількість добавки, мас. % від цементу	Середня густина, кг/м ³	Міцність при стиску, МПа, у віці, діб				
				3	7	28	90	360
1	–	0	640	2,83	3,52	4,46	5,03	5,06
2	зола	67	630	1,71	2,34	3,22	4,81	5,06
3	шлак	100	630	1,92	2,09	3,38	3,58	3,84
4	пісок	20	630	2,22	2,64	3,05	3,61	4,02
5	пісок	30	640	2,05	2,29	2,93	3,31	3,88
6	пісок	40	650	1,79	1,93	2,41	2,64	3,31

Аналізом залежностей (рис. 1), що характеризують кінетику набору міцності ніздрюватим бетоном який виготовлений на основі базового складу (зразок 1) та з добавками в якості наповнювача золи (зразок 2) та меленого шлаку (зразок 3) встановлено, що характер кривої яка характеризує кінетику зміни міцності ніздрюватого бетону з добавкою золи відрізняється від аналогічних залежностей для базового складу та складу з добавкою шлаку.

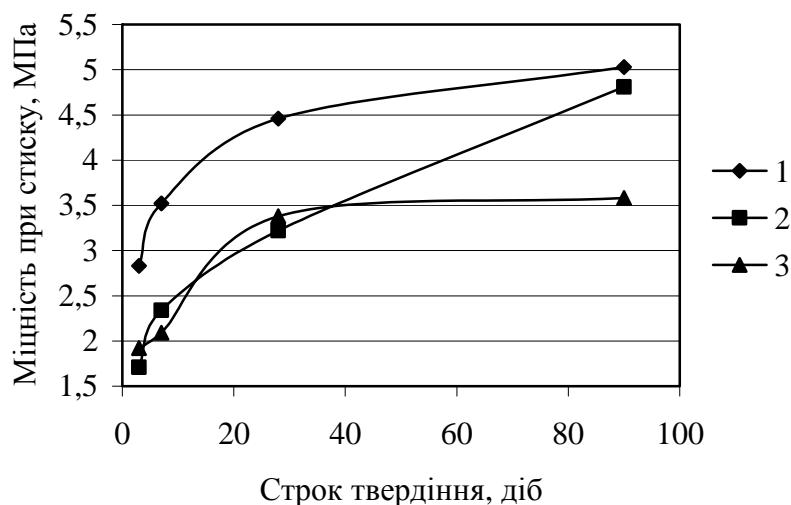


Рис. 1. Кінетика зміни міцності при стиску ніздрюватого бетону на основі базового складу (1), з добавкою золи (2) та з добавкою меленого шлаку (3) протягом 90 діб твердіння у нормальних умовах

На протязі 28 діб нормального твердіння рівень міцності ніздрюватого бетону з добавкою золи та меленого шлаку знаходився практично на однаковому рівні 3,22 та 3,38 МПа відповідно. Але при подальшому твердінні відмічається різке збільшення міцності ніздрюватого бетону з добавкою золи у віці 90 діб до рівня 4,81 МПа, тобто майже на 50 %, тоді як рівень міцності ніздрюватого бетону з добавкою меленого шлаку за той же період збільшився всього на 6 %.

Аналогічна залежність, яка характеризує кінетику набору міцності матеріалу матриці (рис. 2) свідчить про те, що рівень міцності матеріалу матриці зразків з добавкою шлаку у віці 28 діб складає 40,9 МПа, тоді як аналогічний показник матеріалу матриці з добавкою золи характеризується значенням 27,7 МПа. При подальшому твердінні рівень міцності матеріалу матриці зразків з добавкою шлаку практично не змінюється і у віці 90 діб складає 43,3 МПа, а аналогічний показник для зразків з добавкою золи дорівнює 35,5 МПа, тобто збільшився на 28 %.

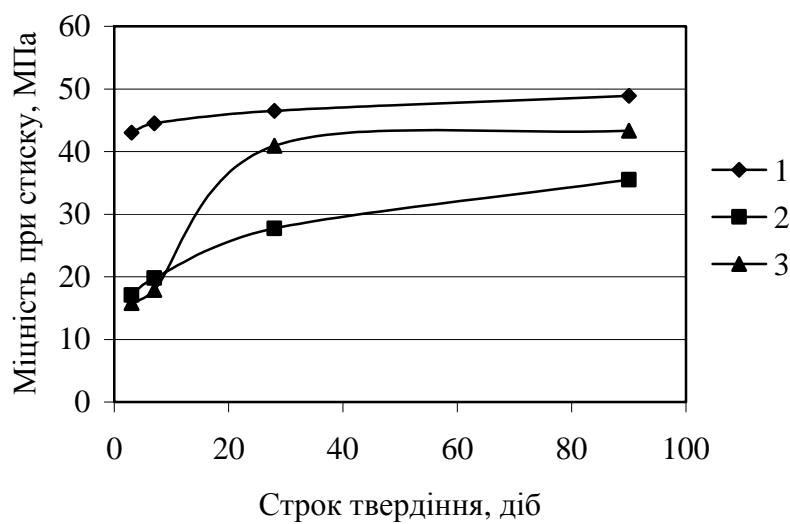


Рис. 2. Кінетика зміни міцності при стиску матеріалу матриці на основі базового складу (1), з добавкою золи (2) та з добавкою меленого шлаку (3) протягом 90 діб твердіння у нормальнih умовах

З метою визначення причин зазначеного протиріччя у роботі було виконано диференційно-термічний аналіз зразків матеріалу матриці базового складу та складів з добавками золи і меленого шлаку у віці 90 діб.

Аналіз наведених результатів диференційно-термічного аналізу (табл. 2) свідчить про те, що матеріал матриці зразків, які виготовлені на основі портландцементу характеризується наявністю трьох основних ендоефектів.

Таблиця 2

Значення втрат маси за результатами диференційно-термічного аналізу матеріалу матриці

Склад	Кількість добавки, мас. %, від цементу	Втрата маси, мас. %, в температурному інтервалі			
		20 – 200 °C	500 – 580 °C	700 – 800°C	в.п.п.
1	без добавки	5,5	1,75	5,75	20,0
2	зола – 67	4,5 (7,5)*	0,75 (1,25)	2,5 (4,2)	31,7
3	шлак – 100	5,0 (10,0)	1,5 (3,0)	2,25 (4,5)	40,0

*примітка – в дужках наведені показники у перерахунку на 100 мас. % цементу в складі композиції.

Перший ендоефект у температурному інтервалі 20 – 200 °C відноситься до дегідратації алюмінатної фази та часткової втрати міжшарової води в продуктах гідратації, другий ендоефект в температурному інтервалі 500 – 580 °C відноситься до процесу дегідратації портландиту – Ca(OH)₂ та характеризує кількість вказаного продукту у системі, третій ендоефект в температурному інтервалі 700 – 800 °C характеризує наявність у продуктах гідратації гідросилікатів кальцію.

Наведені результати вказують на те, що в цементному камені матеріалу матриці з добавкою золи кількість алюмінатної фази (7,5 мас. %) у порівнянні з базовим складом (5,5 мас. %) збільшується, що є результатом взаємодії гідроксиду кальцію з золою. Про це також свідчить зменшення кількості гідроксиду кальцію у вказаному зразку (1,25 мас. %) у порівнянні з базовим складом (1,75 мас. %).

В разі використання в якості добавки меленого шлаку, кількість алюмінатної фазі (10,0 мас. %) також перевищує аналогічний показник базового складу (5,5 мас. %). Але таке збільшення алюмінатної складової не результат взаємодії продукту гідратації портландцементу зі шлаком, а гідратації самого шлаку, про що свідчить збільшення кількості портландиту у цьому зразку (3,0 мас. %) у порівнянні з базовим складом (1,75 мас. %).

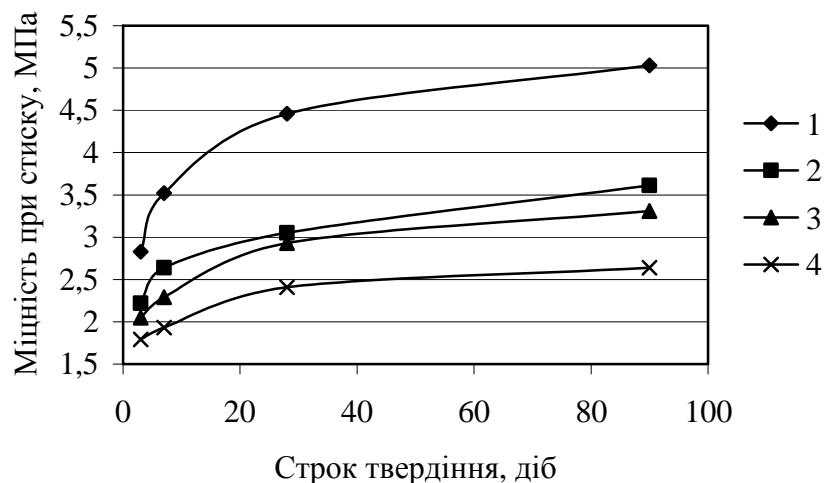
Наведені результати вказують на те, що у разі використання в якості добавки золи, в процесі структуроутворення цементного каменю відбувається взаємодія золи з гідроксидом кальцію, який утворюється при гідратації портландцементу. В разі використання в якості добавки меленого шлаку, кількість гідратних новоутворень збільшується за рахунок гідратації шлаку.

Цей процес протікає в лужному середовищі, яке зумовлене присутністю у системі гідроксиду кальцію, але не забезпечує хімічної взаємодії добавки та продуктів її гідратації з новоутвореннями портландцементу.

Тобто на основі вказаних результатів диференційно-термічного аналізу може бути пояснено суттєве підвищення міцності ніздрюватого бетону з добавкою золи у віці 90 діб, тим, що у вказаній композиції саме в цей час протікають процеси хімічної взаємодії новоутворень цементного каменю та добавки.

В разі відсутності такої хімічної взаємодії добавка наповнювача практично не впливає на міцність ніздрюватого бетону.

Про це свідчать залежності, що характеризують кінетику набору міцності ніздрюватим бетоном, який виготовлені з добавкою в якості заповнювача немеленої кварцовогопіску в кількості 20 мас. % (зразок 4), 30 мас. % (зразок 5) та 40 мас. % (зразок 6) від кількості цементу (рис. 3).



Міцність при стиску таких композицій, зі збільшенням кількості заповнювача, знижується, а характер залежностей не змінюється з часом та відповідає характеру зміни у часі міцності матеріалу матриці (рис. 4).

За результатами виконаних досліджень встановлено, що активність наповнювача обумовлює кінетику зміни в часі міцності композиції, що твердіє у нормальних умовах.

В разі використання в якості наповнювача меленої кам'яновугільної золи, рівень міцності ніздрюватого бетону у віці 28 діб знаходиться на рівні міцності композиції з добавкою меленої гранульованого шлаку (3,22 та 3,38 МПа відповідно).

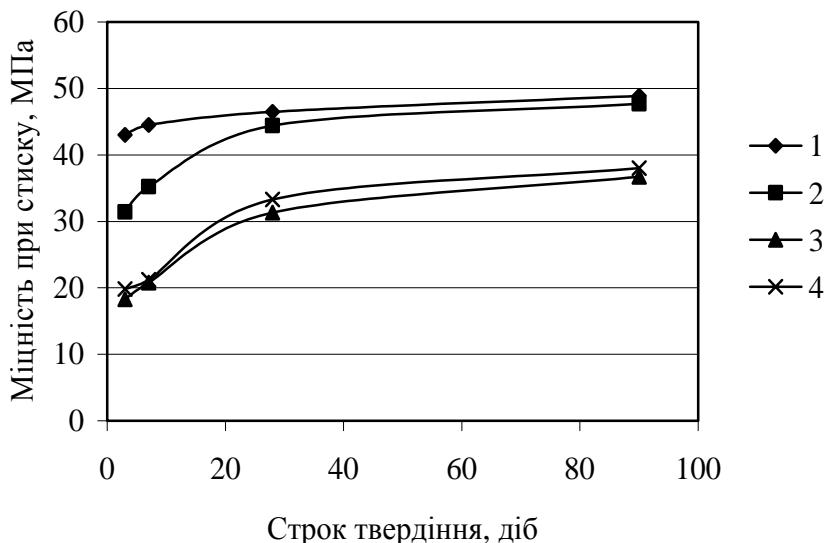


Рис. 4. Кінетика зміни міцності при стиску матеріалу матриці бетону на основі базового складу (1) та з добавкою немеленого кварцового піску у кількості 20 мас. % (2), 30 мас. % (3) та 40 мас. % (4) від маси цементу

При подальшому твердінні, в період з 28 діб до 90 діб, міцність ніздрюватого бетону на з добавкою золи збільшується до 4,8 МПа, тобто зростає на майже на 50%, тоді як рівень міцності ніздрюватого бетону з добавкою меленого шлаку за той же період збільшився всього на 6 %. При подальшому твердінні на протязі 360 діб міцність композиції при стиску зростає до 5,06 МПа та досягає рівня міцності композицій, які були виготовлені без використання мінеральних наповнювачів. Вказана залежність обумовлена наявністю процесів хімічної взаємодії наповнювача, що використовується з новоутвореннями твердіючого цементу.

Також встановлено, що на відміну від автоклавних ніздрюватих бетонів, міцність ніздрюватих бетонів нормального твердіння на основі портландцементу з часом зростає як на в'яжучому без мінеральних добавок так і в присутності добавок золи, меленого шлаку та кварцового піску. Інтенсивність процесу набору міцності з часом визначається активністю мінеральної добавки. При використанні в якості мінеральної добавки немеленого кварцевого піску, який в умовах нормального твердіння не взаємодіє з новоутвореннями портландцементу, що твердіє, міцність ніздрюватого бетону зменшується зі збільшенням кількості цієї добавки у складі суміші. Інтенсивність набору міцності цих композицій у віці 90 діб, в залежності від кількості добавки, складає 10 – 18 %.

Максимальним значенням міцності при стиску у віці 28 діб характеризується ніздрюватий бетон без мінеральних добавок (4,5 МПа.). Аналогічна характеристика для ніздрюватого бетону з добавкою золи та меленого шлаку складає 3,2 та 3,4 МПа, а мінімальними значеннями міцності у віці 28 діб характеризуються бетони з добавкою немеленого піску 3,1, 2,9 та 2,4 МПа при кількості піску 20, 30 та 40 мас. % відповідно. Проте, ніздрюваті бетони всіх названих складів за міцністю при стиску, перевищують значення, що регламентується діючим нормативним документом для неавтоклавних ніздрюватих бетонів.

Запропонована технологія виробництва ніздрюватих бетонів на основі портландцементу, що твердіють у нормальніх умовах, була реалізована в умовах промислового виробництва.

В якості базового складу для виробництва було обрано бетон Д700.

За результатами випробування дослідно-промислової партії встановлено, що основні характеристики ніздрюватого бетону відповідають наступним параметрам: середня густина – 648...676 кг/м³; міцність при стиску – 4,27...4,58 МПа; сорбційна вологість при вологості повітря 97 % – 11,30 %; втрата міцності після 50 циклів заморожування та відтаювання – 6,0 %; коефіцієнт паро про-никненості – 0,23 мг/(м·ч·Па); тепlopровідність ніздрюватого бетону у стандартних умовах - 0,18 Вт/(м·К), у розрахункових умовах експлуатації А – 0,21 Вт/(м·К), у розрахункових умовах експлуатації Б – 0,23 Вт/(м·К).

Високі фізико-механічні характеристики ніздрюватих бетонів, що були виготовлені за розробленою технологією, дозволили виробнику організувати виробництво стінових ніздрюватобетонних панелей розміром 3300 × 1500 × 500 мм [3], які були використані при зведенні житлових мало-поверхових будинків.

Список літературі: 1. Композиционные материалы: справочник / Под ред. Д.М. Карпиноса. – К.: Наукова думка, 1985. – 592 с. 2. Глуховський В.В. Композиційні матеріали на основі волокон з гірських порід та неорганічних в'яжучих / [В.В. Глуховський, В.А. Свідерський, О.М. Ященко та ін.]. – К.: НАН України, Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича, 2006. – 140 с. 3. Свидерский В.А. Ячеистые бетоны естественного твердения / [В.А. Свидерский, Т.С. Дацкова, В.В. Глуховский, И.В. Глуховский] // Будівельні конструкції. – 2009. – Вип. 72. – С. 328 – 334.

Надійшла до редколегії 22.09.11

Е.Н. МУРАТОВА, мл. науч. сотр., НТУ “ХПИ”,
А.Г. ТУЛЬСКАЯ, аспирант, НТУ “ХПИ”,
Т.П. КУЛИКОВА, вед. инженер, НТУ “ХПИ”

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ОЧИСТКИ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Розглянута можливість очистки мінералізованих стічних вод, що містять сульфати, електрохімічним методом. Визначені основні технічні характеристики мембранного електролізу. Одержані залежності виходу за струмом переносу іонів натрію та сульфату від концентрації NaOH в католіті и H₂SO₄ в аноліті.

Рассмотрена возможность очистки минерализованных стоков, содержащих сульфаты, электрохимическим методом. Определены основные технические характеристики мембранного электролиза. Получены зависимости выхода по току переноса ионов натрия и сульфата от концентрации NaOH в католите и H₂SO₄ в анолите.

The possibility of treatment mineralized wastewater containing sulfate, an electrochemical method. Identifies the main characteristics of the membrane electrolysis. The dependences of the current efficiency of ion transport Na⁺ and SO₄²⁻ on the concentration of NaOH in the catolyte and H₂SO₄ in anolyte.

Вступление.

Очистка минерализованных стоков содержащие сульфаты является актуальной проблемой, как на Украине, так и за рубежом. Известный метод очистки промышленных стоков при помощи обратного осмоса, с использованием анионитов (анионобменных смол) является эффективным, но требует значительных затрат на регенерирующую загрузку и обслуживание анионобменной установки.

Значительные перспективы для очистки минерализованных стоков содержащих сульфаты имеет электрохимический метод. Положительный момент данного метода состоит в том, что кроме деминерализации возможно получение растворов NaOH и H₂SO₄.

Методика работы.

Для мембранного электролиза раствора сульфата натрия использовали трехкамерный электролизер с гетерогенными ионообменными мембранными МК-40 и МА-40. Перед запуском анодная камера электролизера заполнялась

раствором H_2SO_4 концентрацией 20 г/дм³, катодная камера – NaOH концентрацией 20 г/дм³, для обеспечения электропроводности до выхода на номинальный режим работы. Исходный раствор Na_2SO_4 подавался в среднюю камеру с концентрацией 160 г/дм³ и отводили с концентрацией 60 г/дм³. Использовали анод с оксидным свинцовым титановым покрытием на титановом токоподводе (ОСТП) [3], материал катода – 12Х18Н10Т. Рабочая поверхность электродов 200 см².

С анодной и катодной камеры отбирали пробы каждый час и методом титрования определяли изменение концентрации NaOH и H_2SO_4 в процессе электролиза. Длительность электролиза 7 ч.

В качестве источника тока использовали Б5-46, напряжение на электролизере замеряли вольтметром В7-22А.

Результаты и их обсуждение.

Целью исследования являлось определение зависимости выхода по току переноса ионов натрия и сульфата от концентрации NaOH в католите и H_2SO_4 в анолите.

Основные технические характеристики мембранныго электролиза раствора сульфата натрия приведены в таблице.

Таблица

Технические характеристики мембранныго электролиза

Параметра электролиза	Величина
Напряжение на электролизере, В	5,8 – 6,3
Сила тока, А	5
Температура, К	295 – 308

Во время работы трехкамерного электролизера через катионообменную мембрану кроме целевого переноса ионов натрия происходит побочный перенос гидрооксид ионов, а через анионнобменную – кроме целевого переноса сульфат ионов происходит побочный перенос протонированной воды.

Эти побочные процессы зависят от концентрации веществ в анолите и католите. Из рис. 1 видно, что в начальный период (до 4 часов) рост концентрации NaOH в католите и H_2SO_4 в анолите протекает с постоянной скоростью. При достижении концентрации 107 г/дм³ NaOH в католите и 98 г/дм³ H_2SO_4 в анолите скорость увеличения концентрации снижается и к 7-му часу электролиза стабилизируется на 132 г/дм³ для NaOH и 119 г/дм³ для H_2SO_4 .

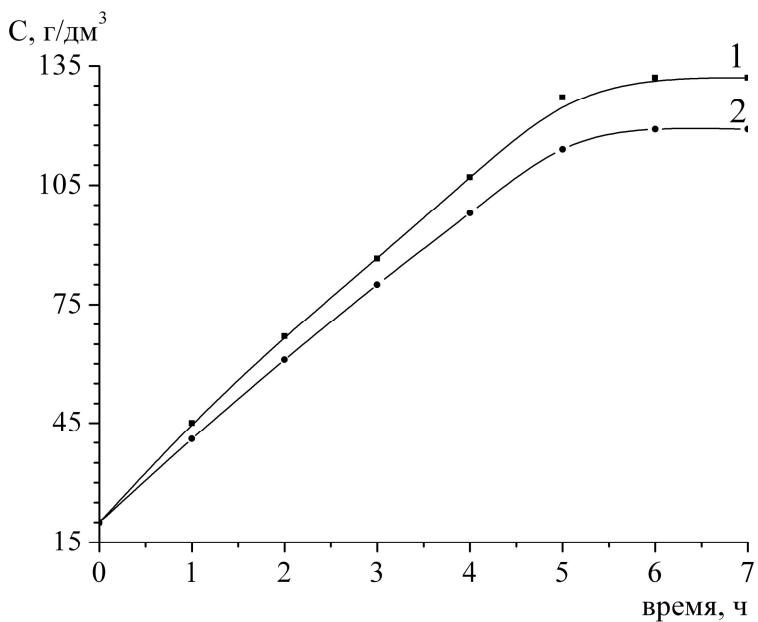


Рис. 1. Зависимости концентрации от длительности электролиза:
1 – NaOH; 2 – H₂SO₄.

С ростом концентрации NaOH в католите и H₂SO₄ в анолите перенос тока осуществляется за счет побочных процессов. Это приводит к резкому увеличению удельного расхода электроэнергии при снижении скорости переноса целевых ионов.

Установленные закономерности объясняются снижением селективности мембран с ростом концентрации в анолите и католите.

С ростом концентрации NaOH в католите и H₂SO₄ в анолите возрастает концентрационный градиент, направленный на встречу движению целевых ионов.

По этому выход по току целевых процессов снижается рис. 2.

Из приведенных данных видно, что при длительности работы до 4 – 4,5 часа перенос ионов протекает с высокими выходами по току (70 – 80 % для МК-40 и 55 – 63 % для МА-40).

Более низкий выход по току для анионообменной мембранны хорошо коррелируется с паспортными данными на мембранных этих марок.

Концентрация сульфата натрия в средней камере электролизера не снижалась ниже 60 г/дм³ для поддержания высокой электропроводности раствора.

В зависимости от того, какая поставлена задача – получение растворов NaOH и H₂SO₄ или получение обессоленной воды на выходе из средней камеры меняются и технологические параметры её работы.

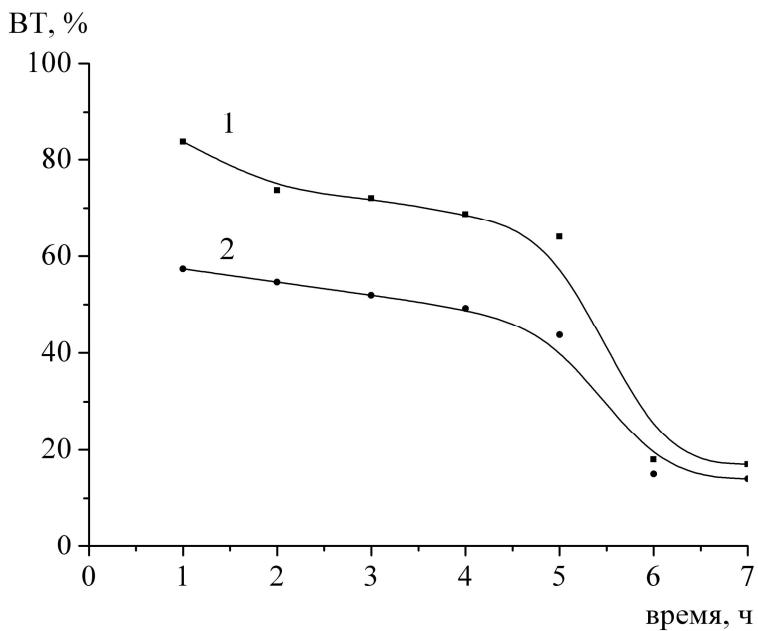


Рис. 2. Зависимость выхода по току от длительности электролиза:
1 – NaOH; 2 – H₂SO₄.

Нами было достигнуто минимальное солесодержание раствора на выходе из средней камеры 2 г/дм³.

Длительные ресурсные испытания показали, что анионообменная мембрана подвергается разрушению со стороны анодного пространства, что еще более снижает её селективность.

Выводы.

Полученные зависимости выхода по току переноса ионов натрия и сульфата от концентрации NaOH в католите и H₂SO₄ в анолите показывают, что очистка минерализованных сточных вод возможна электрохимическим методам.

В процессе электролиза достигнуты концентрации (г/дм³): NaOH – 127 и H₂SO₄ – 114.

Удельный расход электроэнергии на получение (кВт·ч/кг): NaOH – 6 и H₂SO₄ – 4,9, удаление Na₂SO₄ – 1,7.

Список литературы: 1. Муратова Е.Н. Влияние состава ОСТП на кинетику совмещенных анодных процессов / [Е.Н. Муратова, В.С. Рыжкова, А.Г. Тульская, Сенкевич И.В.] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2011. – № 27. – С. 38 – 42.

Поступила в редакцию 25.10.11

I.B. КРАВЧЕНКО, канд. техн. наук, доц.,
ТІ СНУ ім. В. Даля, Сєвєродонецьк

ВИКОРИСТАННЯ ОЗОНУ ДЛЯ ОКИСНЕННЯ N₂O ДО NO НІТРОГЕН ДІОКСИДОМ

Вивчене хімічне та фотохімічне окиснення нітроген діоксидом нітроген геміоксиду до NO у присутності озону. Показано, що озон безпосередньо з нітроген геміоксидом не реагує. Встановлено, що при підвищених концентраціях окисників при введені озону в реагуючу суміш, яка містить NO₂, при некогерентному опроміненні спостерігається збільшення ступеня перетворення нітроген геміоксиду до NO. Запропонований механізм окиснення N₂O до NO.

Изучено химическое и фотохимическое окисление диоксида азота закиси азота до NO в присутствии озона. Показано, что озон непосредственно с закисью азота не взаимодействует. Установлено, что при повышенных концентрациях окислителей при введении озона в реагирующую смесь, содержащую NO₂, при некогерентном облучении наблюдается увеличение степени превращения закиси азота до NO. Предложен механизм окисления N₂O до NO.

The chemical and photochemical oxidation of nitrogen dioxide of nitrous oxide to NO in the presence of ozone are studied. It is shown that ozone directly from nitrous oxide that did not interact. It is found at elevated concentrations of oxidants with the introduction of ozone in the reactive mixture containing NO₂, with incoherent radiation, an increase of degree of oxidation nitrous oxide to NO. A mechanism of N₂O to NO oxidation are formulation.

Вступ. Робота присвячена вивченю можливості отримання солетворних нітроген оксидів з N₂O шляхом обробки вищими нітроген оксидами – нітроген діоксидом та нітроген триоксидом [1 – 3]. Раніше передбачалося, що нітроген триоксид можна отримати прямим окисненням нітроген оксиду, зокрема, в процесі окиснення NO в синтезі нітратної кислоти [4,5]:



Проте з робіт [6,7] видно, що реалізація реакції (1) в газовій фазі неможлива, оскільки утворення проміжного оксиду NO₃ з симетричною структурою D_{3h} є забороненим по орбітальній симетрії. В зв'язку з цим для утворення NO₃ і окиснення N₂O застосовувався складніший шлях – процес розкладання пари нітратної кислоти [8].

NO_2 є доступним реагентом і легко відновлюється до NO . Останній погано окиснюється киснем і може бути повернений в цикл. Слід зауважити, що окиснення N_2O нітроген діоксидом та нітроген триоксидом в основному електронному стані не відбувається і може спостерігатися тільки після їх збудження: NO_3 до другого збудженого стану $\text{NO}_3(^2\text{B}_2)$ (далі NO_3^*), і NO_2 до третього збудженого стану $\text{NO}_2(^2\text{A}')$ (далі NO_2^*).

Крім того, в роботі [9] показано, що NO_3^* може окиснювати як N_2O , так і N_2 , а NO_2^* не здатний окиснити N_2 , як передбачалося раніше за результатами теоретичних та квантово-хімічних розрахунків [10]. Таким чином, в даній системі NO_3^* сильніший окисник, ніж NO_2^* .

Метою роботи є з'ясування можливості газофазного окиснення N_2O нітроген діоксидом у присутності озону. При цьому спливають наступні екзотермічні реакції [11]:

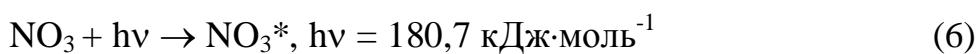


($\Delta H_{298}^0 = -199,33 \text{ кДж}$; $\Delta S_{298}^0 = -4,36 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$; $\Delta G_{298}^0 = -198,03 \text{ кДж/моль}$)

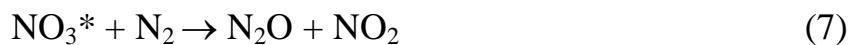


($\Delta H_{298}^0 = -105,32 \text{ кДж}$; $\Delta S_{298}^0 = -21,24 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$; $\Delta G_{298}^0 = -98,99 \text{ кДж/моль}$)

NO_2 та NO_3 при поглинанні фотона з довжиною хвилі 432 нм та 662 нм відповідно переходять у збуджені стани:



NO_3^* в структурі має збуджений атом кисню O(D) [12] і може його передавати окиснюваному молекулярному азоту або нітроген геміоксиду [8].

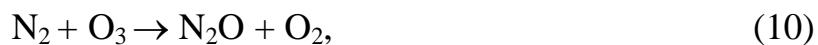


При спільній присутності в газі N_2O та N_2 в першу чергу серед реакцій

(7, 8, 9) спливають реакції окиснення N_2O (8,9), оскільки енергія розриву зв'язку $-N=N-$ (418,0 кДж/моль) нижче, ніж $N\equiv N$ (941,6 кДж/моль) [13].

Якщо врахувати, що перехід від подвійного $N=N$ зв'язку до одинарного вимагає витрати 263,3 кДж, а розрив останнього простого зв'язку $N-N$ вимагає усього лише 154,7 кДж, то стає зрозумілим, чому більшість реакцій молекулярного азоту протікають з розривом усіх трьох зв'язків. Звідси витікає, що реакція (7) може здійснитися тільки тоді, коли пройдуть реакції (8, 9). Таким чином, з теоретичних міркувань виходить, що за наявності в системі окисника NO_3^* нітроген геміоксид N_2O швидко переходитиме у вищі окиснені форми.

Озон є аллотропічною модифікацією кисню, і розривається з енергією розриву $O-O$ зв'язку 100,4 кДж/моль [13]. Ми перевіряли здатність озону окиснювати N_2O та N_2 безпосередньо, оскільки ці реакції термодинамічно дозволені, наприклад:



$(\Delta H_{298}^0 = -60,25 \text{ кДж}; \Delta S_{298}^0 = -5,45 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К}); \Delta G_{298}^0 = -58,63 \text{ кДж/моль})$



$(\Delta H_{298}^0 = -41,75 \text{ кДж}; \Delta S_{298}^0 = +167,67 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К}); \Delta G_{298}^0 = -91,74 \text{ кДж/моль})$



$(\Delta H_{298}^0 = -224,27 \text{ кДж}; \Delta S_{298}^0 = +142,93 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К}); \Delta G_{298}^0 = -266,9 \text{ кДж/моль})$

Реакція (10) озону з молекулярним азотом термодинамічно можлива, проте вона заборонена за симетрією і практично не спливає, про що свідчить наявність озонового шару в атмосфері [11].

Реакції (3) і (4) описані в літературі; бімолекулярна константа швидкості реакції (3) складає $k_3 = 9,6 \cdot 10^6 \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$ [11].

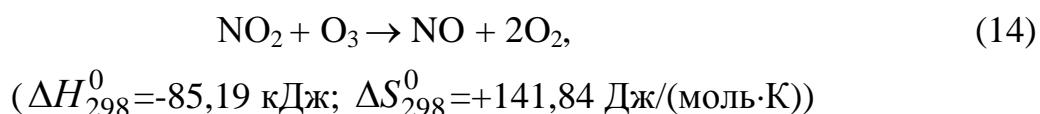
Перерахунок тримолекулярної константи швидкості реакції



отриманою Боденштейном [14] $k_{13\text{трим}} = 7,1 \cdot 10^3 \text{ л}^2/(\text{моль}^2\cdot\text{с})$ при $[O_2] \gg [NO]$, що відповідає реальним умовам, призводить до значення псевдобімолекулярної константи швидкості при $T=298K$ [15] $k_{13} = 5,01 \cdot 10^6 \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$.

Видно, що константи швидкості реакцій (3) та (13) порівнянні, але вони на два порядки більше, ніж константа швидкості реакції (4), яка дорівнює $k_4=4,32\cdot10^4$ л/(моль·с) [16]. На підставі цих даних ми вважаємо, що в результаті озонування нітрозного газу можна отримати газ, що містить NO_2 , NO_3 , O_2 , N_2 , N_2O , в процесі опромінення цієї суміші стають вірогідними перетворення (5-9).

Можливий також перебіг паралельної термодинамічно дозволеної реакції :



яка може чинити деякий вплив на зниження концентрації NO , проте на сумарне збільшення кількості NO за реакціями (5-9) не чинить помітного впливу.

Експериментальна частина. Окиснення N_2O нітроген діоксидом у присутності озону проводили на установці (див.рис.), що включає стадії отримання суміші нітроген оксидів NO та NO_2 , окиснення NO до NO_2 і поглинання NO_2 лужним розчином. Результати оцінювалися усереднюванням трьох паралельних дослідів.

Отримання суміші оксидів NO та NO_2 здійснювали в ємності поз.1 шляхом додавання 10 мл сірчаної кислоти (95%) з мірної ємності поз.2 до насищеноого розчину нітрату натрію (~200 мл) за реакцією:



Окиснення киснем NO до NO_2 і озонування проводили в ємності поз.1 та в першому доокиснювачі поз. 4, заповненому насадкою зі скла [17,18].

Суміш NO , NO_2 та озонованого повітря просмоктувалася водоструминним насосом поз.9 через опромінювану джерелом некогерентного випромінювання поз.6 кварцову трубку поз. 5 і далі лужну пастку поз. 7 та водяний холодильник поз. 8. Процес вели до зникнення бурого забарвлення газів в поз. 1, поз. 4, поз. 5 і поз. 7.

Озоноване повітря окрім озону може містити також деяку кількість NO_2 . Тому, спочатку проводили попередні досліди для визначення вмісту NO_2 в

озонованому повітря шляхом його барботування через лужну пастку поз. 7 впродовж 1 години (дослід 1).

Для того, щоб з'ясувати чи взаємодіє безпосередньо озон з N_2O , проводили наступний дослід, в якому суміш озонаваного повітря та N_2O впродовж 1 години барботували через лужний розчин в пастці поз. 7 (дослід 2). Далі проводили холостий дослід фотохімічного окиснення N_2O в повітрі без озону (дослід 3).

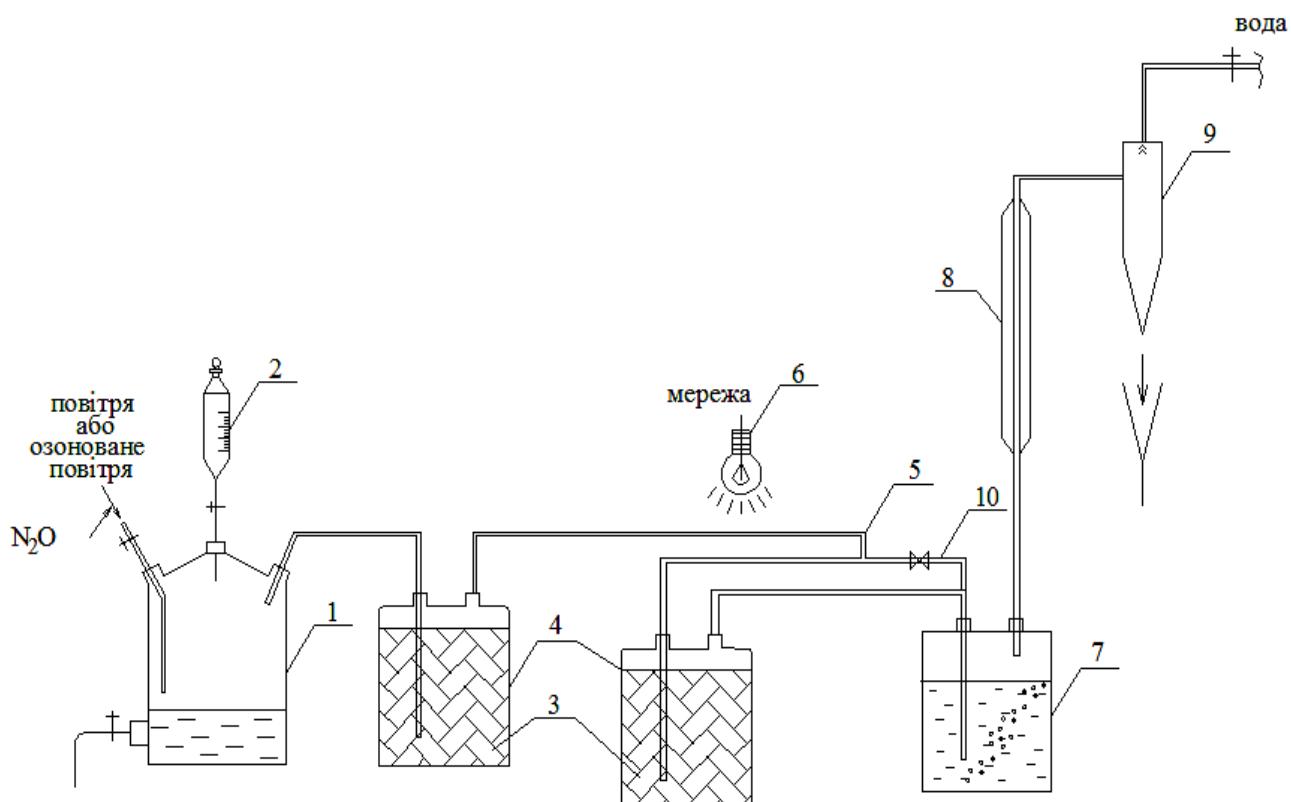


Рис. Установка фотохімічного окиснення нітроген геміоксиду
нітроген діоксидом у присутності озону:

- 1 – ємність утворення нітроген оксиду та нітроген діоксиду;
- 2 – мірна ємність сірчаної кислоти; 3 – насадка зі скла; 4 – доокиснювач;
- 5 – кварцова трубка; 6 – джерело випромінювання; 7 – лужна пастка;
- 8 – холодильник; 9 – водоструминний насос; 10 – байпасний прохід.

Для цього спочатку перед ємністю поз. 1 повітря змішували з N_2O . Після утворення нітроген оксидів в ємності поз. 1 та вмикання освітлення трубки поз. 5 ртутною лампою ПРК-4 (365-546 нм) суміш повітря та N_2O просмоктували водоструминним насосом поз. 9 до зникнення бурого забарвлення газу.

Робочий дослід відрізнявся від холостого тим, що через установку просмоктували озонаване повітря, а кварцову трубку поз. 5 освітлювали одно-

часно ртутною лампою ПРК-4 та неоновою лампою ($\lambda = 434 - 725$ нм). Для порівняння провели також холостий дослід 5, який відрізняється від холостого досліду 3 тим, що освітлення кварцової трубки поз. 5 проводили тільки неоновою лампою.

Результати експерименту та їх обговорення. Результати дослідів фотокімічного окиснення N_2O та N_2 нітроген оксидами в озонованому повітрі наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Результати фотокімічного окиснення N_2O і N_2 нітроген оксидами в озонованому повітрі

№ до- сліду	Продувальний газ	Розчин NaOH в поз. 7				Сту- пінь погли- нання NO_x , %	Джерело випромі- нювання		
		на початку дослі- ду		після досліду					
		кіль- кість, мл	[NaOH], міль/л	кіль- кість, мл	[NaOH], міль/л				
1	Озоноване повітря	-	-	-	-	0	-		
2	Озоноване повітря + N_2O	-	-	-	-	0	-		
3	Повітря + N_2O	237,5	7,16	243,5	6,28	56,0	ПРК-4		
4	Озоноване повітря + N_2O	222,0	5,68	222,0	5,04	39,89	ПРК-4, неонова лампа		
5	Повітря + N_2O	244,1	6,94	247,0	6,50	28,90	неонова лампа		
6	Повітря	247,8	7,40	250,9	6,94	33,25	-		
7	Повітря	239,8	7,16	241,7	6,97	12,45	ПРК-4		

Дослід (7) проводили при відкритому байпасному проході поз. 10.

Змінення концентрації NaOH на початку та після дослідів 1 і 2 не відзначалося, тому в озонованому повітрі домішки кислотного характеру були відсутній N_2O в умовах досліду 2 озоном не окиснювався. З результатів дослідів 3 та 5 видно, що при опроміненні суміші газів NO, NO_2 , N_2O й повітря в кварцовій трубці поз. 5 ртутною лампою ПРК-4 поз.6 ступінь поглинання NO_x в 1,94 рази вище, ніж при опроміненні цієї ж суміші газів неоновою лампою. Отже, в досліді 3 при опроміненні газів ртутною лампою відбувається збудження NO_2 та можливість окиснити N_2O , а в досліді 5 при опроміненні неоновою лампою фотокімічне окиснення N_2O не відбулося.

Дані таблиці свідчать, що в досліді 7 з опроміненням газової суміші ртутною лампою, утворення NO_2 знижується майже втричі порівняно з дослідом 6 без опромінення. Цей результат викликає низку запитань. Ми припускаємо, що в умовах досліду час опромінення для перебігу реакції набагато менший за необхідний. Після збільшення часу перебування газової суміші в системі від місця утворення NO_2 поз. 1 до його поглинання в пастці поз. 7 шляхом зниження швидкості просмоктування повітря насосом поз. 9 в 4 рази, ступінь поглинання нітроген оксидів порівняно з дослідом 7 не змінився.

Можна припустити, що збуджені молекули NO_2^* можуть послідовно витрачатися за реакціями:



Розгляд цих реакцій призводить до наступних висновків:

а) оскільки в початковій газовій суміші (дослід 7) N_2O немає, реакції (16) і (17) не спливають;

б) NO_2^* в умовах досліду не окиснює молекулярного азоту, оскільки реакція (18) викликала б утворення N_2O і наступні реакції (16) та (17) з утворенням потрійної кількості NO й, отже, NO_2 ;

в) реакція (19) найбільш вірогідна. В цьому випадку після реактора поз. 5 повинна виходити газова суміш, що складається з N_2 , O_2 та NO , а тому що низька швидкість тримолекулярної реакції (13) на ділянці від поз. 5 до поз. 7, ступінь поглинання нітроген оксидів майже втричі менший, ніж в досліді без опромінення.

У аналогічному повторному досліді між опромінюваною кварцовою трубкою поз. 5 і лужною пасткою поз. 7 байпасний прохід поз. 10 закрили, тобто газ пішов через доокиснювач NO у NO_2 , в якому спостерігалося утворення газу бурого кольору. Ступінь поглинання NO_2 виявився близьким до

очікуваного і склав 34,56 %, що практично не відрізняється від ступеня поглинання 33,25 %, який був досягнутий в досліді 6 без опромінення.

Цей механізм реакцій призводить до висновку, що в третьому збудженному стані NO_2^* не окиснює молекулярний азот за реакцію (18).

У досліді 4 було витрачено 22 л озонованого повітря, що містило 0,45 об. % O_3 , та N_2O поступало в ємність поз. 1, куди завантажувалося 0,178 моль H_2SO_4 . Утворювані газові суміші просмоктувалися водоструминним насосом поз.9 через кварцову трубку поз.5, освітлювану одночасно ртутною та неоновою лампами.

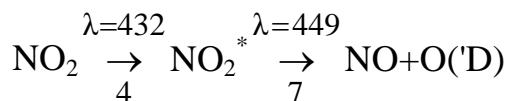
З даних таблиці 1 витікає, що у досліді 4 на нейтралізацію нітроген оксидів витратилося $0,222(5,68 - 5,04) = 0,142$ моль NaOH і практичний ступінь поглинання нітроген оксидів склав $0,142/(2 \cdot 0,178) = 0,3989$ (39,89 %), що більше, ніж в холостому досліді 5 на $39,89 - 28,9 = 10,99$ %, або в 1,38 рази. На 10,99 % прибутку NO_2 витрачено $\text{NaOH} 10,99 \cdot 0,142 / 39,89 = 0,039$ моль.

У порівняльних дослідах озон витрачався повністю, тому витрата NaOH на нейтралізацію NO_2 , що утворився додатково, мала бути пропорційною витраті озону.

Коефіцієнт пропорційності на 1 моль O_3 можна визначити за сумаю стехіометричних коефіцієнтів проміжних реакцій як суму молей ($\text{NO} + \text{NO}_2$), що підлягають нейтралізації розчином NaOH , але за умови, що встановлений механізм є достовірним. Достовірність механізму повинна підтверджитися рівністю концентрацій озону в початковому озонованому повітрі, визначуваною як розрахунком з показників досліду, так і аналізом.

У реакціях (5,6) N_2O може окиснюватися й збудженою молекулою NO_2^* . З приводу необхідного введення в механізм проміжної реакції (7) відмічаємо, що в роботі [19] досліджувався процес когерентного імпульсно-лазерного опромінення молекули NO_2 спочатку з довжиною хвилі 432 нм, а потім газ, що містив збуджений NO_2^* (час життя $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ с [20]) опромінювали світлом з довжиною хвилі 449 нм.

В результаті подібного двоступеневого опромінення відбувалася дисоціація молекули NO_2 з утворенням збудженого атома кисню $\text{O}'(\text{D})$:



У даній роботі для здійснення фотохімічних реакцій застосовувалася га-

зорозрядна ртутна лампа, яка ізотропно поширювала некогерентне випромінювання з інтервалом довжин хвиль 365 – 546 нм і, завдяки миттєвій ($\sim 10^{-16}$ с) [21] взаємодії фотону 432 нм з молекулою, реакція (4) повинна проходити повністю з максимальною селективністю.

Таблиця 2

Визначення кількості молей NO_2 , що нейтралізується лугом при окисненні N_2O нітрозним газом у присутності 1 моль озону

Послідовний механізм реакцій, що пропонується	Кількість моль NO_x , що йде на нейтралізацію NaOH						
$\begin{aligned} & 2\text{NO} + \text{O}_2 \xrightarrow{1} 2\text{NO}_2, \\ & \text{NO}_2 + \text{O}_3 \xrightarrow{2} \text{NO}_3 + \text{O}_2 \\ & \text{NO}_3 + \text{hv} \xrightarrow{3} \text{NO}_3^* \text{ миттєво} \\ & \text{NO}_2 + \text{hv} \xrightarrow{4} \text{NO}_2^* \text{ миттєво} \\ & \text{NO}_3^* + \text{N}_2\text{O} \xrightarrow[6]{5} 2\text{NO} + \text{NO}_2 \\ & \quad \quad \quad \xrightarrow[6]{5} \text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{NO}_2 \\ & \text{NO}_2^* + \text{hv} \xrightarrow{7} \text{NO} + \text{O}(\text{'D}) \text{ миттєво} \\ & \text{O}(\text{'D}) + \text{N}_2\text{O} \xrightarrow[9]{8} 2\text{NO} \\ & \quad \quad \quad \xrightarrow[9]{8} \text{N}_2 + \text{O}_2 \end{aligned}$	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="padding-right: 10px;">2</td> <td rowspan="3" style="vertical-align: middle; font-size: 2em;">}</td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 10px;">3</td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 10px;">1</td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 10px;">2</td> <td rowspan="2" style="vertical-align: middle; font-size: 2em;">}</td> </tr> </table>	2	}	3	1	2	}
2	}						
3							
1							
2	}						

Із-за перемішування газового середовища, повторне ($\sim 10^{-13}$ с) [22] поглинання фотона 449 нм за реакцією (7) за час життя збудженої молекули NO_2^* при цьому опроміненні також повинно проходити, але зі зниженою селективністю.

Тому перебіг реакцій (7 – 9) за схемою механізму окиснення N_2O в озованому повітрі призводить до збільшення на 3 молі NO_2 , що поступають на нейтралізацію розчином NaOH . З цієї схеми видно, що при витраті 1 моль O_3 на нейтралізацію їдким натром повинно поступати 8 моль NO_2 . Тому в досліді 4 можна прийняти, що витрачено озону: $0,039 : 8 = 0,004875$ моль O_3 , а розрахункова концентрація озону буде $[\text{O}_3]_{\text{позр}} = 0,004875 : 22 = 2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Розбіжність з аналізом склала $2,2 \cdot 10^{-4} / 2 \cdot 10^{-4} = 1,11$ раз (11 %).

Незначні розбіжності значень розрахованої та визначеної аналізом концентрації озону в озованому повітрі добре узгоджується із запропонованим механізмом.

Висновок. Проведено експериментальне і теоретичне вивчення хімічного та фотохімічного окиснення нітроген геміоксиду до NO нітроген діоксидом, у тому числі і з додаванням озону. Показано, що озон безпосередньо з N_2O та N_2 не взаємодіє, хоча ці реакції термодинамічно можливі. Встановлено, що за рахунок створення підвищених концентрацій окисників шляхом введення озону в реагуючу суміш перед некогерентним опроміненням, відбувається збільшення ступеня окиснення нітроген діоксидом N_2O до NO. Таким чином, для реалізації цих перетворень потрібні як генератори O_3 , так і генератори $O(D)$. Запропоновано механізм окиснення N_2O до NO.

Список літератури: 1. Кравченко И.В. О механизме термического распада азотной кислоты / И.В.Кравченко, В.И.Дышловой, Е.В.Забирко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 2. – С. 41 – 45. 2. Кравченко И.В. Фотохимические явления при газофазном распаде азотной кислоты / И.В.Кравченко // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 1. – С. 102 – 106. 3. Кравченко И.В. Некatalитическое окисление молекулярного азота и закиси азота промежуточными продуктами распада азотной кислоты / И.В.Кравченко // Реакции окиснения. Наука и технология: I Українська конференція, 6-8 вересня 2010: статті. – Рубіжне: IХТ СНУ ім. В. Даля, 2010. – С. 31 – 34. 4. Атрощенко В.И. Технология связанного азота / [В.И. Атрощенко, А.М. Алексеев, А.П. Засорин и др.]. – К.: Вища школа, 1985. – 327 с. 5. Химическая технология неорганических веществ: в 2-х книгах / [Под ред. Т.Г. Ахметова]. – М.: Высшая школа, 2002. – Книга 1. – 688 с. 6. Siegbahn P.E.M. An investigation of NO_3 as a possible intermediate in the oxidation of nitric oxide / P.E.M. Siegbahn // J. Comput. Chem. – 1985. – № 6. – Р. 182 – 188. 7. Boehm Rondall C. Nitrogen Trioxide Electronic States / Rondall C. Boehm, Lohr L. Lawrence. // J. of Physical Chemistry. – 1989. – Vol. 93. – № 9. – Р. 3430 – 3433. 8. Патент 55946 Україна, МКВ C01B21/00. Способ отримання оксидів азоту / Кравченко И.В., Тюльпінов К.О., Дишловий В.І., Тюльпінов Д.О., Тюпalo M.Ф., Саломахіна С.О. (Україна); заявник та патентовласник Технологічний інститут СНУ ім. В.Даля; Заявл. 19.07.10; Опубл. 27.12.10, Бюл. № 24. 9. Кравченко И.В. Окисление N_2 и N_2O оксидом азота (IV) / И.В.Кравченко // Вісник СНУ ім. В. Даля. – 2011. – № 10(2). – С. 56 – 59. 10. Кравченко И.В. Исследование реакционной способности диоксида азота в окислительных процессах. / [И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, О.И. Захарова та ін.] // Вісник НТУ «ХП». – 2006. – № 11. – С. 75 – 82. 11. Столяренко Г.С. Озонные методы снижения токсичности газов / Г.С.Столяренко // Журнал физической химии. – 1992. – Т. 66. – № 4. – С. 889 – 893. 12. Eisfeld Wolfgang Ab initio investigation of the vertical and adiabatic excitation spectrum of NO_3 / Wolfgang Eisfeld, Keiji Morokuma // J. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 114, № 21. – Р. 9430 – 9440. 13. Кондратьев В.Н. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону / [В.Н. Кондратьев, Л.В. Гурвич, Г.В. Каракевич та ін.] – М.: Наука, 1974. – 351 с. 14. Панченков Г.М. Химическая кинетика и катализ / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. – М.: МГУ, 1961. – 552 с. 15. Денисов В.Т. Кинетика гомогенных химических реакций / В.Т. Денисов. – М.: Высшая школа, 1998. – 391 с. 16. Бенсон С. Основы химической кинетики / С. Бенсон. – М.: Мир, 1964. – 604 с. 17. Патент 7759 Україна, МКВ C01B21/00. Способ виробництва азотної кислоти / Ворожбіян М.І., Лобойко О.Я., Кобзев О.В., Волохов І.В., Голубєв В.В., Кобзар А.М., Федоров А.А., Старченко В.В., Кравченко В.В. (Україна); заявник та патентовласник ЗАТ «Сєвєродонецьке об'єднання Азот»; Заявл. 15.07.05; Опубл. 15.07.05, Бюл. № 7. 18. Мороз Н.А. Основные направления улучшения показателей работы агрегатов производства азотной кислоты под давлением 7,3 атм / [Н.А. Мороз,

*М.І.Ворожбіян, О.В.Кобзев та ін.] // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технологічного університету, 2008. – № 9. – С. 20 – 22. **19.** Crowley John N. OH Formation in the Photoexcitation of NO₂ beyond the Dissociation Threshold in the Presence of Water Vapor / John N. Crowley, Shaun A. Carl // J. Phys. Chem. – 1997. – № A101. – Р. 4178 – 4184. **20.** Кравченко І.В. Оценка времени жизни возбужденных частиц / [І.В. Кравченко, В.И. Дышловой, Н.А. Бережная и др.] // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2010. – № 6 (148), Ч. 2. – С.51 – 56. **21.** Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Изд. центр «Академия», 2003. – 256 с. **22.** Высоковольтные электротехнологии. учебное пособие по курсу «Электротехнологии» / [под ред. И.П. Верещагина]. – М.: Изд. МЭИ, 1999. – 204 с.*

Надійшла до редколегії 21.10.11

УДК 546.831:547.631.

О.О. ХЛОПИЦЬКИЙ, канд. техн. наук, асистент,
В.Г. ВЕРЕЩАК, канд. техн. наук, доц.,
Н.П. МАКАРЧЕНКО, канд. техн. наук, доц.,
ДВНЗ “УДХТУ”, Дніпропетровськ

СИНТЕЗ СТАБІЛІЗОВАНОГО ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ В ГІДРОТЕРМАЛЬНИХ УМОВАХ

Вивчено вплив домішок іттрію (ІІІ) та адіпінової кислоти на фазовий склад та ступінь вилучення діоксиду цирконію в процесі гідротермальної обробки водного розчину оксихлориду цирконію.

Изучено влияние примесей иттрия (ІІІ) и адипиновой кислоты на фазовый состав и степень извлечения диоксида циркония в процессе гидротермальной обработки водного раствора оксихлорида циркония.

Influence of impurity yttrium (ІІІ) and adipinic acids on phase structure and extraction degree zirconium oxide in the course of hydrothermal processing of a water solution zirconium oxychloride is studied.

Вступ. Продукти на основі стабілізованого діоксиду цирконію тетрагональної структури мають широке використання у виробництві кераміки, вогнетривів, каталізаторів і адсорбентів, твелів для атомних електростанцій та, як основна складова при виробництві паливних комірок. У зв'язку з цим, потреба в стабілізованому діоксиді цирконію збільшується. Перспективним методом отримання стабілізованого діоксиду цирконію є гідротермальний син-

тез. Цей метод дає можливість, активно впливати на утворення сполук цирконію з заданим фазовим і хімічнім складом [1]. Серед багатьох видів гідротермального синтезу стабілізованого діоксиду цирконію найбільшої уваги заслуговує синтез з водних розчинів неорганічних солей цирконію.

Метою роботи є дослідження впливу домішок ітрію(ІІІ) та адіпінової кислоти на ступінь вилучення діоксиду цирконію та концентрацію тетрагональної фази діоксиду цирконію в процесі гідротермальної обробки водного розчину оксихлориду цирконію.

Методика експерименту. У якості вихідних реагентів використовували: оксихлорид цирконію $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, дистильовану воду, оксид ітрію та органічну кислоту. Процес проводили в автоклаві, при температурі $300^{\circ}C$, впродовж двох годин. Концентрацію діоксиду цирконію в розчині оксихлориду цирконію визначали комплексонометричним методом [2]. Продукти гідротермальної обробки розчинів оксихлориду цирконію сушили при температурі $150^{\circ}C$ та піддавали термічній обробці при $600^{\circ}C$.

Фазовий аналіз продуктів гідротермального синтезу визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0, використовуючи монохроматизоване мідне випромінювання з нікелевим фільтром.

Концентрацію моноклінної і тетрагональної фаз визначали з відносних інтенсивностей двох найбільш інтенсивних піків моноклінної фази ($2\theta_1 = 28.30^{\circ}$ – площа (111), $2\theta_2 = 31.55^{\circ}$ – площа $(1\bar{1}\bar{1})$; випромінювання $CuK\alpha$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) і одного – тетрагональної фази ($2\theta = 30.55^{\circ}$ – площа (111)) по формулі:

$$x_t, \text{ мас. \%} = - \frac{I_t(111)}{I_m(111) + I_t(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1})} \times 100, \quad (1)$$

де I_m і I_t – інтенсивність дифракційних максимумів від відповідних площин моноклінної і тетрагональної фази [4].

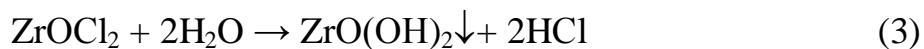
Ступінь вилучення цирконію ($\alpha, \%$) з розчину в осад розраховували за формулою:

$$\alpha = \frac{C_{Zr}}{C_{meop}} \cdot 100, \quad (2)$$

де α – ступінь вилучення цирконію з розчину, %; C_{Zr} – концентрація цирконію в розчині у певний час, г/л; C_{meop} – теоретична концентрація цирконію в розчині, г/л.

Результати та їх обговорення. Гідротермальний синтез діоксиду цирконію з водних розчинів оксихлориду цирконію протікає у дві стадії. Першою стадією термогідролізу оксихлориду цирконію є утворення оксогідратованих сполук цирконію.

Цей процес можна представити узагальненим рівнянням (1):



Другою стадією є обезводнення цих сполук з утворенням аморфного або кристалічного діоксиду цирконію (2):



Було встановлено, що при гідротермальній обробці розчинів оксихлориду цирконію без домішок стабілізуючого елементу ітрію(ІІІ) продукти гідролізу представляють собою дрібнокристалічні порошки діоксиду цирконію моноклінної кристалічної структури (рис.1).

При введенні в розчин оксихлориду цирконію катіонів ітрію (ІІІ) продукти гідротермальної обробки розчинів складаються в основному з діоксиду цирконію тетрагональної модифікації з незначними домішками моноклінного діоксиду цирконію (рис. 2а).

При прожарюванні отриманих порошків їх фазовий склад практично не змінюється (рис. 2б), однак спостерігається зростання первинних кристалітів та їх упорядкування.

В роботі [2] було показано, що деякі органічні кислоти помітно впливають на процес формування кристалічної структури діоксиду цирконію при отриманні його з розчинів.

В даній роботі було вивчено вплив адипінової кислоти на фазовий та дисперсний склад продуктів гідротермального синтезу стабілізованого діоксиду цирконію.

Аналіз результатів рентгенофазового аналізу продуктів гідротермального синтезу (рис. 3) показав, що отримані порошки представляють собою напіваморфну (слабокристалізовану) структуру діоксиду цирконію.

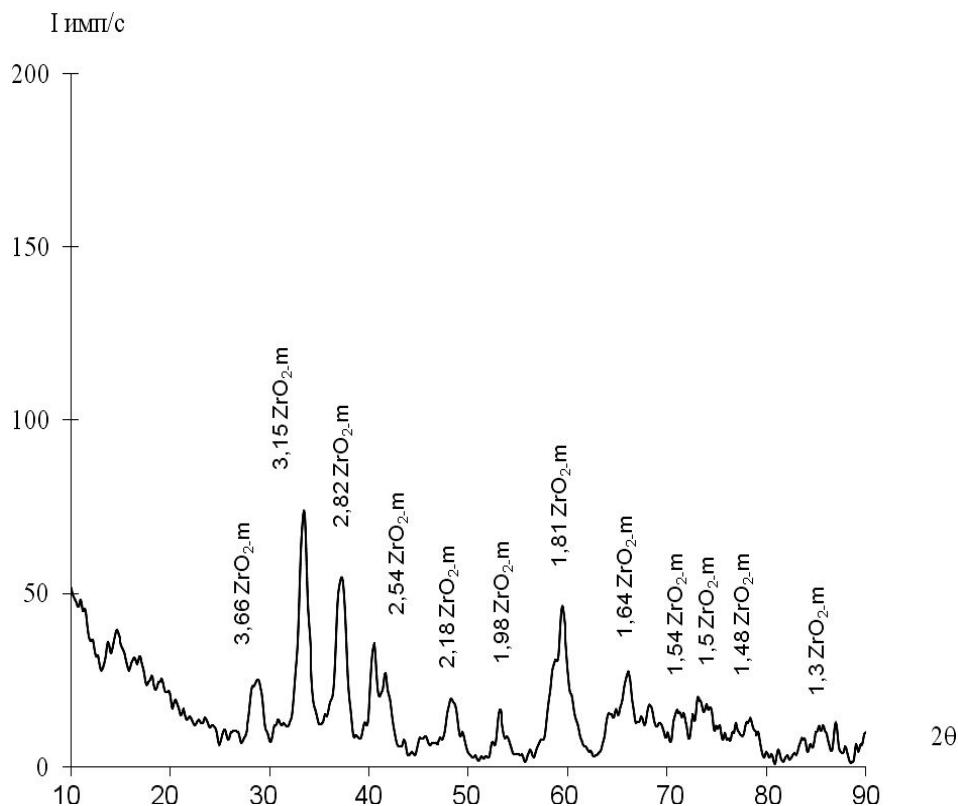


Рис. 1. Рентгенівська дифрактограма продуктів гідротермальної обробки водного розчину оксихлориду цирконію після прожарювання при температурі 600 °C

При прожарюванні отриманих порошків при 600 °C структура діоксиду цирконію представляє собою тетрагональну модифікацію з розміром первинних часток в інтервалі 17 – 39 нм.

З наведених у таблиці даних видно, що концентрація тетрагональної фази знаходиться в межах від 0 до 97,5 %; ступінь вилучення цирконію з розчину оксихлориду – від 95,5 до 99,8 %. Введення в систему адипінової кислоти призводить до збільшення концентрації тетрагональної фази (97,5 %) та ступеня вилучення діоксиду цирконію з розчину оксихлориду (99,8 %).

Таблиця

Фазовий склад і ступінь вилучення діоксиду цирконію при гідротермальній обробці розчинів оксихлориду цирконію

Вид зразка	Концентрація фази, %		Ступінь вилучення цирконію (α , %)
	m-ZrO ₂	t-ZrO ₂	
ZrOCl ₂	100	–	95,5
ZrOCl ₂ + Y ₂ O ₃	5	95	96,3
ZrOCl ₂ + Y ₂ O ₃ + адипінова кислота	2,5	97,5	99,8

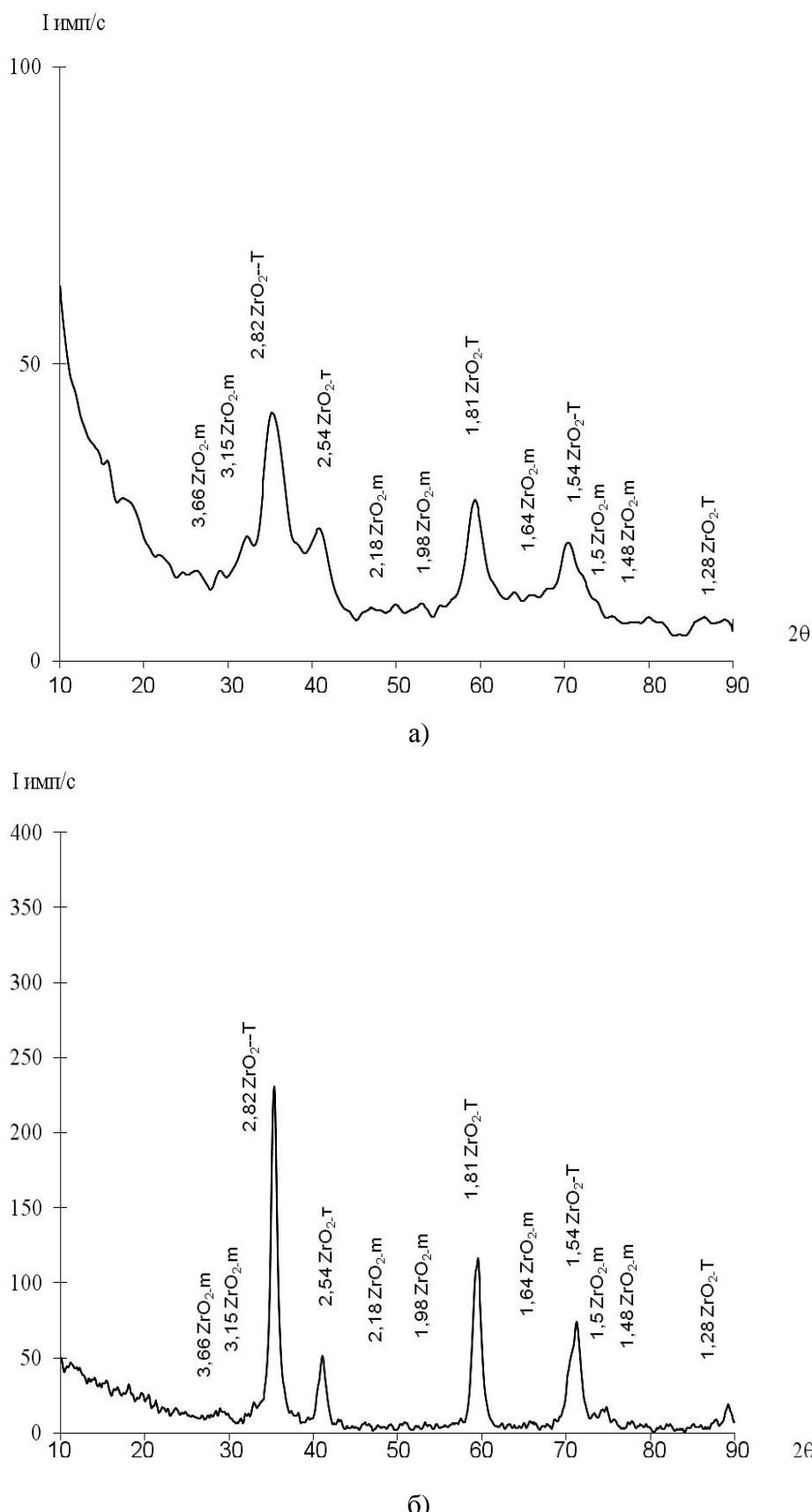


Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма продуктів гідротермальної обробки водного розчину окисхлориду цирконію з добавками ітрію (ІІІ):
а – висушенні при 150 °C, б – прожарені при 600 °C.

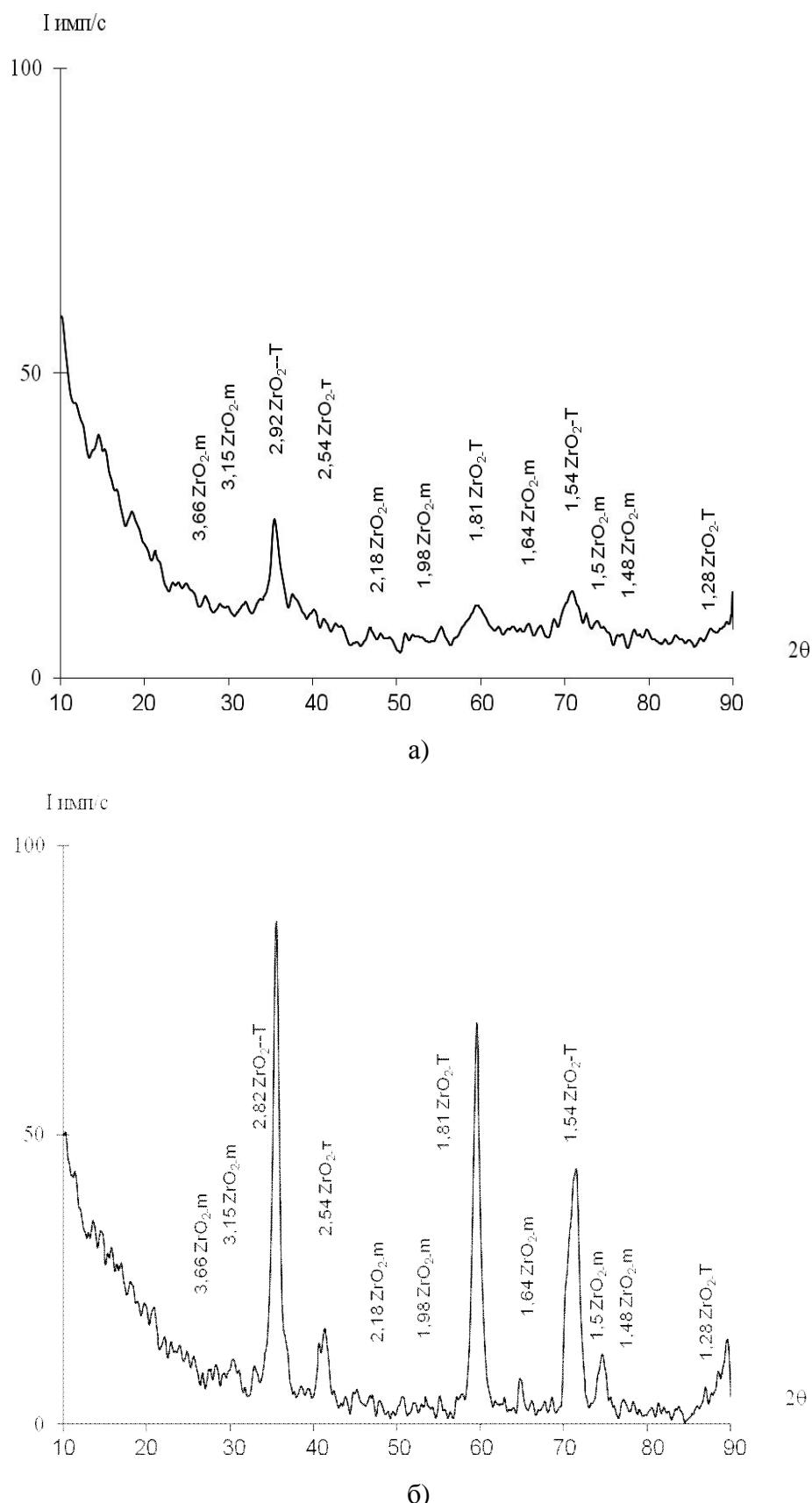


Рис. 3. Рентгенівська дифрактограма продуктів гідротермальної обробки водного розчину окисхлориду цирконію з добавками адипінової кислоти:
а – вихідний; б – після прожарювання при температурі 600 °C.

Висновки.

Встановлено, що при гідротермальній обробці водних розчинів оксихлориду цирконію максимальна концентрація тетрагональної фази діоксиду цирконію та ступінь вилучення діоксиду цирконію, спостерігається для зразка з вмістом домішок ітрію (ІІІ) та адипінової кислоти, при температурі гідротермального синтезу 300 °С, впродовж двох годин і температурі прожарювання продуктів синтезу при 600 °С протягом години.

Список літератури: 1. Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс; [пер. с англ.]. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с. 2. Хлопицький О.О. Одержання цирконійвмісних сполук з циркону Малишевського родовища: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / О.О. Хлопицький. – Дніпропетровськ, 2010. – 135 с. 3. Коленько Ю.В. Синтез гідротермальним методом нанокристаллических порошков розличных кристаллических модифікаций ZrO₂ и TiO₂ / Ю.В. Коленько, А.А. Бурухин, Б.Р. Чурагулов // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 11. – С. 1755 – 1762. 4. Литвин Б.Н. Гідротермальний синтез неорганических соединений / Б.Н. Литвин, Б.Н. Пополитов. – М.: Наука, 1984. – 252 с.

Надійшла до редколегії 18.10.11

УДК 666.61; 666.3.015.4; 666.364

O.YU. ФЕДОРЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ«ХПИ»

СПЕКАНИЕ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТОНКОКАМЕННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ ПЛАВНЕЙ ГРУЗЛИВЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В статті надані результати вивчення різних типів кварц-польовошпатової сировини Грузливецького родовища. На основі аналізу отриманих даних про морфологічні особливості, склад та технологічні властивості порід зроблені висновки щодо можливості їх комплексного використання в тонкокерамічному виробництві при виготовленні керамічних матеріалів з максимальним ступенем спікання. Створено принципи реалізації енергоефективних технологій господарчо-побутового, санітарно-технічного та хімічно стійкого фарфору.

В статье представлены результаты исследования разных типов кварц-полевошпатового сырья Грузливецкого месторождения. На основе анализа полученных данных о морфологических особенностях, составе и технологических свойствах этих пород сделаны выводы о возможности их комплексного использования в тонкокерамическом производстве при изготовлении керамических

материалов с максимальной степенью спекания. Созданы принципы реализации энергоэффективных технологий хозяйственно-бытового, санитарно-технического и химически стойкого фарфора.

In the article the research results of different quartz-feldspar raw materials of the Gruzlivets deposit are presented. The conclusions about these breeds complex use possibility at thinly ceramic production including ceramic materials making with the maximal sintering degree, based on got data analysis about their morphological features, composition and technological properties are done. The realization principles of domestic, sanitary and chemically steady porcelain energy-effective technologies are created.

Состояние проблемы. На сегодня в Украине существует дефицит полевошпатового сырья, которое традиционно используется в качестве флюсующего компонента масс при производстве плотноспеченных керамических материалов. В настоящее время кварц-полевошпатовые материалы импортируются, в основном, из России, Турции и Индии. Поскольку цены на полевошпатовую продукцию при незначительных колебаниях по годам имеют тенденцию к увеличению и зависят от качества продукции, основными направлениями развития сырьевой отечественной базы являются поиск и освоение новых отечественных месторождений кварц-полевошпатового сырья, а также разработка и внедрение эффективных методов его обогащения.

Геологическими службами в пределах Украинского кристаллического щита установлено существование крупных полей с дифференцированными пегматитами, метасоматитами и лейкоократовыми щелочными гранитами [1]. Перспективным геолого-промышленным объектом, который может стать существенным источником полевошпатового сырья, являются щелочные каолины, песчаная составляющая которых представлена преимущественно микроклином [2].

В то же время особенностью отечественного кварц-полевошпатового сырья (КПШС) является загрязненность пород железосодержащими соединениями. В последнее время на отечественных предприятиях по добыче КПШС все активнее внедряются современные технологии обогащения с целью удаления из фельдшпатоидных пород темноцветных минералов.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что основным препятствием для широкомасштабного использования отечественных запасов флюсующего сырья является неизученность их технологических свойств и условий использования. Поэтому изучение химико-минерального состава, морфологических особенностей и технологических свойств кварц-польовошпатовых пород отечественных месторождений является важной задачей, решение которой определяет перспективы развития сырьевой базы КПШМ в Украине.

Целью работы являлось изучение состава и свойств кварцполевошпатовых материалов Грузливецкого месторождения с целью установления перспективных областей их применения в производстве керамических материалов разного функционального назначения, а также выбор сырьевых композиций для получения плотноспеченных материалов при температуре до 1200 °С.

Поставленная задача достигается путем прогнозирования флюсующей способности природных плавней разного вида и выбора составов керамических масс на основе исследования систем фазообразующих оксидов композиций с учетом фазового состава и условий термообработки различных тоннокерамических материалов, отличающихся максимальной степенью спекания.

Характеристика месторождения. Грузливецкое месторождение кварцполевошпатового сырья расположено в Красноармейском районе Житомирской области в 0,5 км к югу от с. Грузливець. Географические координаты месторождения: 50°23'16"СШ и 28°05'30" ВД. Грузливецкое месторождение пегматитов было детально разведано в 1999 г. Вмещающими породами пегматитов являются, гнейсы тетеровской серии, которые имеют следы инъекционных пегматитов, аplitовых прожилок и перекрыты песчаноглинистыми породами мощностью 1 ÷ 2 м. На площади 2,5 га установлены три жилы недифференцированных плагиоклаз-микроклиновых пегматитов пегматоидальной, графической и гранитной структур, мощностью 1,5 ÷ 6,0 м и протяженностью 80 ÷ 380 м. В западной части месторождения распространены среднезернистые и реже крупнозернистые разновидности розовых и светло-серых пегматитов, в восточной части – преобладает серый аPLITОПОДБНЫЙ пегматит. Утвержденные промышленные запасы пегматита по категориям В + С₁ составляют 99,8 тыс. т; суммарные перспективные ресурсы по категориями Р₁ и Р₂ – 1305 тыс. т; прогнозные ресурсы категории Р₃ на площади 20 км² вблизи с. Грузливец – 3 ÷ 5 млн. т [3]. В настоящее время данное месторождение пегматитов разрабатывается Довбышевским фарфоровым заводом. Выход товарной продукции составляет 85,5 %.

Микроскопический анализ показал, что пегматиты, сложенные полевым шпатом и кварцем, весьма однородны, имеют светлобежевый цвет. Полевые шпаты представлены главным образом калиевыми разновидностями: микроклином, микроклинпертитом и ортоклазом. Плагиоклаз присутствует в незначительном количестве. Второстепенные минералы (биотит, мусковит,

гранат и др.) встречаются редко и только на контактах с гнейсами. Минеральный состав пегматитов: микроклин – 33 ÷ 37 %, альбит – 35 ÷ 41 %, свободный кварц – 19 ÷ 22 %, биотит до 1 %, мусковит – менее 1 %. В геологическом строении Грузливецкого месторождения принимают участие еще 10 рудопроявлений пегматита, которые классифицированы как метаморфизированные (выветрелые). По сравнению с интрузивной породой такой пегматит отличается более светлой окраской и присутствием мелких частиц каолинизированной породы (продукта разрушения пегматита).

Кроме основных пегматитовых жил при геологоразведке также установлены кристаллические породы, представленные гранитами, мигматитами, гнейсами, а также щелочных каолинов четвертичные отложения в виде песков и суглинков [3].

Граниты грузливецкие – преимущественно среднезернистые массивные породы розовато-серого цвета с мелкими серыми включениями. Структура гипидиоморфнозернистая, иногда с элементами гранофировых сростков микроклина с кварцем, на отдельных участках преобладают пегматоидная и аplitо-пегматоидная микроструктуры. Породообразующими минералами являются плагиоклаз – 42 ÷ 50 %, микроклин – 20 ÷ 25 %, кварц – 21 ÷ 29 %, биотит – 2 ÷ 3 %, мусковит – 1 %.

Грузливецкие мигматиты – породы мелко- и среднезернистой текстуры, имеют полнокристаллическую структуру, характеризуются темно-серым цветом и стеклянным блеском.

Основными породообразующими минералами являются микроклин – 30 ÷ 70 %, кварц – 20 ÷ 35 %, плагиоклаз – 20 ÷ 40 %, мусковит – 5 ÷ 10 %, биотит – 1 ÷ 3 %. Метаморфизованный мигматит отличается более рыхлой текстурой и светло-серой окраской благодаря наличию на поверхности и в промежутках между кристаллами мелкокристаллического продукта метаморфизации.

Грузливецкий щелочный каолин является продуктом разрушения материнских пород (пегматитов и гранитов), имеет рыхлую текстуру, значительно меньшую твердость и окрашен в белый цвет.

Состав каолина-сырца (масс. %): ортоклаз – 35 ÷ 41; альбит – 2,5 ÷ 5, каолинит – 30 ÷ 35, кварц – 17 ÷ 22, биотит – 1 ÷ 3.

В табл. 1 приведен средний по комплексу химический состав разных видов кварц-полевошпатовых пород Грузливецкого месторождения.

Таблица 1

Химический состав кварц-полевошпатового сырья Грузливецкого месторождения

Материалы	Содержание компонентов, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	в.п.п.
Пегматит	71,96	16,88	0,40	–	0,36	–	4,17	5,58	0,64
Гранит	73,60	16,00	0,49	–	0,45	–	3,75	4,40	0,81
Мигматит	66,40	17,20	4,82	–	1,61	1,23	3,55	2,75	1,36
Метаморфизированный пегматит	72,81	16,40	0,20	–	1,07	–	2,8	5,60	0,65
Метаморфизированный мигматит	64,70	21,20	1,50	–	1,52	1,13	3,35	2,10	3,48
Щелочной каолин	64,20	21,70	0,98	–	0,09	–	0,3	7,1	5,00

Анализ табл. свидетельствует о том, что содержание основных породообразующих оксидов (Na₂O, K₂O, Al₂O₃, SiO₂) изменяется в достаточно широких пределах. Так, содержание щелочных оксидов для пегматита достигает 9,75 масс. %, тогда как для метаморфизированного мигматита составляет лишь 5,45 масс. %.

Суммарное содержание Fe₂O₃ в составе фемических минералов изменяется от 0,20 масс. % для метаморфизированного пегматита до 4,87 масс. % для мигматита. Породы, затронутые процессами метаморфизации (метаморфизированные мигматит и пегматит) содержат CaO в количестве до 1,63 масс. %, что свидетельствует о присутствии в этих материалах кальциевого полевого шпата (анортита) возможно в составе пертитов плагиоклаза.

Данные табл. 2 позволяют провести сравнительный анализ классификационных признаков исследуемого кварц-полевошпатового сырья в соответствии с требованиями стандартов на полевошпатовые материалы для тонкокерамических производств.

Анализируя химический состав пород, следует отметить, что ни один из материалов не удовлетворяет требованиям действующих стандартов к качеству кварц-полевошпатового сырья для производства фарфора (ГОСТ 7030-75) [4].

Анализ представленных данных свидетельствует о том, что поставленным условиям отвечает лишь метаморфизированный пегматит.

В то же время в случае использования заглущенных глазурей в производстве бытового фарфора в составе фарфоровых масс могут быть использованы пегматиты и граниты, содержащие 0,4 ÷ 0,5 масс. % Fe₂O₃.

Таблица 2

Классификационные признаки кварц-полевошпатового сырья

Материалы	$K_2O + Na_2O$, масс. %	K_2O/Na_2O	$CaO + MgO$, масс. %	Fe_2O_3 , масс. %	Свободный кварц, %
ГОСТ 7030-75	≥ 8	≥ 2	≤ 2	$\leq 0,20$	≤ 30
Пегматит	9,7	1,34	0,36	0,40	21,71
Гранит	8,20	1,17	0,45	0,49	29,17
Мигматит	7,37	0,77	2,87	4,87	25,67
Метаморфизиро- ванный пегматит	8,44	2,00	1,08	0,20	28,5
Метаморфизиро- ванный мигматит	5,5	0,63	2,68	1,62	21,57
Щелочной каолин	7,35	8,96	0,09	0,99	19,49

В свою очередь щелочной каолин и продукты метаморфизации мигматита могут найти применение при изготовлении тонкокаменной керамики разного функционального назначения. Так, в производстве строительной керамики (санитарно-технических изделий, отделочных и облицовочных плит, изделий химаппаратуры) допустимо использование альтернативного кварц-полевошпатового сырья с калиевым модулем $K_m \geq 0,9$, содержащего до 1,5 % Fe_2O_3 . Это обусловлено тем, что цвет указанных изделий не регламентируется, а основной характеристикой, определяющей их качество, является максимальная степень спекания материала.

Экспериментальная часть. Как известно, спекание фарфоровых и каменно-керамических изделий реализуется в присутствии жидкой фазы, образующейся при термообработке. Интенсивность жидкофазового спекания во многом определяется количеством и свойствами расплава, основным источником образования которого являются плавни. При этом для получения изделий с максимальной степенью спекания качественные и количественные характеристики расплава должны соответствовать температурному режиму обжига изделий, что позволяет избежать высокотемпературной деформации при обжиге.

Исследование флюсующей способности кварц-полевошпатовых материалов, как важнейшей технологической характеристики плавней, проводилось с привлечением разработанная нами метода, заключающегося в определении качественных и количественных характеристик плавкости моделей ис-

следуемого кварц-полевошпатового сырья на основе графо-аналитических расчетов в системах породообразующих оксидов [5].

Метод позволяет оценить температуру начала плавления и полного плавления материалов, количество расплава, образующегося при заданной температуре, динамику накопления, а также свойства расплава – вязкость, поверхностное натяжение и активность (способность растворять частицы кварца и остатки каолинитовых зерен), определяющие интенсивность спекания керамики. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1 и в табл. 3 (нумерация пород приведена в таблице).

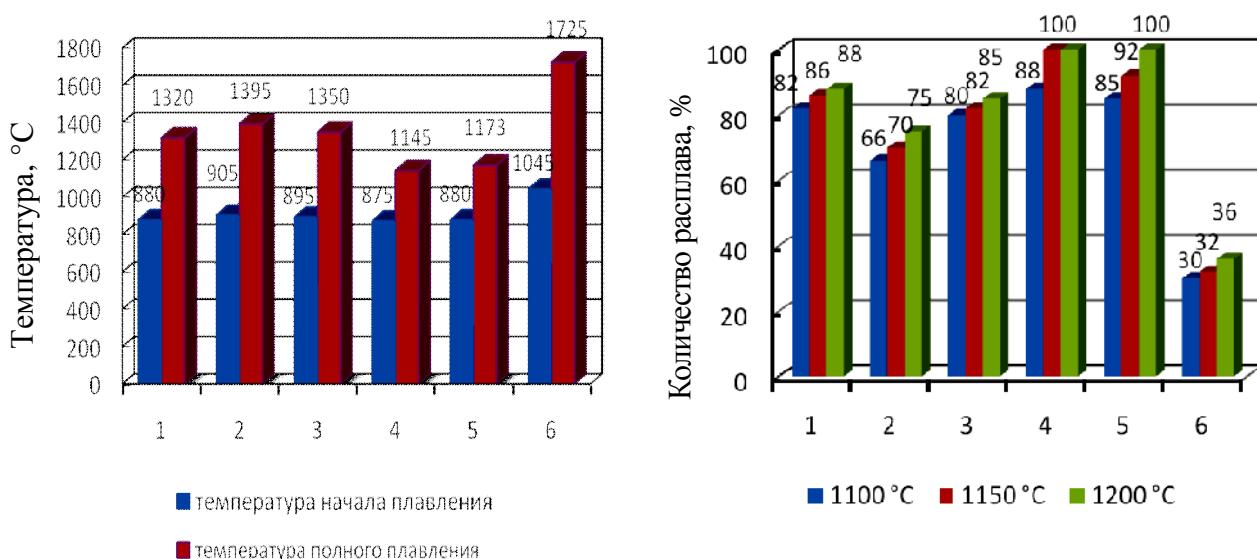


Рис. 1. Характеристики плавкости кварц-полевошпатовых пород

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

- наиболее легкоплавким является метаморфизованный мигматит, образующий в интервале температур $1100 \div 1200$ °С максимальное количество (88 \div 97 %) маловязкого расплава;
- при нагревании в заданном температурном интервале пегматита, гранита и метаморфизованного пегматита, характеризующихся минимальным содержанием оксидов кальция, магния и железа, происходит постепенное плавное накопление расплава, тогда как при термообработке 1150 °С мигматита и продукта его метаморфизации наблюдается скачкообразное увеличение количества расплава;
- наиболее вязкий расплав образуется при нагревании щелочного каолина, что обусловлено повышенным содержанием оксида алюминия (более 20 масс. %) и высоким значением калиевого модуля ($K_m \approx 9$). Пегматитовый и гранитный расплавы при температуре $1150 \div 1200$ °С характеризуются опти-

мальными с точки зрения спекания показателями вязкости ($\eta = 10^{3,5} \div 10^{4,0}$ Па·с). В тех же условиях расплав мигматита и продукта его метаморфизации имеет пониженную вязкость ($lg \eta < 3$ Па·с), что может вызвать высокотемпературную деформацию каменно-керамических изделий в условиях продолжительного обжига, однако не исключает применения этих материалов в качестве флюсующего компонента масс, предназначенных для скоростного обжига;

- расплавы, образующиеся при нагревании щелочного каолина, гранита, пегматита и продукта его метаморфизации в заданном интервале температур, характеризуются поверхностным натяжением в пределах $0,275 \div 0,286$ Н/м, что свидетельствует об их способности равномерно распределяться между частицами твердой фазы. Это указывает на хорошее смачивание твердых частиц расплавом, что будет способствовать их постепенному растворению и интенсификации жидкофазового спекания в целом. Максимальными показателями поверхностного натяжения и активности характеризуются расплавы мигматита и продукта его метаморфизации, что дает основания прогнозировать повышенную усадку материалов, получаемых с их использованием.

Таблица 3
Свойства расплавов, образующихся при термообработке пород

Свойства расплавов	Кварц-полевошпатовые материалы*					
	1	2	3	4	5	6
Вязкость, Па·с						
$lg \eta$ при температуре, °C:						
1100	3,96	4,11	4,18	3,00	3,55	4,93
1150	3,83	3,88	3,88	2,94	3,21	4,72
1200	3,61	3,66	3,66	2,86	3,13	4,51
Поверхностное натяжение, Н/м						
σ при температуре, °C:						
1100	0,275	0,279	0,281	0,322	0,296	0,286
1150	0,280	0,281	0,282	0,328	0,302	0,288
1200	0,282	0,283	0,283	0,335	0,310	0,294
Активность, отн. ед.						
A при температуре, °C:						
1100	0,122	0,095	0,105	0,457	0,450	0,138
1150	0,113	0,095	0,095	0,433	0,431	0,136
1200	0,113	0,095	0,094	0,369	0,366	0,136

* 1 – пегматит, 2 – гранит, 3 – метаморфизированный пегматит, 4 – мигматит, 5 – метаморфизированный мигматит, 6 – щелочной каолин

Сравнительный анализ полученных данных позволил оценить флюсующую способность исследуемых материалов и спрогнозировать их поведение при термообработке в исследуемом температурном интервале. Эти сведения были использованы при выборе композиций для получения при максимальной температуре обжига $1150 \div 1200$ °C плотноспеченной керамики разного функционального назначения: хозяйственно-бытового и санитарно-технического фарфора, а также каменно-керамических материалов с высокой химической устойчивостью.

При разработке сырьевых композиций были учтены особенности свойств этих изделий, как эксплуатационных, так и эстетико-потребительских. Как известно, высокая химическая стойкость каменно-керамических материалов обусловлена повышенным содержанием хорошо развитой муллитовой фазы. В санитарно-техническом фарфоре преобладают кварцевая и муллитовая составляющие, которые определяют прочностные характеристики изделий. В свою очередь фазовый состав хозяйственного фарфора отличается повышенным содержанием стеклофазы, обеспечивающей просвечиваемость фарфорового черепка в тонком слое, что является одним из показателей качества изделий [7].

Проектирование составов масс осуществлялось на основе анализа данных, полученных при изучении строения четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в области существования полевых шпатов, а также расчетах эвтектических и геометро-топологических характеристик элементарного тетраэдра $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ данной системы [6]. На этапе предварительных исследований был выбран ряд композиций, составы которых располагаются в сечениях тетраэдра $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ с содержанием SiO_2 . После термообработки модельных смесей при температуре 1150 °C с использованием метода внутреннего стандарта определялся количественный фазовый состав продуктов их обжига.

Полученные данные иллюстрируют влияние состава композиций на фазовый состав синтезированных материалов (рис. 2).

Как видно из рис., определяющим фактором для формирования муллита в низкотемпературных композициях является содержание оксида алюминия; с увеличением доли щелочных оксидов в составе смеси растворимость кварца существенно увеличивается, что объясняется ростом активности расплава, образующегося при термообработке, за счет повышения его щелочности.

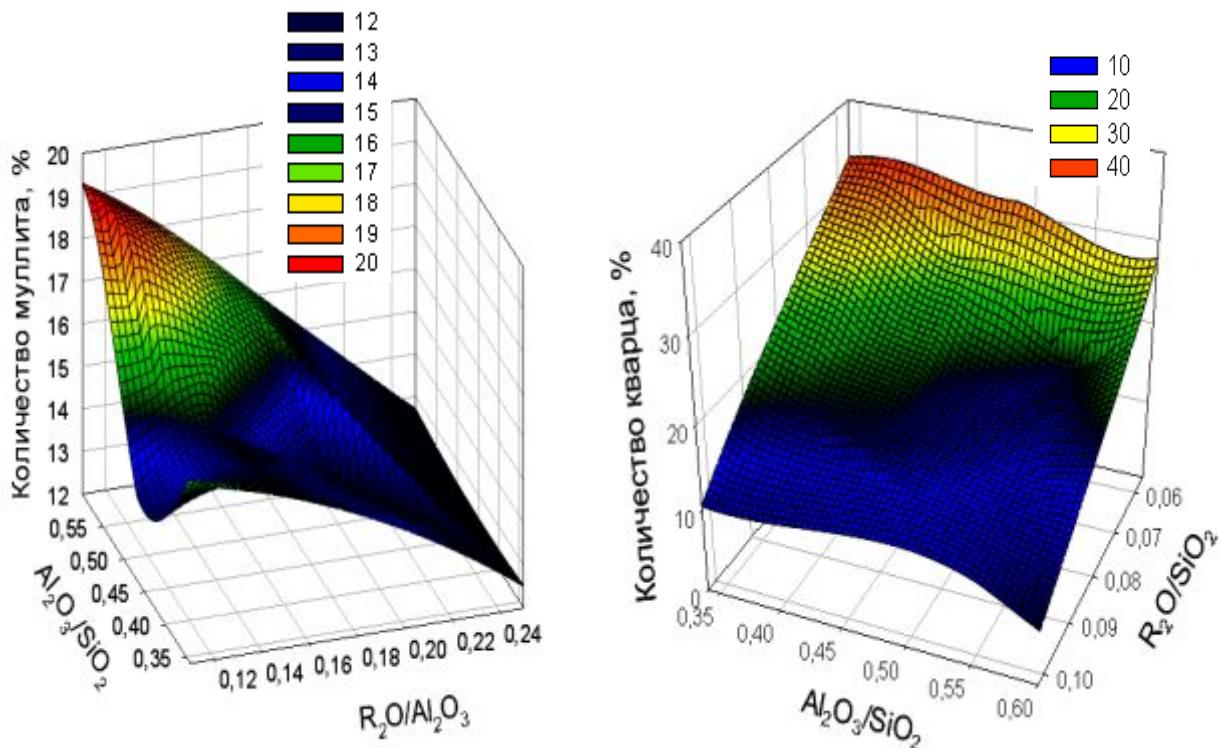


Рис. 2. Количество муллита и кварца в продуктах обжига модельных смесей

Полученные результаты легли в основу создания масс для получения хозяйственно-бытового (ХБФ), санитарно-технического (СТФ) и химически стойкого (ХСФ) фарфора в составе которых использованы комплексные плавни, представляющие собой смеси разных кварц-полевошпатовых материалов Грузливецкого месторождения: пегматита (П), гранита (Г), мигматита (М), щелочного каолина (К), а также продуктов метаморфизации пегматита (МП) и мигматита (ММ). Соотношения компонентов в флюсующей составляющей масс изменялись в таких пределах:

- для окрашенных масс МП : М : ММ = 1,0 : 3,0 : 1,0 ÷ 3,0 : 1,0 : 2,0;
- для беложгущихся масс Г : П : К = 1,0 : 4,0 : 2,0 ÷ 5,0 : 1,0 : 3,0.

В качестве глинистых материалов использовали беложгущуюся каолинито-гидрослюдистую глину, а также основной и щелочной каолины. С целью более раннего образования расплава и регулирования его реологических характеристик в массы вводили двойную соль кальция и магния угольной кислоты (5 %). Для интенсификации муллitoобразования в условиях пониженной температуры обжига в массы использовали добавку 0,4 масс. % CuO (сверх 100 %). Такой выбор был обусловлен высокой поляризационной способностью иона Cu^{2+} , что создает условия для такого перераспределения ионов в расплаве, которое приводит к образованию сиботаксических групп бу-

дущей кристаллической фазы – муллита.

Лабораторные образцы изготавливали методом шликерного литья и пластического прессования в соответствии с принятой на производстве технологией. После обжига при температуре 1150 °С в муфельной лабораторной печи определяли основные свойства материалов, определяющие качество изделий тонкокаменной керамики разного функционального назначения. В результате сравнительного анализа этих данных определены составы композиций, обеспечивающие получение изделий с комплексом высоких эксплуатационных и эстетических характеристик при сниженной до 1150 °С температуре термообработки.

В табл. 4 дана характеристика разработанных масс и указаны свойства полученных материалов.

Таблица 4
Характеристика составов керамических масс и свойств полученных материалов

Шифр массы	Соотношение флюсующих компонентов	Соотношение <i>глинистые плавни</i>	Свойства материалов, обожженных при 1150 °С				
			Водопоглощение, %	Прочность на изгиб, МПа	Белизна, %	Просвечиваемость, %	Стойкость к 20,4 % HCl, %
ХБФ	Г : П : К = 1,0 : 4,5 : 2,5	1,25 : 1,0	0,15	55	72	32	-
СТФ	Г : П : К = 1,5 : 4,0 : 2,5	1,35 : 1,0	0,30	65		-	-
ХСФ	Г : П : К = 2,0 : 3,5 : 3,0	1,45 : 1,0	0,50	67	-	-	99,8
ХСФ	МП : М : ММ = 3,0 : 1,0 : 1,5	1,55 : 1,0	0,02	60	-	-	99,1

Как видно из табл., соблюдение указанных соотношений кварцполевошпатовых материалов при выборе состава комплексного плавня обеспечивает максимальный уровень спекания материалов при пониженной температуре обжига. Интенсивная муллитизация образовавшегося расплава способствует его самоармированию и, как следствие, дисперсному упрочнению получаемых материалов, что обусловливает их высокие эксплуатационные и эстетические характеристики, удовлетворяющие требования действующих стандартов для изделий хозяйствственно-бытового, санитарно-технического и химически стойкого фарфора.

Выводы:

Полученные положительные результаты свидетельствуют о перспективе использования кварц-полевошпатовых материалов Грузливецького месторождения в качестве комплексного плавня при разработке сырьевых композиций для получения плотноспеченной керамики при пониженной температуре обжига (1150 °C).

Обоснование выбора составов масс с использованием результатов физико-химических исследований и анализа процессов фазообразования, обеспечило получение низкотемпературных плотноспеченных материалов с высоким уровнем муллитизации, что нашло отражение в свойствах полученного фарфора разного функционального назначения.

Этот факт свидетельствует о необходимости использования резервов энергосбережения при совершенствовании технологии соответствующих производств с целью повышения их энергоэффективности.

Список литературы: 1. *Озерко В.М. Пошуки і пошуково-оціночні роботи на польовошпатову сировину в центральній північно-західній частинах Українського щита / В.М. Озерко.* – Київ, 2003. – 135 с. 2. *Балута О.Е. Геолого-промышленные типы месторождений кварц-полевошпатового сырья Украины / О.Е. Балута, Я.В. Цимбалюк // Сировинна база для виробництва фарфору, будівельної кераміки та скла. Розвиток керамічного виробництва: III міжгалуз. наук.-практ. нарада, 10 – 14 вересня 2007 р.: матеріали докл. – К.: ПДРГП «Північгеологія», 2007. – С. 39 – 42.* 3. *Мочалова Т.П. Звіт про детальну розвідку Грузлівецького родовища пегматитів в Червоноармійському районі Житомирської області / Т.П. Мочалова.* – 1999. 4. *Материалы полевошпатовые и кварц-полевошпатовые для тонкой керамики ТУ 3692: ГОСТ 7030-75. – [Действует от 1977-01-01]. – М.: Гос. ком. СССР по стандартизации, 1975. – 17 с.* 5. *Федоренко О.Ю. Експрес-оцінка технологічних властивостей кварц-польовошпатових матеріалів в керамічному виробництві / О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, К.М. Фірсов // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка.* – 2009. – Вип. 31. – С. 48 – 52. 6. *Федоренко Е.Ю. Методологические и технологические аспекты разработки составов и технологии керамогранитной плитки на основе кварц-полевошпатового сырья Украины / [Е.Ю. Федоренко, М.И.Рыщенко, К.Н.Фирсов и др.] // Строительные материалы и изделия.* – 2011 – № 2 (67). – С. 2 – 7. 7. *Масленникова Г.Н. Перспективы развития производства традиционных керамических материалов / Г.Н. Масленникова, Ф.Я. Харитонов // Стекло и керамика.* – 1992. – № 8. – С. 14 – 17.

Поступила в редакцию 26.07.11

М.Д. ВОЛОШИН, докт. техн. наук, проф.,
Дніпродзержинський Державний технічний університет,
О.Г. ЛЕВИЦЬКА, аспірантка,
Дніпродзержинський Державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОЧИЩЕННЯ ЗАБРУДНЕНИХ ГРУНТІВ ЗА ДОПОМОГОЮ РОСЛИН

В роботі поставлена проблема забруднення ґрунтів на території розташування мулових карт, в яких зберігаються осади стічних вод, металами. Визначена можливість очищення ґрунтів за допомогою рослин, що акумулюють забруднюючі речовини, дослідним шляхом визначені найкращі рослини-акумулятори металів.

В работе поставлена проблема загрязнения почв на территории расположения иловых карт, в которых хранятся осадки сточных вод, металлами. Определена возможность очистки почв с помощью растений, которые аккумулируют загрязняющие вещества, опытным путем определены наилучшие растения-аккумуляторы металлов.

Soil's pollution problem near the place with sludge banks where sludge is kept by metals. Cleaning soils with the help of plants which accumulate pollutants potential was determined, the best plants- accumulators were determined with the help of experience.

Вступ.

При сучасних темпах розвитку промисловості і суспільства неминучими стають проблеми забруднення навколошнього середовища органічними і неорганічними речовинами, велика кількість яких є токсинами або канцерогенами. Сполуки металів, що потрапляють в атмосферне повітря, водні об'єкти та ґрунти внаслідок діяльності металургійних, машинобудівних, хімічних підприємств, процесів спалювання палива, сміття, хімізації сільського господарства, викидів автотранспорту, при перевищенні нормативних величин стають небезпечними для здоров'я людей та чинять негативний вплив на довкілля.

Проблеми забруднення ґрунтів промислових регіонів металами є особливо актуальною сьогодні.

Забруднення ґрунту в м. Дніпродзержинську з його розвиненими металургійною, хімічною, машинобудівною промисловістю за дослідженнями,

виконаними у 1991 р.

Новомосковською геологорозвідувальною експедицією і лабораторією НДУ біології ДДУ, характеризується такими даними, мг/кг: свинець міститься від 3 до 100; залізо – 50 ÷ 70000; марганець – 300 ÷ 500; нікель – 20 ÷ 70; цинк – 10 ÷ 200; хром – 10 ÷ 270; мідь – 10 ÷ 70; роданіди – 10 ÷ 940; піридин – 3 ÷ 1730; фенол – 0,4 ÷ 2; азот аміачний – 0,4 ÷ 0,44; нітрати до 161 [1].

Промислові і побутові стічні води, що містять у своєму складі сполуки металів, надходять для очистки або доочищення на міські очисні споруди.

Після очищення стічних вод забруднений осад вивантажується на мулові карти – штучно створені ями з бетонованим днищем.

При зневоднюванні вода просочується у ґрутові горизонти, спричиняючи забруднення останніх.

Постановка задачі.

Забруднені ґрунти в районі мулових карт необхідно очищати.

При цьому слід зазначити, що рослини можуть видаляти із ґрунтів шкідливі для здоров'я метали, такі як арсен, кадмій, мідь, ртуть, селен, свинець, а також радіоактивні ізотопи стронцію, цезію, урану та інші радіонукліди.

Комплекс методів очистки вод, ґрунтів і атмосферного повітря з використанням зелених рослин називається фіторемедіацією.

Перші наукові дослідження, що підтвердили ефективність методу, були проведені в 50-х роках у Ізраїлі, розвиток фіторемедіації відбувся у 80-х роках ХХ століття.

Задачею роботи стало визначення можливості очищення ґрунтів за допомогою зазначеного методу та вибір найкращих рослин-акумуляторів металів.

Результати роботи.

В ході роботи були досліджені проби ґрунту на вміст металів за допомогою спектрального аналізу.

Зазначено перевищення фонових концентрацій барію, титану, срібла, свинцю, цинку, заліза, алюмінію.

У забруднені ґрунти висаджені рослини – кукурудза, горох, шпинат та гірчиця.

Крім цього, були відіbrane змішана проба польових трав, що виростили навесні на забрудненій ділянці, та проба ґрунту під травами, що виростили.

Рослини та польові трави досліджувались на вміст металів, які були накопичені ними. Результати досліджень наведені в таблиці 1.

Таблиця 1
Концентрації металів у рослинах, мг/кг

Метал	Польові трави	Кукурудза	Горох	Шпинат	Гірчиця	Нормальна концентрація металу в рослинах
Ba	300	200	400	300	300	10-200
Be	0,7	0,5	0,5	0,7	0,7	1-7
Cr	20	7	7	100	100	0,4-3,2
Pb	15	5	2	30	30	5-10
Sn	1	1	1	1	1	-
Ga	1	1	-	10	10	-
Ni	7	5	3	30	30	0,1-5
Y	Менше 1	-	-	15	15	-
Yb	-	-	-	15	15	-
Zn	60	20	50	100	70	27-150
Zr	50	30	30	100	100	-
Co	5	3	3	7	7	0,02-1
Ti	300	300	150	5000	5000	-
Cu	20	20	10	30	30	5-30
V	5	3	-	100	100	0,2-1,5
Ge	-	-	-	1,5	1,5	-
Mo	0,7	0,5	-	1	1	0,2-1
Li	-	-	-	10	10	3
La	20	20	20	20	20	-
Sr	50	70	70	100	100	-
Mn	200	200	100	700	700	20-300
Bi	1	-	1	1	1	-
Nb	1	10	5	10	10	-
Ag	0,03	0,03	0,02	0,15	0,15	0,5
Al	20000	10000	30000	30000	20000	-
Fe	20000	10000	10000	20000	30000	50-2500

Наведені концентрації значно вищі за природний вміст металів у рослинах.

В ході роботи визначений вміст металів у досліджуваних зразках ґрунтів до та після вирощування на них рослин (табл. 2).

Таблиця 2

Концентрації металів у ґрунтах біля мулових карт, мг/кг.

Метал	До вирощування рослин	Після вирощування польових трав	Після вирощування кукурудзи	Після вирощування гороху	Після вирощування шпинату	Після вирощування гірчиці	ГДК металу
Ba	500	200	300	100	200	200	-
Be	1	0,3	0,5	0,5	0,3	0,3	-
Cr	70	50	70	70	20	20	-
Pb	20	5	15	15	10	10	32
Sn	5	5	3	2	2	3	-
Ga	10	10	10	10	0	10	-
Ni	50	50	50	20	20	20	85 ¹
Y	30	30	20	30	10	10	-
Yb	3	3	2	3	2	1,5	-
Zn	70	10	50	20	0	20	100
Zr	200	150	150	150	100	100	-
Co	15	10	15	15	7	7	-
Ti	1000	700	700	700	500	500	-
Cu	20	0	3	10	0	0	55 ¹
V	70	70	70	70	0	0	150
Ge	1,5	1,5	1,5	1,5	1	1	-
Mo	1	0,3	1	1	0,5	0,5	-
Li	10	10	10	10	7	7	-
La	20	0	0	0	0	0	-
Sr	50	0	20	20	20	20	-
Mn	700	500	500	500	200	200	1500
Bi	1,5	0,5	1,5	0,5	1	0,5	-
Nb	10	10	10	5	5	5	-
Ag	0,03	0	0,015	0,015	0,01	0,01	-
Al	10^5	8×10^4	9×10^4	7×10^4	7×10^4	8×10^4	-
Fe	5×10^4	3×10^4	4×10^4	4×10^4	3×10^4	2×10^4	-

¹ – Концентрації, встановлені Держкомприродою СРСР № 02-2333 від 10.12.90

В таблиці 3 визначена ефективність вилучення металів із ґрунтів за допомогою рослин різних видів.

З таблиці 3 бачимо, що рослини активно поглинають метали із ґрунтів.

Найкращими сорбентами при цьому є шпинат та гірчиця.

Ga, Cu, V, La поглинаються ними повністю. Ефективність поглинання інших металів цими рослинами складає більше 30 %.

Таблиця 3

Ефективність вилучення металів із ґрунтів, %

Метал	Польові трави	Кукурудза	Горох	Шпинат	Гірчиця
Ba	60	40	80	60	60
Be	70	50	50	70	70
Cr	28,57	0	0	71,43	71,43
Pb	75	25	25	50	50
Sn	0	40	40	60	40
Ga	0	0	0	100	100
Ni	0	0	60	60	60
Y	0	33,33	0	66,67	66,67
Yb	0	33,33	0	33,33	50
Zn	85,71	28,57	71,43	100	71,43
Zr	25	25	25	33,33	50
Co	33,33	0	0	53,33	53,33
Ti	30	30	30	50	50
Cu	100	85	50	100	100
V	0	0	0	100	100
Ge	0	0	0	33,33	33,33
Mo	70	0	0	50	50
Li	0	0	0	30	30
La	100	100	100	100	100
Sr	100	60	60	60	60
Mn	28,57	28,57	28,57	71,43	71,43
Bi	66,67	0	66,67	33,33	66,67
Nb	0	0	50	50	50
Ag	100	50	50	66,67	66,67
Al	20	10	30	30	20
Fe	40	20	20	40	60

Концентрації металів у очищених ґрунтах не тільки не перевищують гранично допустимих нормативів, а відповідають фоновим.

Висновки.

В ході роботи визначено, що всі досліджувані рослини сорбують у різних кількостях метали із ґрунтів. Слід зазначити, що останні очищаються до певних меж – до встановлення природного хімічного складу. Польові трави, що виростають на місці забруднення, є ефективними поглиначами металів – деякі метали сорбуються ними у повному обсязі, майже всі інші сорбуються у кількості більшій, ніж 30 %. Але найкращими поглиначами металів є шпинат та гірчиця.

нат гірчиця. Ефективність поглинання інших металів цими рослинами складає більше 30 %, значна кількість металів поглинається повністю. При цьому слід пам'ятати, що рослини-акумулятори забруднюючих речовин необхідно утилізувати шляхом спалювання або використання в якості сировини для отримання теплової енергії.

Список літератури. 1. *Огурцов А.П.* Екологія промислового регіону: навчальний посібник / А.П. Огурцов, М.Д. Волошин. – К.: НМЦ ВО, 2003. – 547 с. 2. *Тепляков В.Г.* Полуколичественный спектральный анализ горных пород с применением способа попеременного фотографирования спектров исследуемой пробы и рабочего стандарта: проект инструкции / В.Г. Тепляков, Л.К. Магур. – Симферополь: Министерство геологии УССР; Институт минеральных ресурсов, 1977. – 29 с. 3. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення: ДСанПіН 2.2.7.029-99. – [Чинний від 1999-01-07]. – К.: Держстандарт України, 1999. – 12 с.

Надійшла до редколегії 11.09.11

УДК 66.021.3:66.071.8+66.069.82

Ю.А. ЗИМАК, канд. техн. наук, доц., Сумський державний університет,
С.О. ФАЛЬКО, інженер, Шосткинський інститут СумДУ

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ГАЗОВОЇ ФАЗИ У ВИХРОВІЙ КАМЕРІ НА РОЗМІР КРАПЕЛЬ І ПОВЕРХНЮ КОНТАКТУ ФАЗ ПРИ ВИКОРИСТАННІ ПЛІВКОВОГО ВІДЦЕНТРОВОГО РОЗПИЛЮВАЧА РІДИН

Отримані результати дають можливість цілеспрямовано змінювати процеси у вихрових камерах з віяловими розпилювачами рідини для уdosконалення технології і устаткування і для зростання економічних можливостей виробництва.

Полученные результаты дают возможность целенаправленно изменять процессы в вихревых камерах с веерными распылителями жидкости для усовершенствования технологии и оборудования и для роста экономических возможностей производства.

The got results give an opportunity purposefully to change processes in vortical chambers with the wind-mill nebulizers of liquid for the improvement of technology and equipment and for the increase of economic feasibilities of production.

При проведенні експериментів змінним параметром була температура газового потоку у вихровій камері.

При фіксованих кутовій швидкості плівкового відцентрового розпилювача; об'ємній витраті рідини і газового потоку у вихровій камері робиться відбір крапель рідини по усій висоті вихрової камери, фіксуються сила тиску і температури в точках, вказаних на рисунку 1.

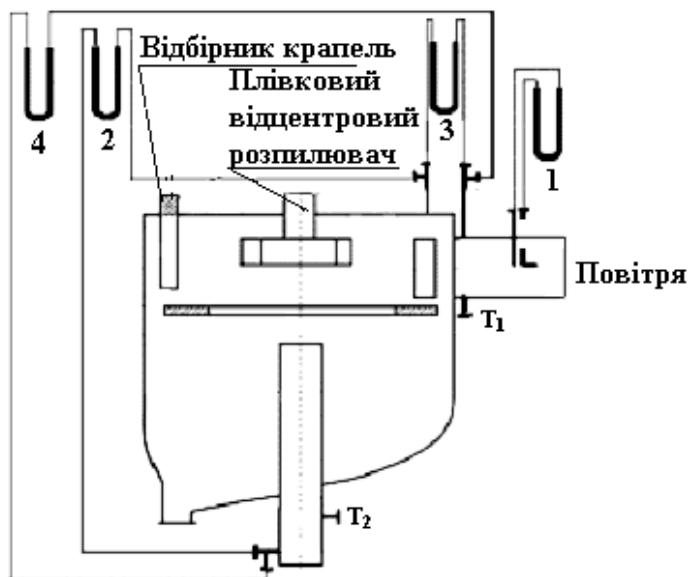


Рис. 1. Точки установки на стенді приладів для відбору тиску:
1 – Трубка Піто; 2 – 4 – U – образні вертикальні рідинні манометри;
 T_1, T_2 – місця установки термометрів.

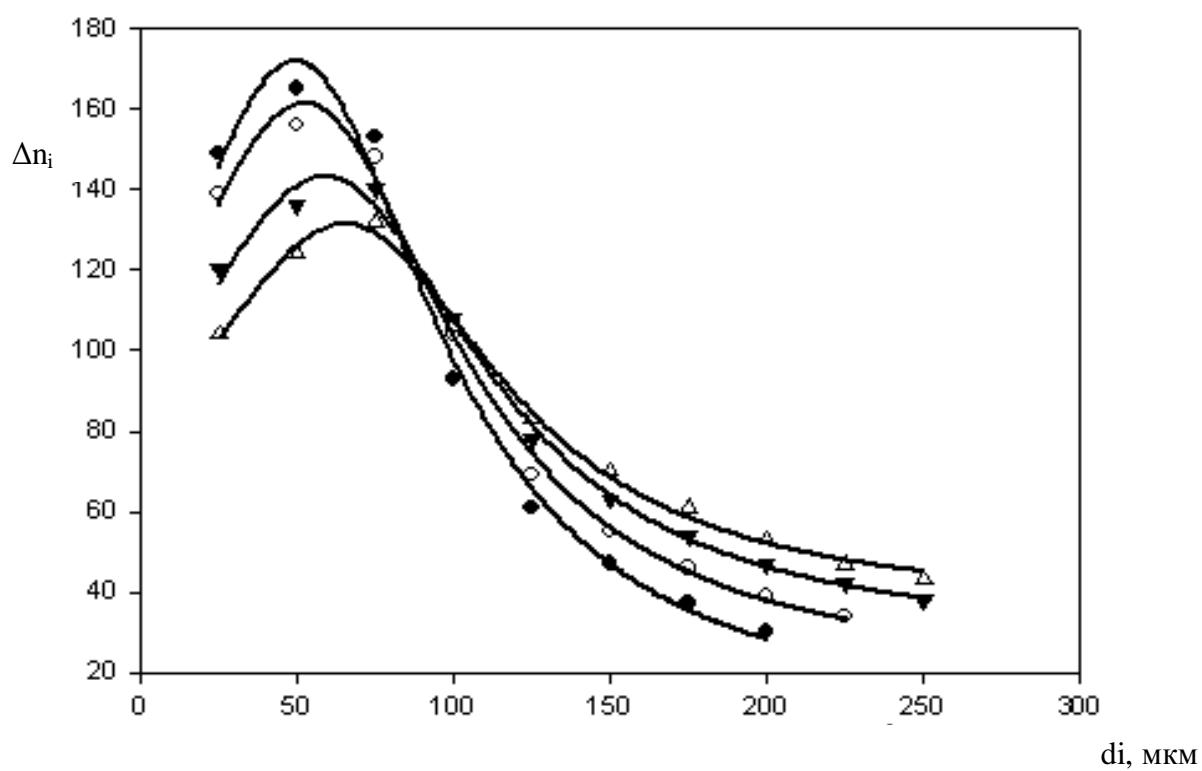
Методика експериментів полягала в уловлюванні крапель, визначенні їх діаметрів і математичній обробці отриманих даних.

При проведенні експериментів досліджувався вплив температури газового потоку у вихровій камері на розмір крапель рідини.

Після обробки експериментальних даних, отриманих в результаті уловлювання крапель з газорідинної фази вихрової камери побудовані графіки залежності діаметру крапель і середнього об'ємно-поверхневого діаметру крапель від температури газового потоку [1].

Побудовані графіки приведені на рисунках 2 і 3. Аналізуючи графіки, приведені на рисунках 2 і 3, можна зробити висновок, що чим вище температура газового потоку у вихровій камері, тим менше діаметр крапель.

Це пояснюється тим, що в процесі дроблення плівки, яка стикає з лопатей розпилювача і газовим вихровим потоком, краплі під дією температури дуже швидко нагріваються.



Питоме зрошування $Q_0 = 3,18 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с.}$

Лінійна швидкість кромок розпилювача $V = 16,45 \text{ м/с.}$

Температура газової фази: $\triangle - t = 70^\circ\text{C}$, $\blacktriangledown - t = 90^\circ\text{C}$, $\circ - t = 115^\circ\text{C}$, $\blacklozenge - t = 131^\circ\text{C}$.

Рис. 2. Вплив температури газового потоку у вихровій камері на розмір крапель диспергованої рідини

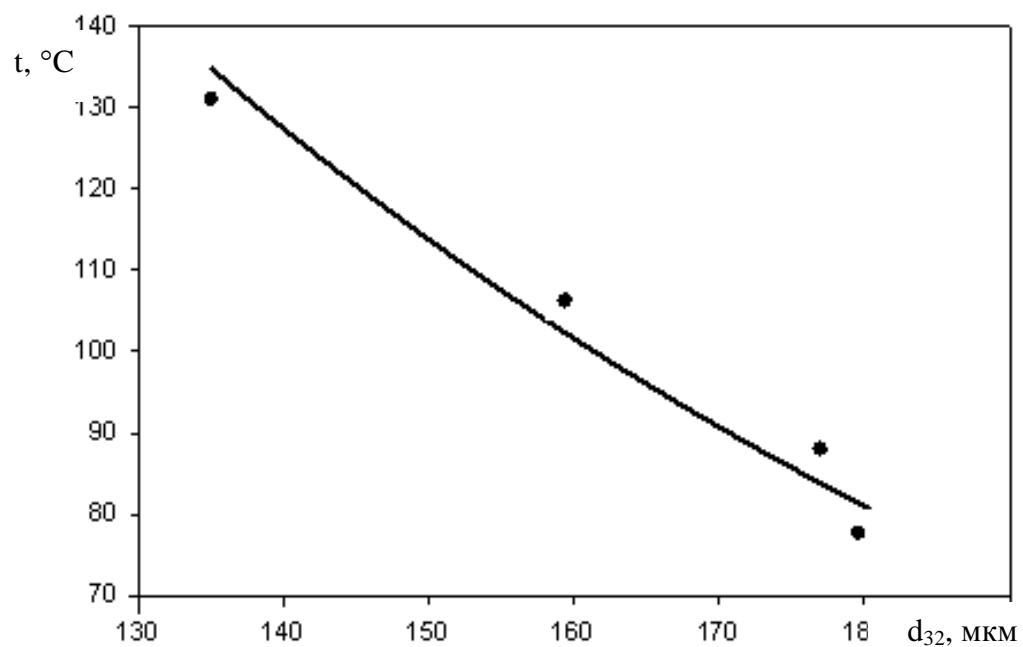


Рис. 3. Залежність середнього об'ємно-поверхневого діаметру крапель від температури газового потоку у вихровій камері

Відомо, що при нагріванні рідини відбувається зниження її поверхневого натягнення і в'язкості (таблиця), при цьому зменшується робота, яка витрачається на диспергування.

Чим вище температура води, тим легше отримати дрібніші краплі, бо в нагрітій рідині частково розірвані міжмолекулярні зв'язки, полегшуючи дроблення крапель.

Таблиця

Температура рідини, °C	Поверхневе натягнення, $\times 10^{-2}$ Н/м	В'язкість рідини, $\times 10^{-2}$ Па·с
60	6.62	470
70	6.44	407
80	6.26	357
90	6.08	317
100	5.89	284

Проаналізуємо формулу А. М. Ластовцева [2], яка дає можливість розрахувати середній діаметр крапель у факелі розпилювання:

$$\bar{d} = 81,5 \frac{\delta^{0,46} \sigma^{0,46} \mu^{0,08}}{u_a \rho^{0,54}},$$

де u_a – абсолютна швидкість рідини, m/c ; δ – товщина плівки на лопаті віялового розпилювача, m .

$$\bar{u}_a = \bar{u}_{nep} + \bar{u}_{viodn}, m/c,$$

де \bar{u}_{nep} і \bar{u}_{viodn} – переносна і відносна швидкість рідини, m/c ; σ і μ – поверхневий натяг, N/m і відповідно в'язкість рідини $Pa \cdot s$.

Як видно з формули, діаметр краплі залежить від поверхневого натягу і в'язкості рідини.

При інших постійних параметрах, зменшення величини поверхневого натягу динамічної в'язкості призводить до зниження діаметру крапель у факелі розпилу.

У підтвердження сказаного можна розглянути формулу Маршала і Фразера [3], [4], яку багато теоретиків часто використовують для визначення середніх розмірів крапель при відцентровому розпилюванні рідини:

$$\frac{d_{32}}{R_D} = A \left(\frac{G_0}{n \rho_n R_D^2} \right)^{0,6} \left(\frac{\mu_n}{G_0} \right)^{0,2} \left(\frac{\rho_n \sigma L}{G_0^2} \right)^{0,1},$$

де $A \approx 0,4$; G_0 – питома масова витрата рідини через змочений периметр плівкоутворювача, R_D – характерний розмір (наприклад, радіус диска), m ; L – довжина змоченого периметру лопаті, m ; n – частота обертання диска, ob/c ; ρ_n і μ_n – щільність і динамічна в'язкість рідини відповідно.

Як і в першому випадку у формулі Маршала і Фразера діаметри крапель залежать від поверхневому натягу і динамічної в'язкості рідини. Зміна цих величин призводить до відповідної зміни діаметрів крапель.

При цьому необхідно враховувати і той факт, що в процесі утворення крапель у вихровій камері під дією температури газового потоку, відбувається часткове випаровування рідини. Останнє так само впливає на діаметр крапель у бік їх зменшення.

Висновки

Виявлено вплив вхідної температури газової фази у вихровій камері на розмір крапель диспергованої рідини.

Досліджена залежність середнього об'ємноповерхневого діаметру крапель від вхідної температури газової фази у вихровій камері при роботі плівкового розпилювача.

Перспективи. Отримані закономірності дозволяють цілеспрямовано регулювати процеси, які протікають у вихрових теплообмінних камерах при використанні плівкових розпилювачів рідини, удосконалювати технологію й устаткування, підвищити техніко-економічні показники виробництва.

Список літератури: 1. Гирин А.Г. Распределение диспергированных капелек при дроблении капли в скоростном потоке газа / А.Г. Гирин // Вісник Одеського національного морського університету. – 2010. – Вип. 29. – С. 39 – 48. 2. Ластовцев А.М. Исследование дисперсности факелов разбрызгивающих дисков механических абсорберов / А.М. Ластовцев, И.И. Моисеенко // Хим. и нефтян. машиностроения, – 1965. – С. 47 – 68. 3. Marshall W.R. //Chemical Engineering Progress. – 1954. – № 50(2). – Р. 72. 4. Fraser R.P., Eisenklam P., Dombrowsky M. // Brit. Chem. Eng. – 1957. – Vol. 2, № 9. – Р. 496 – 502.

Надійшла до редколегії 28.10.11

Т.В. ЗЕЛЕНЮК, гл. технолог,
ПАО «Ватутинский комбинат огнеупоров»,
А.С. ЮДИН, директор ДТЭП,
ПАО «Ватутинский комбинат огнеупоров»,
О.Б. СКОРОДУМОВА, докт. техн. наук, проф., УИПА, Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА КАОЛИНА МУРЗИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Досліджено мінералогічний склад каолінів Мурзинського родовища різник марок та його вплив на фізико-механічні характеристики шамоту кускового. Виконано розрахунок ступеню упорядкованості каолініту в різних марках каоліну за методом Хінклі. Обґрутовано вибір марки каоліну для виробництва метакаоліну.

Исследован минералогический состав каолинов Мурзинского месторождения различных марок и его влияние на физико-механический характеристики шамота кускового. Выполнен расчет степени упорядоченности каолинита в различных марках каолина по методу Хинкли. Обоснован выбор марки каолина для производства метакаолина.

It has been studied the mineralogical composition of Murzinsky clay-field kaoline by different grade and its influence on physical-mechanical properties of chamotte . The estimation of kaolinite degree of order has been carried out using the Khynkli method. It is founded the selection of kaoline mark for methakaoline production.

Акционерное общество «Ватутинский комбинат огнеупоров» – одно из крупнейших в Украине предприятий по добыче и переработке вторичных каолинов для специализированных предприятий огнеупорного комплекса по производству алюмосиликатных огнеупоров для металлургии, энергетики, машиностроения, строительства и т.п.

Предприятие находится в центре Украины (г. Ватутино Черкасской обл.), каолиновой провинции Украинского щита. Сырьевой базой комбината являются высококачественные вторичные каолины. На территории Черкасской области в радиусе экономической заинтересованности комбината находятся около 10 месторождений каолинов, пригодных для производства алюмосиликатных огнеупоров, с общими запасами около миллиарда тонн, два из которых – Новоселицкое и Мурзинское – разрабатываются комбинатом на протяжении нескольких десятилетий.

В работах [1 – 3] имеются сведения об исследованиях минералогическо-

го состава мурзинских и новоселицких каолинов различных марок. Учитывая, что последние 20 лет месторождения этих каолинов разрабатывались очень активно, являлось целесообразным изучить, насколько изменился минералогический состав мурзинских каолинов и каким образом это влияет на качество шамотной продукции.

Для исследований использовали химический, петрографический (оптический микроскоп МИН-8) и рентгенофазовый (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ – излучение) методы анализа.

В табл. 1 представлены результаты химического анализа исследуемых проб каолина.

Таблица 1
Химический анализ мурзинских каолинов

№ п/п	Марка каолина и участок добычи	Содержание, масс. %		П.п.п., %
		Al_2O_3	Fe_2O_3	
1	МК-0 – 2 участок (север)	44,89	1,25	13,6
2	МК-0 – 2 участок	43,98	1,31	13,9
3	МК-1 – 2 участок (юг)	42,16	1,15	13,3
4	МК-1 – 2 участок (север)	43,46	1,13	13,9
5	МК-1 – 2 участок (юг)	41,85	0,92	13,2
6	МК-2 – 2 участок	42,36	0,97	13,3
7	МК-2 – 4 участок	40,16	1,34	13,0
8	МК-3 – 4 участок (юг)	41,05	1,88	12,7
9	МК-3 – 2 участок (юг)	39,68	1,45	12,5
10	МК-44 – 2 участок (север)	43,19	1,16	13,6
11	МК-44 – 2 участок	44,46	0,93	13,6
12	КЦ-2 – участок (черный)	42,36	4,64	16,0
13	КЦ – 2 участок (красный)	38,05	6,16	13,3
По результатам [1]:				
14	МК-0	43,00	0,68	н/д
15	МК-1	41,38	1,04	н/д
16	МК-2	38,67	1,65	н/д
17	МК-3	35,86	1,40	н/д

Как видно из табл., в каолинах основных марок несколько увеличилось содержание не только оксида алюминия, но и оксида железа. Кроме основного минерала – каолина различной степени упорядоченности – в мурзинских каолинах различных марок присутствуют примеси кварца, различных гидрослюд и редко – гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1). Количество кварца в каолине снизи-

лось по сравнению с данными [1], а пирит вовсе отсутствует.

На рис. 1 представлены диаграммы изменения минералогического состава каолинов в зависимости от места их добычи в карьере.

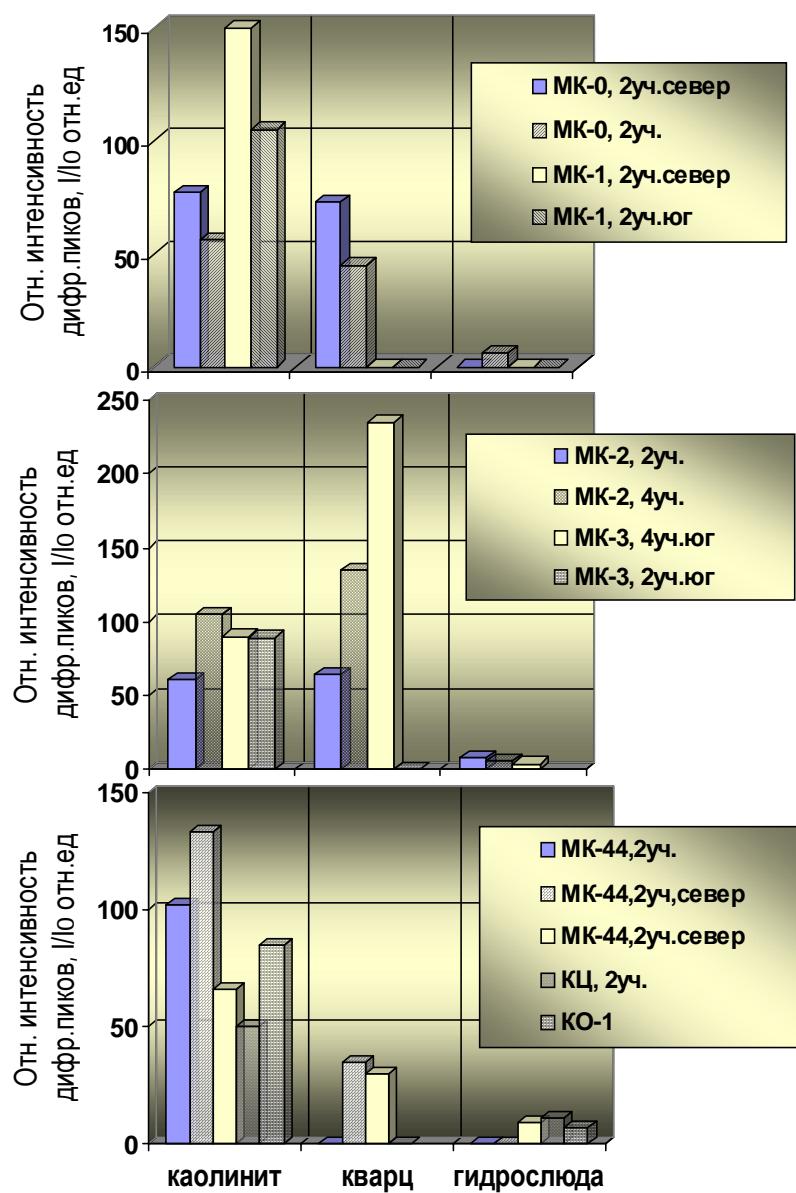


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ мурзинских каолинов

Количественное соотношение фаз (в отн. ед) определяли по изменению интенсивности характеристических дифракционных максимумов: каолинита – 4,345 Å, гидрослюды – 5,02 Å, кварца – 3,34 Å, гематита – 2,712 Å, т.е. тех дифракционных максимумов перечисленных фаз, на которые не налагаются максимумы, соответствующие другим фазам.

Как видно из диаграмм, даже в пределах одной марки каолина наблюдаются заметные колебания в количественном соотношении основных фаз.

Интенсивность основной дифракционной полосы кварца значительно изменяется в каолине марки МК-3 и МК-44. Гидрослюды переменного состава содержатся в каолинах в незначительном количестве, о чем свидетельствует наличие диффузных характеристических максимумов низкой интенсивности на рентгенограммах каолинов марок МК-0, МК-2, МК-44, КЦ и КО-1. Гидрослюды более пластичны, чем каолинит, поэтому брикетирование каолинов указанных марок происходит более качественно.

За счет содержания оксидов железа, магния, кальция и щелочных металлов гидрослюды снижают температуру спекания шамота, что проявляется после обжига во вращающейся печи в виде повышения кажущейся плотности шамота кускового, а также снижения его водопоглощения и пористости (табл. 2).

Таблица 2
Влияние состава каолиновой шихты на свойства шамота

№ п/п	Марка шамота	Марка каолина				Свойства			Содер- жание Al_2O_3 в шамоте
		МК-0	МК-1	МК-44	КО-1	W, %	γ , $\text{г}/\text{см}^3$	Π , %	
1	ШК-44	+		+	+	2,3	2,51	5,76	44,15
2		+		+	+	2,6	2,49	6,57	44,23
3	ШК-42		+	+		2,4	2,44	5,89	42,09
4	ШК-40	+		+		2,7	2,44	6,58	43,01
Требования согласно ТУ:									
	ШК-44					2,4	2,49	6,0	44,0
	ШК-42					2,8	2,45	7,0	42,0
	ШК-40					3,9	2,40	9,4	40,0

Значительные отклонения интенсивностей дифракционных максимумов каолинита зафиксированы на рентгенограммах марок МК-1 и МК-44 (рис. 1).

Расчет степени упорядоченности каолинита в различных марках каолина по методу Хинкли [5] позволил сделать вывод, что заметные колебания интенсивности характеристических дифракционных максимумов каолинита свидетельствуют в большей степени о различной степени упорядоченности каолинита, чем об изменении его количества (рис. 2).

Наивысшей степенью упорядоченности каолинита характеризуются каолины марок МК-1 (2 уч, север), МК-44, КЦ и КО-1. Согласно [4] при обжиге таких каолинов наблюдается наиболее полный синтез муллита.

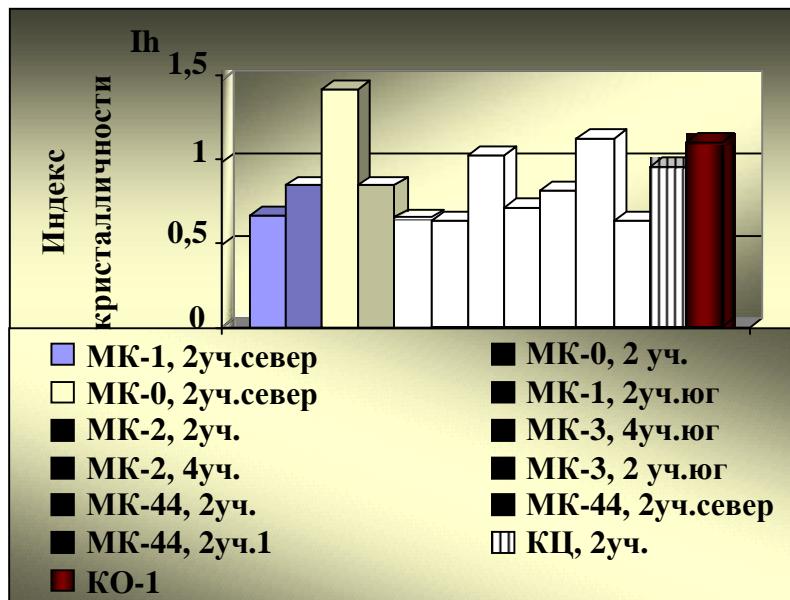


Рис. 2. Изменение степени упорядоченности каолинита в различных марках мурзинского каолина

Низкая степень упорядоченности каолинита замедляет его трансформацию в структуру муллита и повышает температуру его кристаллизации.

Достаточно чистый, с малым содержанием кварца и гидрослюд каолин МК-1 (2 уч. юг), характеризующийся невысоким индексом кристалличности каолинита (0,86), весьма перспективен для производства метакаолина, пущцолановые свойства которого в значительной степени зависят от степени кристалличности фаз, образующихся в обжиге.

На рис. 3 приведены результаты рентгенофазового анализа метакаолина марки МК-40.

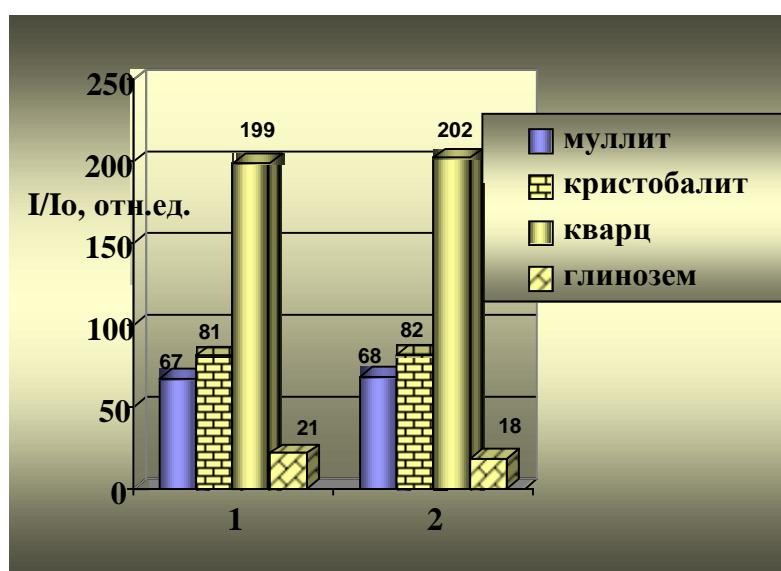


Рис. 3. Изменение фазового состава метакаолина различных партий

Основными фазами в обожженном продукте являются кварц, рентгеноаморфная фаза, муллит, кристобалит и γ -глинозем. Муллит образуется в незначительном количестве, имеет низкую степень кристалличности, распределен в виде субмикронных включений в аморфной фазе. Диффузные низкой интенсивности характеристические максимумы кристобалита и γ -глинозема характеризуют низкую степень их кристалличности, что обуславливает их высокую активность в качестве пущолановых составляющих строительных бетонов.

Таким образом, в результате проведенных исследований изучен минералогический состав каолинов различных марок Мурзинского карьера, показано влияние минералогического состава каолина на свойства шамота.

Список литературы: 1. Шуляк Р.С. Исследование каолина Мурзинского месторождения / [Р.С. Шуляк, В.В. Примаченко, В.Л. Годлевская и др.] // Огнеупоры. – 1985. – № 11. – С. 29 – 34. 2. Шуляк Р.С. Исследование трудноспекающегося мурзинского каолина / Р.С. Шуляк, В.В. Примаченко, Э.Л. Калякина // Огнеупоры. – 1990. – № 3. – С. 20 – 25. 3. Августинник А.И. Керамика / А.И. Августинник. – Л: Стройиздат, 1975. – 592 с. 4. Кашиев И.С. Производство глиняного кирпича / И.С. Кашиев, Е.Ш. Шейнман. – М.: Высшая школа, 1970. – 284 с. 5. Павлов В.Ф. / Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов. – М: Стройиздат, 1977. – 193с.

Поступила в редакцию 26.07.11

УДК 691.175:519.2

C. KOVAL', докт. техн. наук, проф.,
Варминско-Мазурский Университет, Ольштын, Польша

ОПТИМИЗАЦІЯ РЕОЛОГІЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАТРИЦЫ САМОУПЛОТНЯЮЩЕГОСЯ БЕТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛЕЙ «СМЕСЬ – ТЕХНОЛОГІЯ – СВОЙСТВА»

Моделюється вплив золи винесення (її кількості і дисперсності) спільно з суперпластифікатором на параметри реології цементної системи – пластичну в'язкість і граничну напругу зрушення, які визначають технологічні властивості бетонних сумішей, що самоущільнюються.

Моделируется влияние золы уноса (ее количества и дисперсности) совместно с суперпластификатором на реологические параметры цементной системы – пластическую вязкость и предельное напряжение сдвига, определяющие технологические свойства самоуплотняющихся бетонных смесей.

Influence of fly ash (its amount and dispersion) is modeling joint with a superplasticizer on the rheological parameters of the cement system – plastic viscosity and yield value, which qualificatory technological properties of self-compacting concrete mixture.

Современное инновационное строительство связано с использованием «самоуплотняющихся» бетонов – SCC (Self-Compacting Concrete), способных уплотняться без вибрации в густоармированных конструкциях, что определяет ряд существенных преимуществ перед обычными – экономия рабочей силы, легкость перекачиваемости бетононасосами и др. [1].

В общем виде качество смеси SCC зависит от того, удается ли подобрать соответствующие соотношения параметров τ_0 – предельного напряжения сдвига и η – пластической вязкости, параметров, входящих в двупараметрическую модель Бингама: $\tau = \tau_0 + \eta\gamma'$, где γ' – градиент деформаций. Требования к параметрам τ_0 и η будут зависеть от вида бетонируемого элемента. Слишком высокое значение какого-либо из реологических параметров приводит к невозможности выполнения условия самоуплотнения [2].

Повышение текучести (ограничение границы предельного напряжения сдвига τ_0) достигается в первую очередь за счет использования суперпластификаторов (SP). Однако выполнение этого условия за счет увеличения дозировки SP сверх оптимальной приводит к проблемам со стабильностью смесей. Для регулирования вязкостью смесей являются используются стабилизирующие добавки и минеральные компоненты [3].

Исследовано влияние переменных концентраций суперпластификатора поликарбоксилатного типа ($SP = X_2 = 0,40 \pm 0,30\%$ от массы цемента) и наполнителя в виде золы уноса ($Pl = X_1 = 30 \pm 10\%$) на реологические параметры минеральной матрицы самоуплотняющегося бетона, что обусловлено непосредственной связью характеристик матрицы с технологическим качеством и эксплуатационными свойствами бетонов SCC.

Так как удельная поверхность золы-уноса («*popiół lotny*» – пол.) польских ТЭЦ изменяется до 3 раз в зависимости от характеристик угля, технологии сжигания и типа фильтров [4], проанализировано влияние дисперсности золы уноса на реологические параметры цементной матрицы.

Для получения разных фракций использована зола унос тепловой станции «Kwidzyn S.A.» с содержанием несгоревшего угля менее 2%. Зола с исходной удельной поверхностью по Блейну $s = 270 \text{ m}^2/\text{kg}$ была рассеяна на нормализованных ситах на три группы «монофракций» Φ : «крупная» ($\Phi_{kp} = 70 \div 100 \mu\text{m}$, $s = 180$); «средняя» ($\Phi_{cp} = 45 \div 70 \mu\text{m}$, $s = 260$) и «мелкая»

$(\Phi_{мел} = 5 \div 45 \text{ } \mu\text{m}, s = 320)$, из которых были также получены бинарные и тройные смеси. В этом случае практически в два раза изменялась её удельная поверхность ($s = 200 \dots 500 \text{ } \text{м}^2/\text{г}$). Исходная зола содержала фракции $(24 \% \Phi_{kp}) + (21 \% \Phi_{cp}) + (55 \% \Phi_{мел}) = 100$.

Для оценки влияния фракционного состава золы по специальному синтезированному плану эксперимента [5], содержащему 15 опытных точек, варьировались доли трех фракций карбонатного наполнителя, обозначенных далее как крупная – V_1 , средняя – V_2 и мелкая – V_3 . Смесь фракций ($V_1 + V_2 + V_3$) образует смесевую систему с линейно связанными элементами (их доли связаны равенством $v_1 + v_2 + v_3 = 1$).

Вершины смесевого треугольника соответствуют трем «чистым» компонентам A ($v_A = 1; v_B = v_C = 0$), B ($v_B = 1; v_A = v_C = 0$) или C ($v_C = 1; v_A = v_B = 0$), а стороны – трем двойным системам – смесям A + B ($v_A + v_B = 1, v_C = 0$); B + C ($v_B + v_C = 1, v_A = 0$) или A + C ($v_A + v_C = 1, v_B = 0$).

Функция $Y = (v_1, v_2, v_3)$ может быть отражена как трехкомпонентная диаграмма «состав – свойство» – стандартный инструмент исследований в физической химии силикатов, в металловедении и других химико-технологических науках. Системы с группой смесевых (v_i) и группой независимых факторов (x_i) названы «смесь, технология – свойства»: *MTQ* (*mixture – technology – quality*) [6]. Отображением системы является квадрат, «скользящий» по треугольнику и фиксируемый в семи точках-центроидах (3 угла + 3 середины сторон + центр тяжести).

Полученные экспериментально-статистические модели класса «*MTQ*» структурированы по группам факторов и их взаимодействиям:

$$Y = \begin{array}{|c|} \hline +A_1v_1 \\ +A_2v_2 \\ +A_3v_3 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|} \hline +A_{12}v_1v_2 + A_{13}v_1v_3 + A_{23}v_2v_3 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|} \hline +C_{11}v_1x_1 + C_{12}v_1x_2 \\ +C_{21}v_2x_1 + C_{22}v_2x_2 \\ +C_{31}v_3x_1 + C_{32}v_3x_2 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|} \hline (a) \\ (b) \\ (c) \\ (d) \\ \hline \end{array} \quad (1)$$

В полном виде зависимости типа (1) описывают индивидуальное влияние фракций (блок а), взаимодействия в их смеси (б), межгрупповое взаимодействие (с), влияние концентраций СП и наполнителя (д). Для оценки возможного синергизма в рецептурной системе потенциально информативен эффект C_{ij} от смешивания двух фракций в блоке (с).

Реологические характеристики, входящие в формулу Бингама (пластическая вязкость η и предельное напряжение сдвига τ_0), определялись на условно «равноподвижных» цементных пастах. При изменении содержания добавок за счет корректировки количества воды достигался практически одинаковый диаметр ($D = 190 \pm 10$ мм) расплыва цементной пасты из мини-конуса высотой 60 мм и диаметром в основании 100 мм.

Влияние исследуемых факторов на вязкость η (Па·с) цементной композиции при малом градиенте сдвига $\gamma' = 0,045 \text{ с}^{-1}$ адекватно описывает зависимость (2) с ошибкой $s_\eta = 1,9$ при риске $\alpha = 0,05$:

$$\begin{aligned}\eta = & +5,753v_1 -3,731v_1v_2 -2,767 v_1v_3 & +1,110v_2v_3 \\ & +5,404v_2 +0,385x_1^2 \pm 0,0x_1x_2 & -0,411v_1x_1 -0,136v_1x_2 \\ & +5,698v_3 +0,407 x_2^2 & -0,741v_2x_1 +0,211v_2x_2 \\ & & +0,475v_3x_1 -0,348v_3x_2\end{aligned}\quad (2)$$

Анализ зависимости (2) указывает на то, что фракционный состав существенно влияет на вязкость смеси. При этом изменение гранулометрии наполнителя приводит к изменению технологических решений о назначении оптимальных дозировок модификаторов.

На основании ЭС-модели (2) методами компьютерной графики в системе *COPMEX* [7] построены диаграммы «Рецептурные квадраты (x_i) на смесевом треугольнике (v_i)» (рис. 1). Свойства композиций, содержащих химическую и минеральную добавку в изменяемых концентрациях, отражаются изолиниями внутри квадрата. В ходе анализа рецептурные квадраты перемещаются по полю смесевого треугольника. Рассматриваемые поля свойств характеризуются обобщающими показателями: максимальным Y_{\max} , минимальным Y_{\min} и их координатами, перепадами и др. [6, 7], которые изменились в широком диапазоне при переходе от одних фракций к другим.

Анализ координат точек η_{\min} и η_{\max} указывает на существование оптимального соотношения суперпластификатора ($SP = 1,3 \dots 1,6 \%$) и наполнителя ($Pl = 25 \dots 40 \%$), как и смесей «крупных» и «средних» фракций, обеспечивающих значительное понижение вязкости.

Судя по изолиниям зависимости $\delta = \eta_{\max}/\eta_{\min}$ на треугольнике, чувствительность системы к управлению гранулометрией золы возрастает для индивидуальных фракций и снижается в случае бинарных и тройных.

Таким образом, использование многофракционного наполнителя может стабилизировать реологические характеристики бетонной смеси при колеба-

ниях дозировок и самого наполнителя и добавки суперпластификатора.

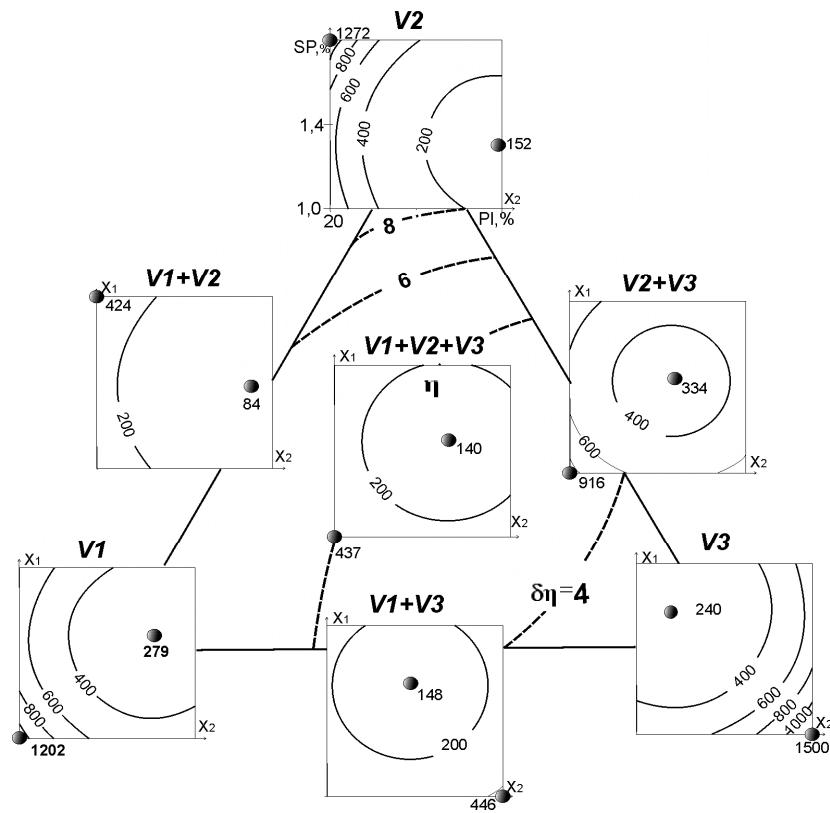


Рис. 1. Анализ влияния модификаторов на вязкость η (Па·с) при изменении фракционного состава золы

Предельное напряжение сдвига τ_0 (текучести) косвенно характеризует прочность внутренних связей между частицами. В структурированных системах для течения необходимо приложить дополнительную силу, соответствующую предельному напряжению сдвига.

Анализ модели τ_0 показал, что модификаторы действуют на предельное напряжение сдвига τ_0 несколько иначе, чем на пластическую вязкость η . В частности, минимум показателя $\tau_{0\min}$ не находится в зоне средних дозировок SP и золы, как следовало из анализа вязкости (рис. 1).

При выборе наполнителя с оптимальной удельной поверхностью учитывались имеющиеся данные [8] об эффективных значениях пластической вязкости ($\eta = 60 - 120$ Па·с) и предельного напряжения сдвига ($\tau_0 = 10 - 60$ Па) самоуплотняющихся бетонов.

С учетом вклада заполнителя в изменение реологических параметров цементной матрицы бетона (в результате повышения сил трения, адсорбции воды из раствора поверхностью заполнителей), выбор области допустимых решений для минеральной матрицы самоуплотняющегося бетона был ограничен условием $\eta \geq 200$ Па·с и $\tau_0 \leq 15$ Па.

На рис. 2 отражены особенности поиска рациональных дозировок суперпластификатора и наполнителя с учетом влияния гранулометрии последнего.

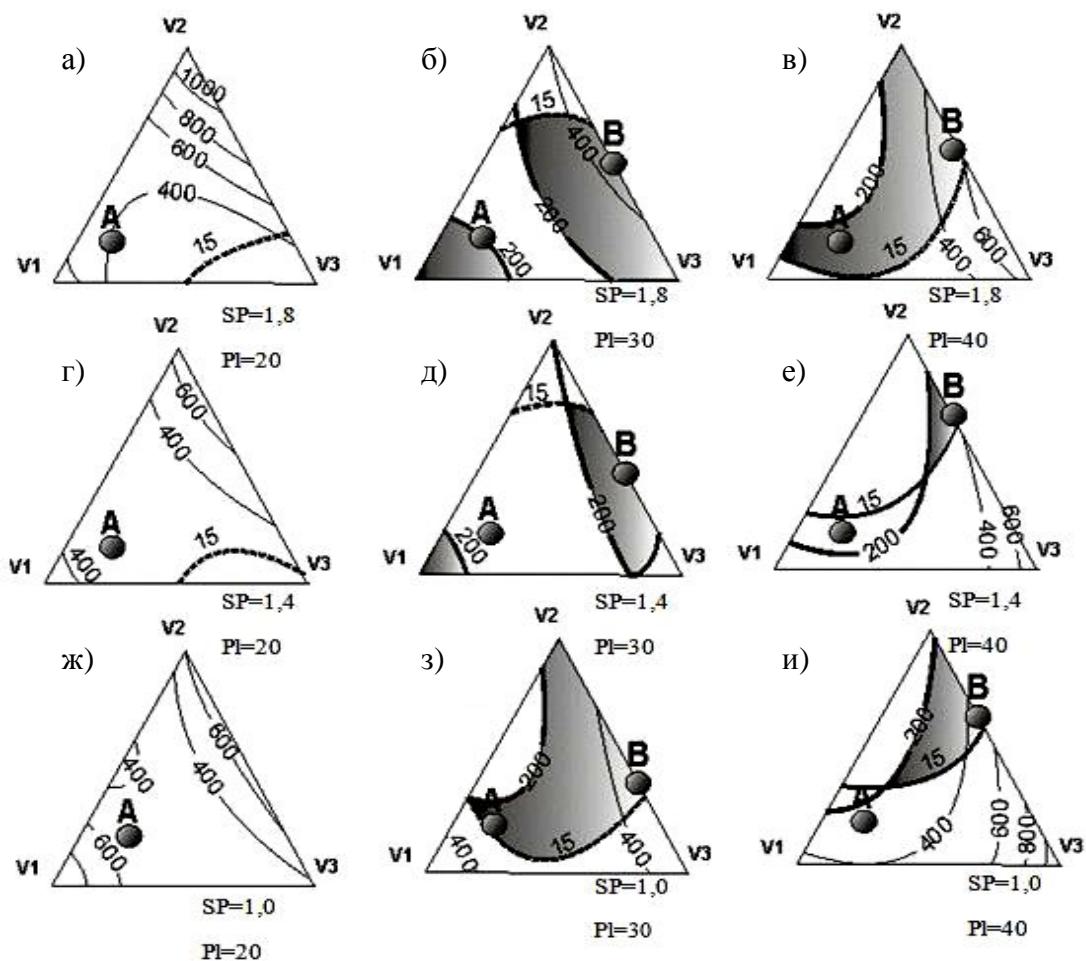


Рис. 2. Девять смесевых диаграмм, иллюстрирующих трансформации областей эффективной гранулометрии наполнителя при регулировании дозировками модификаторов

Внутри смесевых треугольников (рис. 2 а, г, ж), относящихся к низкому содержанию наполнителя ($Pl = 20 \%$), одновременное выполнение условий $\eta \geq 200 \text{ Па}\cdot\text{с}$ и $\tau_0 \leq 15$ не достигается в связи с высокой вязкостью раствора.

С повышением количества наполнителя образуется область эффективной гранулометрии с наилучшими показателями в точке В.

Так, на треугольнике (рис. 2з), который относится к низкому количеству суперпластификатора при содержании наполнителя $Pl = 30 \%$, требуемые реологические параметры обеспечиваются в выделенной области, соответствующей или индивидуальной средней фракции или смеси этой фракции с мелкой.

В первом случае оптимальным будет наполнитель V_2 , а во втором – $0,15V_2 + 0,85V_3$.

Зона допустимых решений сохраняется, если вводить дополнительно незначительное количество крупного наполнителя, сокращая при этом содержание среднего и мелкого.

Рациональный гранулометрический состав, включающий наибольшее количество крупного наполнителя: $0,14V_1 + 0,23V_2 + 0,63V_3$.

При повышении количества наполнителя от 30 % до 40 % и одновременного сокращения расхода суперпластификатора искомая зона сокращается (рис. 2е,и) и отвечает только смеси, состоящей из средней V_2 и мелкой V_3 фракций наполнителя, которая наиболее близка к фракционному составу цемента.

Вариант оптимизированный гранулометрии 60 % Φ_{cp} + 40 % $\Phi_{мел}$ (в области «В» на смесевых треугольниках) значительно отличается от состава исходной промышленной золы 24 % Φ_{kp} + 21 % Φ_{cp} + 55 % Φ_{kp} (область «А»).

Список литературы. 1. Okamura H. Self-compacting concrete / H. Okamura, K. Ozawa, M. Ouchi // Journal of advanced concrete technology Structural Concrete. – 2003. – Vol. 1, № 1. – P. 5 – 15. 2. Urban M. Metody projektowania betonow samozagęszczalnych / M. Urban // Materiały III Sympozjum Naukowo-Technicznego "Reologia w Technologii Betonu". – 2001. – P. 61 – 71. 3. Ściubidlo A. Zagospodarowanie popiołów lotnych z polskich elektrowni i elektrocieplowni poprzez modyfikację popiołów w materiały mezoporowate / A. Ściubidlo, W. Nowak, I. Majchrzak-Kucęba // Miedz. konf. EUROCOALASH. – 2008. – P. 163 – 179. 4. Ляшенко Т.В. Экспериментально-статистическое моделирование и оптимизация многокомпонентных рецептурно-технологических систем / Т.В. Ляшенко, С.В. Коваль. – К.: «Знание», 1990. – 16 с. 5. Вознесенский В.А. Численные методы решения строительно-технологических задач на ЭВМ / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Б.Л. Огарков. – К.: Высшая школа, 1989. – 328 с. 6. Wallevik O.H. Rheology – a scientific approach to develop self-compacting concrete / O.H. Wallevik // 3 Int. Symp. on Self-compacting Concrete. – 2003. – P. 22 – 34.

Поступила в редакцию 26.07.11

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

К РАСЧЕТУ ПАРАМЕТРОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ И КОМПОЗИЦИЙ С УЧЕТОМ СВОЙСТВ ИЗМЕЛЬЧАЕМОГО МАТЕРИАЛА

У статті викладені результати теоретичних і практичних досліджень з проблем вібраційного по-дрібнення матеріалів.

В статье изложены результаты теоретических и практических исследований по проблемам вибрационного измельчения материалов.

In article comparison of results of calculation of vibrating viscosity under various theoretical formulas is given. Comparison and with experimental data is spent.

Основной задачей теории вибрационного измельчения является установление зависимости между дисперсностью получаемого продукта, физико-химическими и механическими свойствами обрабатываемого материала, затратами энергии и параметрами вибрационных мельниц.

Для практического использования вибрационных мельниц типа ВУПП-200 [1] важно не только предвидеть технологический результат вибрационного воздействия на различное по своим свойствам сырье, но выбирать оптимальные режимы обработки для материалов с различными физико-механическими свойствами.

Режим работы вибрационных мельниц типа ВУПП-200 определяется различными параметрами (критическим ударным импульсом, частотой вращения вала вибровозбудителя, амплитудой колебаний, угловым ускорением, массой загрузки, размером (набором) мелющих тел) [1, 2 – 5], правильных подбор которых позволяет осуществлять различные технологические процессы для различных материалов на одних и тех же вибрационных машинах.

Различные виды обработок материала осуществляются за счет переменного амплитудно-частотного режима вибрации [5, 6, 7]. Возможность предварительного расчета параметров вибрации позволяет значительно уменьшить энергоёмкость обработки и для определенного типа материалов осуществлять различные технологические процессы на одних и тех же вибрацион-

ных машинах.

Многочисленными опытами [1, 2, 3, 4], было установлено, что вибрационное измельчение осуществляется - за счет удара и истирания мелющего тела об измельчаемую частицу или удара и истирания двух мелющих тел о защемленную между ними частицу. Следовательно, вибрационное измельчение относится к усталостному типу разрушения материалов, при котором выделяют три вида усталостного разрушения – выносливое, упругое, упругопластическое [4].

Теоретически установлено[1,2,3,4], что на выбор параметров измельчения оказывают существенное влияние физические и механические свойства измельчаемого материала. Введем обозначения: σ_B – напряжение при котором тело не разрушается, σ_{TK} – технический предел прочности (на растяжение) измельчаемого материала, σ_{VK} – выносливый предел прочности, σ_{YK} – упругий предел прочности, σ_{PK} – пластический предел прочности. Если $\sigma_B \leq \sigma \leq \sigma_{YK}$, то происходит выносливое разрушение; $\sigma_{YK} \leq \sigma \leq \sigma_{PK}$ – упругое разрушение; $\sigma_{PK} \leq \sigma \leq \sigma_{TK}$ – упругопластическое разрушение.

Решим задачу определения оптимального набора мелющих тел, для заданного материала. В [1] предложена формула для вычисления радиуса мелющих тел R_K ($R_K \geq r_K$) для измельчения частиц максимального радиуса r_K :

$$R_K = \sqrt[4]{\frac{3^5 2^9 \pi^2 \sigma_{TK}^5 (E_K^2 (1 - \mu_0^2) + E_0^2 (1 - \mu_K^2))}{5^8 \rho_K^3 (A\omega)^6}} \cdot r_K \quad (1)$$

где ρ_K – плотность измельчаемого материала; E_0, E_K – модуль упругости Юнга для мелющих тел (стальные шары $E_0 = 20 \cdot 10^{11} \text{ Н} / \text{м}^2$) и измельчаемого материала; μ_0, μ_K – коэффициент Пуассона для мелющих тел ($\mu_0 = 0,28$) и измельчаемого материала; $A = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $\omega = 157 \text{ сек}^{-1}$ – амплитуда и частота вибрации.

В формуле (1) индекс – 0 относится к материалу, из которого изготовлены мелющие тела; индекс – K относится к обрабатываемому материалу. Все расчеты ведутся в системе СИ. Для вычисления средневзвешенных характеристик композиций можно воспользоваться формулами

$$E^k = \sum_{j=1}^k E_j P_j \quad (2)$$

$$\mu^k = \sum_{j=1}^k \mu_j P_j \quad (3)$$

где E^k, μ^k – модуль Юнга и коэффициент Пуассона композиций; E_j, μ_j – модуль Юнга и коэффициент Пуассона составляющих композицию; P_j – содержание составляющих в композиции.

Для удобства расчетов формулу (1) можно записать в виде:

$$R_k = \sqrt[4]{3.14 \frac{\sigma_{tk}^5 (E_k^2 (1 - \mu_0^2) + E_0^2 (1 - \mu_k^2))}{\rho_k^3 (A\omega)^6 E_k^2 E_0^2}} \cdot r_k \quad (4)$$

Отметим, что формулой (4) можно воспользоваться и для расчета размеров мелющих тел отвечающих определенному типу измельчения выносливому, упругому и упругопластическому разрушению. Для этого достаточно в формуле (4) вместо технического предела прочности σ_{tk} записать одно из значений σ_{vk} – выносливый предел прочности, σ_{yk} – упругий предел прочности, или σ_{pk} – пластический предел прочности. Различие между этими видами разрушения чисто теоретическое и на практике один вид разрушения переходит в другой. Для расчетов оптимальных технологий измельчения и доизмельчения различных типов металлических порошков (ВУПП-200) были выбраны представительные материалы: ниобий – высокотвердый, алюминий – пластичный, никель – вязкопластический, кремний – хрупкий.

Технические характеристики материалов взяты из справочной литературы [8] и представлены в виде табл. 1.

$E_0 = 20 \cdot 10^{11} \text{ Н / м}^2$; $\mu_0 = 0,28$ – модуль Юнга и коэффициент Пуассона для мелющих тел; $A = 2.35 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $\omega = 157 \text{ сек}^{-1}$ – амплитуда и частота вибрации.

Расчетные данные для указанных материалов представлены в виде табл. 2 – 5. Выбор оптимального набора мелющих тел при вибрационном измельчении подсчитан по формуле [3] $R_{jk} = 0.285 R_{j-1}$ для промежуточной укладки шаров (мелющих тел).

Таблица 1

Технические характеристики материалов

	$\rho_K \cdot 10^3$	$E_K \cdot 10^{10}$	μ_K	$\sigma_{TK} \cdot 10^7$	$\sigma_{PK} \cdot 10^7$	$\sigma_{YK} \cdot 10^7$
Алюминий	2,7	7,1	0,34	9	6	3
Никель	8,8	22	0,3	40	20	10
Кремний	2,35	17	0,21	9	—	3
Ниобий	8,57	11	0,39	60	45	20

Таблица 2

Расчетные данные для материалов

алюминий	r_K max размер измельчаемой частицы	R_K (мм) радиус мелющего тела	\varnothing (мм) – диаметр мелющего тела
	$1.4 \cdot 10^{-4}$	39	78

Рекомендуемый набор мелющих тел: \varnothing 78;22;6;2;0.5.

Таблица 3

Расчетные данные для материалов

кремний	r_K max размер измельчаемой частицы	R_K (мм) радиус мелющего тела	\varnothing (мм) – диаметр мелющего тела
	$1.4 \cdot 10^{-4}$	29	58

Рекомендуемый набор мелющих тел: \varnothing 58;17;5;1,5.

Таблица 4

Расчетные данные для материалов

ниобий	r_K max размер измельчаемой частицы	R_K (мм) радиус мелющего тела	\varnothing (мм) – диаметр мелющего тела
	$2 \cdot 10^{-5}$	20	40

Рекомендуемый набор мелющих тел: \varnothing 40;12;3;1.

Таблица 5

Расчетные данные для материалов

никель	r_K max размер измельчаемой частицы	R_K (мм) радиус мелющего тела	\varnothing (мм) – диаметр мелющего тела
	$2 \cdot 10^{-5}$	9	18

Рекомендуемый набор мелющих тел: \varnothing 18;5;2;0.5.

При таких наборах мелющих тел в барабане вибрационной мельницы имеем наиболее плотную структуру с максимальным весом измельчаемых тел в единице объёма.

Выводы. Полученные теоретические результаты были подтверждены практически при измельчении металлических порошков и их композиций на вибрационных машинах типа ВУПП-200.

Список литературы: 1. Овчинников П.Ф. Виброреология / П.Ф. Овчинников. – К.: Наукова Думка, 1983. – 271 с. 2. Орлова Н.Д. О некоторых оценках результатов вибрационного измельчения материалов / Н.Д. Орлова // Вісник НТУ «ХПІ». – 2007. – № 31. – С. 120 – 127. 3. Овчинников П.Ф. Влияние характера движения на укладку шаров во вращающейся емкости / П.Ф. Овчинников, Н.Д. Орлова // Доклады АН УССР. – 1979. – № 1. – С. 31 – 36. 4. Иванова В.С. Усталостное разрушение металлов / В.С. Иванова. – М: Металлургиздат, 1963. – 272 с. 5. Орлова Н.Д. Роль ударного и истирающего воздействия мелющих тел при вибрационном измельчении металлических порошков / Н.Д. Орлова // Сучасне судноплавство і морська освіта: міжнар. наук.-техн. конф.: матеріали. – 2004. – Ч. 2. – С. 171 – 174. 6. Орлова Н.Д. Результаты вибрационного измельчения сплава никель-алюминий-титан / Н.Д. Орлова // Отчет о научно-исследовательской работе «Разработка технологии виброизмельчения металлических порошков для коррозионно-стойких и антифрикционных покрытий», № 01860062335. – 1988. – С. 33 – 37. 7. Орлова Н.Д. Вибрационное измельчение стружки бронзы / Н.Д. Орлова, Н.В. Светельщук // Деп. ЦНИИЭМ цветных металлов 9.04.90, № 1893-цм 8. Францевич И.И. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов / И.И. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута. – К.: Наукова Думка, 1982. – 356 с.

Надійшла до редколегії 25.07.11

УДК 531-531.3

A.B. АНЦИФЕРОВ, канд. техн. наук, доц.

Государственный ВУЗ «Национальный горный университет», Днепропетровск

ВИБРОУДАРНАЯ СИСТЕМА С УПРУГИМ ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ

Проведено дослідження віброударної системи, що моделює процес руйнування шару матеріалу у вертикальному вібраційному млині. У вихідні рівняння уведено час ударної взаємодії. Наведені вирази, що пов'язують даний параметр з механічними властивостями шару. Урахування часу удару дає можливість уточнити окремі параметри на 20 – 30 %.

Проведены исследования виброударной системы, которая моделирует процесс разрушения слоя материала в вертикальной вибрационной мельнице. В исходные уравнения введено время ударного взаимодействия. Приведены выражения, что связывают данный параметр с механическими свойствами слоя. Учет времени удара дает возможность уточнить отдельные параметры на 20 – 30 %.

The research of the vibroimpact system, modeling the process of material layer destruction in a vertical vibration mill, is conducted. The time of impact interaction is added the initial equations. Expression, linking the parameter given with the layer mechanical properties, are shown. Taking into consideration impact time gives the possibility to specify some parameters on 20 – 30 %.

Существуют два подхода для динамического расчета вертикальных вибрационных мельниц (МВВ). В первом мельница рассматривается как вибрационная система с несколькими элементами, соединенными упруго-вязкими связями [1]. Этот метод позволяет построить амплитудно-частотную характеристику машины. История развития второго подхода следующая.

Экспериментальные исследования по измельчению различных материалов показали существование виброударного режима взаимодействия помольной камеры с технологической загрузкой внутри нее (как правило шаровые мелющие тела) [2]. Для расчета технологических параметров, реализующих виброударный режим был предложен подход с позиций теории виброударных систем [3].

В работе [3] приняты два допущения: пренебрежение временем ударного взаимодействия и замена технологической загрузки единичной массой. Но данный подход при построении динамической модели МВВ будет, по видимому, достаточно грубым. Количество загружаемого в помольную камеру МВВ материала образует слой, толщина которого соизмерима с размером мелющего тела. Кроме того, измельчаемый материал хоть и находится в виброожженном состоянии, но занимает придонный объем камеры. Таким образом ударное взаимодействие технологической загрузки с днищем происходит через слой порошкового материала. Удар с крышкой также не идеальное. В процессе движение шаров от днища к крышке и обратно происходит их «разжижение», что увеличивает время удара. Обоснование подхода с учетом времени ударного взаимодействия элементов виброударной системы и дано в этой работе.

Математическая модель. Для решения задачи используем теорию виброударных систем, а в процессе удара воспользуемся методами теории упругости и классической теории удара. Считаем помольную камеру K и технологическую загрузку З в виде единичной массы абсолютно жесткими телами. Камера совершает гармонические колебания с амплитудой a и частотой ω . Ударное взаимодействие на закон движения камеры не влияет. Днище и крышка снабжены упругими элементами УЭ, деформации которых определяют время удара. Выражения для расчета параметров удара даны в [4].

Пусть сопротивление промежуточного элемента пропорционально сжатию, т.е. зависимость силы от сжатия имеет вид:

$$N = C\alpha, \quad (1)$$

где C – жесткость эквивалентной пружины.

Случай имеет место, если упругий элемент выполнен в виде пружины, относительно мягкой прокладки или выступа с линейной характеристикой.

Закон изменения силы ударного взаимодействия во времени определяется выражением:

$$N = u_0 \sqrt{C \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} \sin \sqrt{C \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} t, \quad (2)$$

где u_0 – скорость соударения масс m_1 и m_2 .

Время первой фазы удара (сжатие) определяется выражением:

$$t_y = \pi \sqrt{\frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2) C}}. \quad (3)$$

Критерий применимости формул (2) и (3) для рассматриваемой ударной системы из (4) определяется условием:

$$\beta = \frac{t_{y0}}{T} > 3 - 5, \quad (4)$$

где $T = 2L/a$ – наибольший период собственных колебаний соударяющихся тел; L – длина тела; a – скорость распространения в нем продольной волны.

Фазу удара мы делим на две части. Первая – сжатие мелющим телом слоя порошка, при котором происходит разрушение частиц слоя. Он описывается уравнениями (2) – (3), полученными из выражений теории упругости. Вторая фаза – отскок мелющего тела. Здесь пользуемся классической теори-

ей удара, по которой скорость отскока зависит от скорости соударения камеры и загрузки и коэффициента восстановления скорости.

Жесткость деформируемого слоя порошка, время удара и коэффициент восстановления скорости зависят от толщины слоя и могут быть определены экспериментально [5].

Расчетная схема представлена на рис. 1.

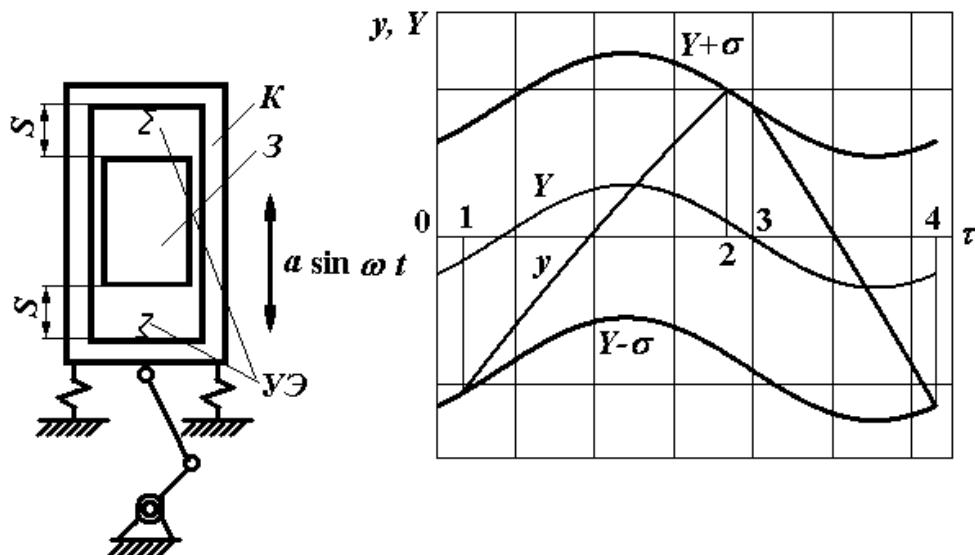


Рис. 1. Расчетная схема

Координаты средних точек камеры и массы Y и y соответственно.

Отсчет ведем от среднего положения камеры. Начало отсчета времени принимаем в точке 0, в момент соударения загрузки с днищем камеры. Зазор между загрузкой и крышкой камеры в статическом положении $2S$. Задачу решаем в безразмерных величинах, для чего принимаем следующие обозначения:

$$y = \frac{\omega^2}{g} y^*, Y = \frac{\omega^2}{g} Y^*, \Gamma = \frac{a\omega^2}{g}, \tau = \omega t, \sigma = \frac{\omega^2}{g} S. \quad (5)$$

Звездочки при величинах показывают то, что они размерные. Таким образом, уравнение движения камеры имеет вид:

$$Y = \Gamma \sin(\tau + \varphi), \quad (6)$$

где φ – фазовый угол соударения массы с днищем камеры.

Уравнение движения массы на участках свободного полета 1 – 2 и 3 – 4:

$$y = -\frac{1}{2} \tau^2 + C_{1\pm}\tau + C_{2\pm} \quad (7)$$

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

Обозначим время удара при контакте с днищем $\tau_{уд}$ и крышкой $\tau_{ук}$.

Тогда координаты середины камеры и ее днища в конце удара (точка 1):

$$Y_1 = \Gamma \sin(\tau_{уд} + \varphi), \quad Y_{1д} = \Gamma \sin(\tau_{уд} + \varphi) - \sigma, \quad (8)$$

Скорость удара загрузки о днище в точках 0 и 2 (см. рис. 1) обозначим u_0 и u_2 . Для определения скоростей отскока в точках 1 и 3 вводим коэффициенты восстановления скорости при ударе о днище и крышку R_d и R_k .

Для учета потери энергии на сжатие упругого элемента меляющим телом расчетные скорости удара в точках 0 и 2 принимаем с коэффициентом k :

$$u_{0p} = ku_0, \quad u_{2p} = ku_2, \quad \text{где } k = 0,7 - 0,9. \quad (9)$$

Согласно расчетной схеме из (7) и второго уравнения (8):

$$C_{2+} = \Gamma \sin(\tau_{уд} + \varphi) - \sigma. \quad (10)$$

Согласно принятому условию (9) уравнение удара для точки 1 (конец ударного взаимодействия на участке 0 – 1):

$$v_1 - \Gamma \cos(\tau_{уд} + \varphi) = -R_d [u_{0p} - \Gamma \cos(\tau_{уд} + \varphi)]. \quad (11)$$

Из (11) получаем выражение для v_1 в точке 1 на участке свободного полета 1 – 2. Из (7) на участке 1 – 2 скорость загрузки определяется как:

$$\dot{y}_{1-2} = -\tau + C_{1+}. \quad (12)$$

Тогда в точке 1 с учетом (11) и (12) имеем:

$$\dot{y}_1 = v_1 = -\tau_{уд} + C_{1+}. \quad (13)$$

После преобразований из (11) и (13) получаем:

$$C_{1+} = -R_d [u_{0p} - \Gamma \cos(\tau_{уд} + \varphi)] + \Gamma \cos(\tau_{уд} + \varphi) + \tau_{уд}. \quad (14)$$

Аналогично (11) согласно принятому условию (9) уравнение удара для точки 3 (конец ударного взаимодействия на участке 2 – 3):

$$v_3 - \Gamma \cos(\tau_3 + \varphi) = -R_k [u_{2p} - \Gamma \cos(\tau_3 + \varphi)]. \quad (15)$$

Из (7), (10), (14) и (15) для постоянных интегрирования на участке 3 – 4:

$$C_{1-} = -R_k \left\{ k \left[-\tau_2 + \left[-R_d (ku_0 - \Gamma \cos(\tau_{уд} + \varphi)) + \Gamma \cos(\tau_{уд} + \varphi) + \tau_{уд} \right] - \Gamma \cos(\tau_3 + \varphi) \right\} + \Gamma \cos(\tau_3 + \varphi) + \tau_3, \right. \quad (16)$$

$$C_{2-} = \Gamma \sin(\tau_3 + \varphi) + \sigma - \left\{ k \left[-\frac{1}{2} (\tau_2 + \tau_{yk})^2 + \left[-R_k \left[k(-\tau_2 + (-R_d (ku_0 - \Gamma \cos(\tau_{уд} + \varphi)) + \Gamma \cos(\tau_{уд} + \varphi) + \tau_{уд})) \right] - \Gamma \cos(\tau_3 + \varphi) + \Gamma \cos(\tau_3 + \varphi) + \tau_3 \right] (\tau_2 + \tau_{yk}) \right\}, \quad (17)$$

где $\tau_3 = \tau_2 + \tau_{yk}$.

Из условий периодичности скорость удара загрузки о днище в момент времени 2π равна скорости удара в момент времени $\tau = 0$. Аналогично (12) и (13) для точки 4 можно записать:

$$\dot{y}_4 = u_0 = -2\pi + C_{1-}. \quad (18)$$

Координаты загрузки и днища в момент времени 2π равны, откуда со-

ставим выражение для нахождения момент времени τ_2 . Численное значение τ_2 подставляем в (18) для нахождения u_0 . Эффективность измельчения материала определяется результирующей скоростью удара загрузки и камеры:

$$v_{уд} = \Gamma \cos \varphi - u_0. \quad (19)$$

Пример расчета. Рассмотрим один период движения камеры и массы при следующих параметрах: $R_d = 0,6$; $R_k = 0,35$; $\Gamma = 7$, $k = 0,9$. Для различных значений фазового угла φ определялись значения σ и τ_2 , соответствующие траектории загрузки с участком 2 – 3 в контакте с крышкой (рис. 1). Далее вычисляется скорость соударения загрузки с днищем. Данные представлены на рис. 2.

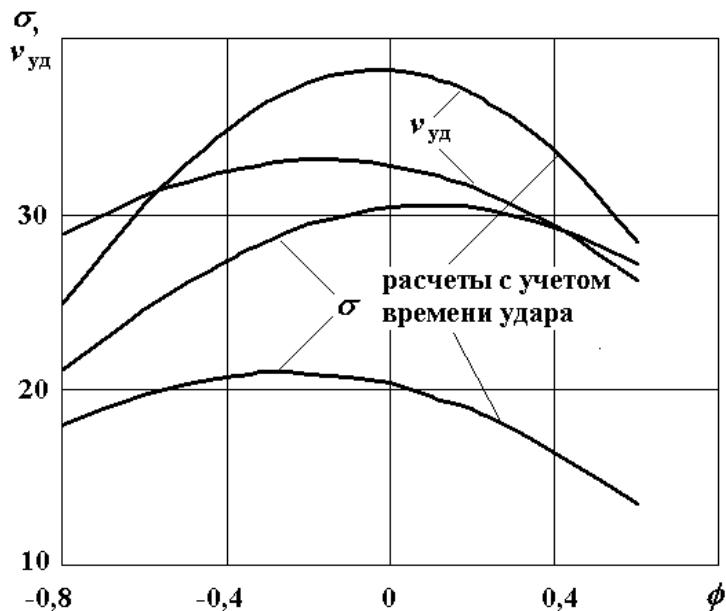


Рис. 2. Результаты расчета

Кривая $v_{уд}$ имеет экстремальный характер. По ее максимуму должен подбираться параметр σ . Для сравнения на графике показаны аналогичные кривые, полученные без учета времени соударения.

Выводы. Учет времени удара для рассмотренной модели МВВ показывает уменьшение величины зазора в диапазоне 15 – 60 % исследованной фазы соударения угла φ . Для реализации максимальной скорости соударения необходимо уменьшение величины технологического зазора 30 %. В качестве дальнейших задач исследования необходимы экспериментальные исследова-

ния по подтверждению полученных зависимостей. В теоретическом плане необходимо учесть влияние виброожижения материала на время ударного взаимодействия.

Список литературы: 1. Франчук В.П. Конструкция и динамический расчет вибрационных мельниц / В.П. Франчук // Техника и технология обогащения руд. – М: Недра, 1995. – С. 143 – 160. 2. Анциферов А.В. Экспериментальное исследование поведения многомассной системы внутри камеры с вертикальным направлением вибрации / А.В. Анциферов // Вісник НТУ«ХПІ». – 2006. – № 30. – С. 42 – 49. 3. Анциферов А.В. Симметричная двухмассная модель помольной камеры МВВ / А.В. Анциферов // Вибрации в технике и технологиях. – 1998. – № 4 (8). – С. 55 – 57. 4. Александров Е.В. Прикладная теория и расчеты ударных систем / Е.В. Александров, В.Б. Соколински . – М.: «Наука», 1969. – 197 с. 5. Анциферов А.В. Экспериментальное исследование соударения тел через слой порошкового материала / А.В. Анциферов, И.В. Комарова // Вісник НТУ «ХПІ». – 2010. – № 66. – С. 58 – 63.

Поступила в редакцию 26.07.11

УДК 532.5.536.2

В.П. НАДУТЬЙ, докт. техн. наук, зав. отделом, ИГТМ НАНУ

В.И. ЕЛИСЕЕВ, канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотрудн., ДНУ

В.И. ЛУЦЕНКО, канд. техн. наук, ст. научн. сотрудн., ИГТМ НАНУ

И.П. ХМЕЛЕНКО, канд. техн. наук, мл. научн. сотрудн.,

ИГТМ НАНУ, Днепропетровск

ВЛИЯНИЕ ВИБРАЦИЙ НА СТАТИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ МЕНИСКА ДВИЖУЩЕЙСЯ В КАПИЛЛЯРЕ ЖИДКОСТИ

Розглянута задача впливу низькочастотних вібрацій на рух рідини в капілярі із шорсткуватими стінками. Отримано, що енергія коливань допомагає меніску рідини переборювати мікроскопічні перешкоди і після закінчення руху меніск займає положення близьке до положення, що відповідає рівноважному куту змочування. Показана можливість резонансного збудження меніска в капілярі при коливаннях рідини.

Рассмотрена задача воздействия низкочастотных вибраций на движение жидкости в капилляре с шероховатыми стенками. Получено, что энергия колебаний помогает менисксу жидкости преодолевать микроскопические преграды и по окончании движения мениск занимает положение близкое к положению, что соответствует ровно-важно углу смачивания. Показана возможность резонансного возбуждения мениска в капилляре при колебании жидкости.

The problems of influence of low-frequency vibrations on the motion of fluid in a capillary with a rough wall surface to have been considered. It was found that the oscillation energy of the liquid meniscus helps to overcome the microscopic obstacles. Position of the meniscus after movement corresponds to the equilibrium angle of wetting. Resonant excitation of the meniscus in the capillary during vibration of the liquid are possible.

Введение. Изучение капиллярных явлений, несмотря на значительную свою историю, привлекает внимание исследователей и в настоящее время. В большой степени это связано с различными технологическими потребностями, такими как обезвоживание, пропитка, сушка, вытеснение одной жидкости другой и др.

Помимо важных практических задач до сих пор остается нерешенной классическая задача о движении мениска по капиллярному каналу. Так как поровой канал в пористой среде часто представляется в виде обычного осесимметричного канала, то эта задача имеет как теоретическое, так и практическое значение. Значительный интерес к этой задаче обусловлен наличием гистерезисов смачивания. Согласно современным представлениям [1, 2] явление гистерезиса связано с отличием углов смачивания в динамических условиях от их равновесных значений, определяемых уравнением Юнга.

Краевые углы формируются под действием различных межфазовых и динамических сил и зависят от направления движения, вследствие чего носят названия углов натекания и оттекания.

Однако, как отмечается в [3] для чистых жидкостей и гладких поверхностей можно добиться отсутствия гистерезиса.

В случае, если поверхность твердого тела шероховата, возникновение гистерезиса практически неизбежно.

В работах [4, 5], явление гистерезиса представлено как неоднозначность решения соответствующих уравнений. Такая трактовка, не объясняет полностью явления гистерезиса смачивания, но наглядно показывает роль неровностей поверхности канала в появлении множественности решений при определении статических положений мениска в капилляре.

В этих работах было показано, что даже в случае постоянства угла смачивания к статическим гистерезисным явлениям приводят небольшие геометрические изменения капиллярного канала (макроуровень), а также изменение шероховатости поверхности (микроуровень). В зависимости от предыстории движения мениск может занять то или иное место в капиллярной трубке с шероховатыми стенками.

На положение мениска могут оказывать влияние и дополнительные возмущения, такие, как колебания жидкости или капилляра. В данной работе показано, какое влияние на местоположение мениска могут оказывать низкочастотные колебания.

Постановка задачи. Основные уравнения. Будем рассматривать движение столба жидкости под действием капиллярных и массовых сил в узком канале, нижний конец которого опущен в жидкость, находящуюся в емкости, а верхний открыт и находится под атмосферным давлением. Колебания (будем рассматривать вертикальные) могут накладываться, как на капиллярную трубку, так и на емкость с жидкостью. Уравнение движения мениска, выведенное из гидродинамических уравнений движения жидкости, имеет вид [4]

$$h \left(\frac{d^2 h}{dt^2} + \frac{dU_c}{dt} \right) + gh + 8 \frac{\mu}{\rho R_c^2} h \frac{dh}{dt} - 2 \frac{\sigma}{R_c} \frac{\theta}{(1 + \theta^2)^{1/2}} = p_0 - p_a, \quad (1)$$

где t – время; h – высота слоя в трубке; U_c – скорость движения капиллярной трубки; R_c – радиус капилляра; ρ – плотность жидкости; p_0 – давление на нижнем конце трубы; p_a – атмосферное давление; μ – коэффициент динамической вязкости; σ – коэффициент поверхностного натяжения; $\theta = 1/\tan\varphi$, φ – угол смачивания.

Для неподвижного капилляра член $dU_c/dt = 0$. Давление у нижнего края капилляра p_0 будем находить из решения задач о колебаниях жидкости в емкости, в которой находится капилляр. Рассмотрим два варианта: первый – капилляр неподвижен, колеблется дно емкости; второй – емкость с жидкостью неподвижна, колеблется капилляр.

Принимая движение жидкости в емкости потенциальным, выпишем уравнение движения в безразмерных величинах в неподвижной системе координат:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} + \left(\frac{h_*}{R_s} \right)^2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial \Phi}{\eta \partial \eta} \right) = 0, \quad (2)$$

где Φ – потенциал, ($u = \partial \Phi / \partial x$ – скорость вдоль оси x , $v = \partial \Phi / \partial r$ – скорость вдоль оси r), R_s – радиус емкости, $\xi = x/h_*$, $\eta = r/R_s$.

Привлекая для решения уравнения (2) функции Бесселя для давления p_0 в линейном приближении для случая колебаний дна емкости получим следующее выражение:

$$p_0 = p_a + \rho g(H - h_*) - \rho A \frac{dU_S}{dt} + \rho B \frac{d^2 h}{dt^2}, \quad (3)$$

где $A = h_* + \frac{P_2}{1-\varepsilon_2}$, $B = P_1 + \frac{\varepsilon_1 P_2}{1-\varepsilon_2}$, $P_1 = \sum_k C_k \eta_1 \frac{dJ_0}{d\eta} \Big|_{\eta_1}$, $P_2 = \sum_k C_k \eta_2 \frac{dJ_0}{d\eta} \Big|_{\eta_2}$,

$$C_k = R_S \frac{1}{\gamma_k^3 \int_0^1 \eta J_0^2 d\eta} \frac{1 + \exp(-2\gamma_k h_*/R_s)}{[1 - \exp(-2\gamma_k h_*/R_s)]}, \quad \eta_1 = R_C/R_S,$$

$\eta_2 = R_T/R_S$, $\varepsilon_1 = R_C^2/R_S^2$, $\varepsilon_2 = R_T^2/R_S^2$, R_T – внешний радиус капиллярной трубы, h_* – расстояние между днищем емкости и нижним сечением капилляра.

Для колеблющегося капилляра будем иметь:

$$p_0 = p_a + \rho g(H - h_*) + \rho A \frac{dU_C}{dt} + \rho B \left(\frac{dU_C}{dt} + \frac{d^2 h}{dt^2} \right), \quad (4)$$

$$A = \frac{1 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2}{1 - \varepsilon_2} P_2, \quad B = (1 + \varepsilon_1) \left(P_1 + \frac{\varepsilon_1 P_2}{1 - \varepsilon_2} \right), \quad P_1 = \sum_k C_k \eta_1 \frac{dJ_0}{d\eta} \Big|_{\eta_1},$$

$$P_1 = \sum_k C_k \eta_2 \frac{dJ_0}{d\eta} \Big|_{\eta_2}.$$

Результаты расчетов. Результаты расчетов приведены на рис. 1 и рис. 2.

В расчетах принималось: радиус капилляра $R_c = 0,225$ мм, амплитуда колебаний – 1 мм, частота $f = 40$ Гц. Эффективный угол смачивания в соответствии с [6] принимался равным:

$$\cos \alpha_s = K \cdot \cos \alpha, \quad (5)$$

где $K = S/S_s$ – коэффициент шероховатости, S – площадь гладкой поверхности, S_s – площадь шероховатой поверхности.

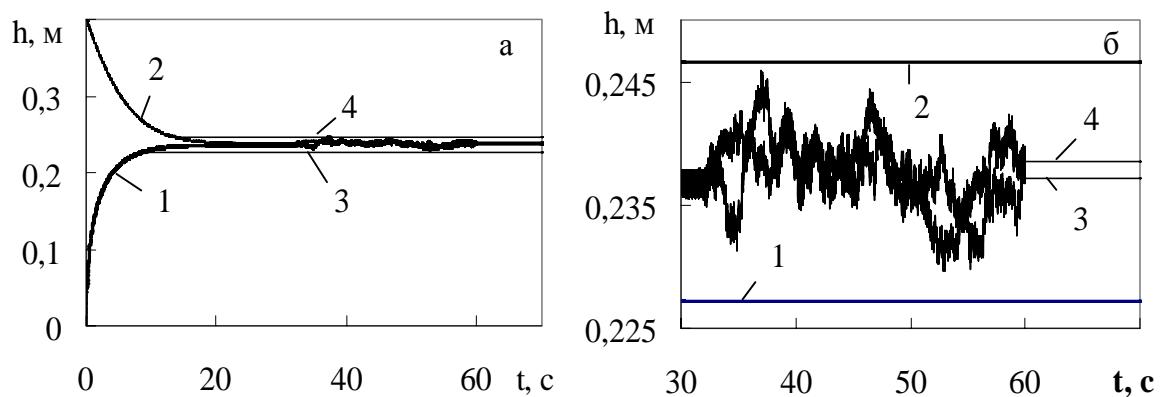


Рис. 1. Влияние колебаний капилляра на положение мениска жидкости:
1, 3 – поднятие ($h_0=0$ м); 2, 4 – опускание ($h_0=0,4$ м), 1, 2 – без колебаний;
3, 4 – с колебаниями ($A = 1 \cdot 10^{-3}$ м, $f = 40$ Гц)

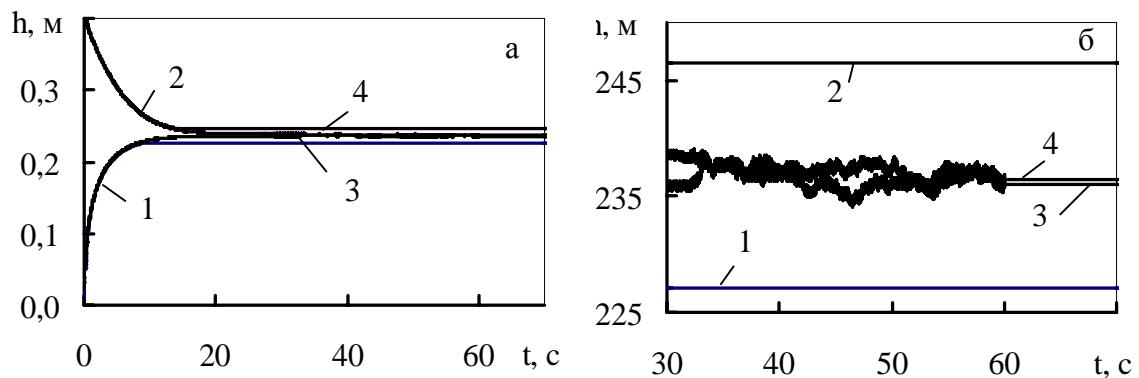


Рис. 2. Влияние колебаний жидкости на положение мениска в капилляре:
1, 3 – поднятие ($h_0=0$ м); 2, 4 – опускание ($h_0=0,4$ м).
1, 2 – без колебаний; 3, 4 – с колебаниями ($A = 1 \cdot 10^{-3}$ м, $f=40$ Гц)

Коэффициент шероховатости задавался равным:

$$K = 1 - A(1 - \sin(2\pi\kappa x/R_c)), \quad (6)$$

где A – амплитуда принималась равной 0,2; а частота $\kappa = 1$, при этом угол смачивания α считался постоянным и равным $\pi/4$.

На рис. 1, 2 показаны кривые подъема (1, 3) и опускания (2, 4) в капилляре при колебании дна емкости с неподвижным капилляром (рис. 1) и колебании капилляра (рис. 2) при неподвижной жидкости.

Цифрами 1, 2 обозначены кривые подъема и опускания соответственно для случая движения мениска без колебаний (нижний конец трубы опущен в воду на 0,2 м, т.е. поверхность жидкости находится на отметке 0,2 м).

Из рисунков видно, что при опускании и подъеме жидкости без колебаний ее мениск останавливается в разных положениях. При этом разница в высотах составляет примерно 20 мм. При наличии колебаний положения менисков значительно сближаются. Это хорошо видно на соответствующих рисунках (б), где прямые представляют положения менисков без колебаний (кривые 1, 2).

На шестидесятой секунде возмущения отключались, и мениски занимали статическое положение внутри области, ограниченной кривыми 1, 2. При этом хорошо видно, что разница в граничных положениях мениска значительно меньше. В рассматриваемом конкретном случае она составляет примерно 2 мм. Таким образом, колебания уменьшают действие шероховатости стенок и практически убирают гистерезисы.

Расчеты, проведенные для спирта, показали аналогичное поведение с тем лишь отличием, что разность между кривыми соответственно 1, 2 и 3, 4 меньше, чем для воды.

Это в какой-то мере подтверждает известный экспериментальный факт, что при лучшей смачиваемости порядковый гистерезис сужается.

В настоящее время известно, что углы натекания и оттекания значительно отличаются друг от друга (в работе [6] они измерены и представлены как максимальный и минимальный углы), причем при остановке движения они могут практически не релаксировать в равновесный, что является еще одной особенностью гистерезиса смачивания.

Из полученного решения следует важный вывод – энергия колебательного движения жидкости помогает мениску преодолевать микроскопические препятствия и занять место, соответствующее его равновесному углу смачивания или, по крайней мере, близкое к нему.

В реальных процессах мениск жидкости находится в колебательном движении и деформируется, при этом на поверхности могут образовываться (в зависимости от диаметра капилляра, частоты и амплитуды колебаний) струйки, которые могут оказать влияние на высоту подъема или опускания слоя. В работах [7, 8] авторы вводят понятие гармонической неустойчивости поверхности маловязкой жидкости в вертикально колеблющемся сосуде. Это явление связано с параметрическим возбуждением стоячих трехмерных волн,

при котором их собственная частота близка к вынужденной частоте колебания сосуда. Согласно результатам этих работ для нарастания амплитуды колебаний поверхности необходимо условие

$$R_- < \Omega / \omega < R_+, \quad (7)$$

где Ω – вынужденная частота колебания сосуда; ω - частота колебаний поверхности; $R_{\pm} = 1 + \Delta\omega / \omega - 1/12(s\Omega^2/g)^2 \pm [1/64(s\Omega^2/g)^4 - (\Delta\omega/\omega)]^{1/2}$ – границы неустойчивости; $\Delta\omega = -2^{-1.5} v^{0.5} g^{-1} \omega^{2.5} I_S / I_{\Sigma}$ – сдвиг собственной частоты колебаний идеальной жидкости; v - кинематическая вязкость; I_S, I_{Σ} – интегралы по поверхностям жидкости и сосуда [7, 8].

Формула (7) дает выражения для частот, на которых возможно нарастание амплитуды поверхностных волн вблизи задающей частоты Ω при данной амплитуде колебаний. Сама величина амплитуды должна превышать некоторое пороговое значение, т.е. должно выполняться условие:

$$(s\omega^2)^2 / 8g^2 \geq |\Delta\omega| / \omega. \quad (8)$$

Если воспользоваться этим условием, то для границ неустойчивости получим выражения

$$R_{\pm} = 1 - 1/8(s_*\omega^2/g)^2 - 1/12(s_*\Omega^2/g)^2 \pm 1/8[(s_*\Omega^2/g)^4 - (s_*\omega^2/g)]^{1/2} \quad (9)$$

Проведенные оценки по этим формулам показали, что для пороговой амплитуды колебаний $s_* = 1$ мм при относительно высоких частотах $\Omega = 100 - 200$ Гц выполняется условие (7), т.е. при таких условиях возможно резонансное явление в капиллярной трубке.

Наконец, в [9] численно показано, что неустойчивость волны на поверхности приводит при определенных условиях к образованию кумулятивных струй. Нами экспериментально были зафиксированы всплески на поверхности мениска, что, совместно с приведенными теоретическими оценками показывает на возможность существования еще одного явления – резонансного возмущения мениска в капиллярах при колебаниях жидкости.

Список литература: 1. Сумм Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. – М.: Химия, 1976. – 232 с. 2. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания / Б.Д. Сумм // СОЖ. – 1999. – № 7. – С. 98 – 102. 3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон.– М.: Мир, 1979. – 568с. 4. Eliseyev V.I. The phenomena of the hysteresis in capillaries / V.I. Eliseyev, V.I Lutsenko., V.F. Prisniakov // Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources: VII Minsk International Seminar. – Minsk, 2008. – Р. 388 – 394. 5. Елисеев В.И. Влияние шероховатости на движение жидкости в капилляре / В.И. Елисеев, В.И. Луценко, Н.П. Анфимова // Геотехническая механика: межвед. сборник научн. трудов. – 2008. – Вып. 74. – С. 54 – 61. 6. Волков В.И. Экспериментальное исследование гистерезиса смачивания / В.И. Волков, С.С. Лескова, Е.Р. Кирколуп // Физика. – С. 106 – 110. 7. Кравцов А.В. Параметрическое возбуждение колебаний вязкой двухслойной жидкости в замкнутом сосуде / В.И. Волков, С.С. Лескова, Е.Р. Кирколуп // ЖВММФ. – 1993. – Т. 33, № 4. – С. 611 – 619. 8. Калиниченко В.А. Гармоническая неустойчивость поверхности маловязкой жидкости в вертикально колеблющемся сосуде / [В.А. Калиниченко, А.В. Кравцов, Р. Родригес-Мижсангес и др.] // ПММ. – 2000. – Т. 64, Вып. 2. – С. 285 – 292. 9. Петров А.Г. Расчет нестационарных волн на поверхности тяжелой жидкости конечной глубины / А.Г. Петров, А.П. Смолянин // ПММ. – 1993. – Т. 57, Вып. 4. – С. 137 – 143.

Поступила в редакцию 30.06.11

УДК 556.388

И.В. УДАЛОВ, канд. тех. наук, доц., ХНУ им. Каразина,
А.В. ЧУБАРЬ, аспирант, ХНУ им. Каразина

ЕКОЛОГО-ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНОГЕННОГО КАРТООБРАЗОВАНИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ г. СЛАВЯНСК

В статті проаналізовано причини виникнення техногенного карсту. На прикладі м. Славянськ розглянуто соляний карст та наслідки його утворення. Наведено прогноз щодо динаміки розвитку техногенного карсту та його проявів.

В статье проанализированы причины возникновения техногенного карста. На примере г. Славянск рассмотрен соляной карст и последствия его образования. Приведен прогноз относительно динамики развития техногенного карста и его проявлений.

The paper analyzes the causes of anthropogenic karst. In the example of Slaviansky considered salt karst formation and its consequences. An outlook on the dynamics of technological development of karst and its manifestations.

На протяжении многих десятков лет проблема подтопления является одной из сложнейших, особенно если она связана с городской агломерацией. На Донбассе эта проблема усугубляется длительной подземной добычей полезных ископаемых, сложностью геологических и гидрогеологических условий территории. Как правило, с подтоплением связаны и просадки земной поверхности. Анализу причин возникновения и развития техногенного карста в районе г. Славянск Донецкой области посвящена эта статья.

Проседание поверхности с образованием озер и карстовых воронок активно происходило и продолжается в современных условиях. Так, проф. С.И. Залесский (1896) ссылается на предания, что «Славянские озера образовались вследствие провалов еще в период господства татар на юге России».

По документальным сведениям (В.П. Семенов-Тянь-Шанский, 1903) образование озера Рапное связано с провалом, имевшим место в 1722 году, в результате которого был разрушен солевыварочный завод, перерабатывающий рассол из колодцев. В этой же книге упоминается о провальном происхождении озера Вейсово, которое иногда пересыхает и на дне его обнаруживается воронка.

К настоящему времени в результате длительного оседания поверхности, озеро Вейсово не пересыхает, как это отмечалось в конце 19 века, а озеро Левадное вообще образовалось в последние десятилетия. С 1872 по 1935 гг. через буровые скважины добывались только природные рассолы вблизи контакта с соляными пластами, и соляной карст развивался только за счет растворения поверхности соляного зеркала. С 1935 года, когда скважины стали углублять в соляные пласти, рассолы стали формироваться также за счет перенасыщения вокруг стволов эксплуатационных скважин, и процессы выщелачивания начали происходить также на глубине.

Карстовые явления на Славянском месторождении обусловлены естественным выщелачиванием соленосных отложений славянской свиты (каменной соли, гипсов, ангидритов) подземными водами и их последующим разрушением. В годы эксплуатации естественных рассолов до 1961 года, процессы образования карста интенсифицировались.

Определено, что основными факторами, определяющими развитие карстовых процессов, являются:

- рельеф местности;
- геологическое строение месторождения (состав, мощность и условия залегания соленосной толщи и покрывающих пород);

- гидрогеологические условия месторождения (приток подземных вод, разгрузка подземных вод).

Поступление атмосферных осадков, поверхностных и подземных вод к соленосным отложениям происходит через сеть балок и оврагов на северо-западе территории – в сводовой части Славянского поднятия, где, по мнению И.Н. Шевченко, выщелачивание и разрушение пород началось еще в конце третичного времени. После того, как в сводовой части соленосные породы были полностью размыты, процессы выщелачивания постепенно начали перемещаться в юго-восточном направлении вглубь по падению пород, с вовлечением в размыв нижележащих пород каменной соли.

Таким образом, фронт выщелачивания достиг долины р. Казенный Торец. Здесь, подземные воды, двигаясь со стороны свода по полостям выщелачивания, каналам и трещинам в разрушенных породах, контактируют с растворимыми породами (в основном с пластами каменной соли), растворяют их. Далее, превращаясь в рассолы, разгружаются, благодаря напору, на участке минимальных гипсометрических отметок через маломощные разрушенные породы дроновской свиты в аллювиальные отложения и минеральные озера. Через поток грунтовых вод и мелкие поверхностные водотоки подземные рассолы, перемешиваясь с пресными водами, непрерывно выносятся в р. Казенный Торец.

Анализ архивных материалов и публикаций показал, что в процессе выщелачивания и выноса растворенных солей в породах образуются заполненные рассолом полости, с ростом которых происходит нарушение устойчивости покрывающих пород и их просадка. Опускание пород достигает поверхности, где развивается мульда оседания, наиболее низкие отметки которой заполняются восходящими рассолами и поверхностными водами, образуя соляные озера с достаточно большой площадью (примером могут служить озера: Рапное, Вейсово, Слепное, Левадное).

Просадка пород сопровождается образованием размывов и трещин, через которые отмечается разгрузка подземных вод. Трещины вытянуты вдоль фронта выщелачивания. В северо-западной части месторождения трещины дают начало карстовым оврагам и балкам, вытянутым на восток. Образование трещин способствует усилинию развития карста в сульфатных породах. Наиболее сильное растворение CaSO_4 до 6,88 г/дм³ на Славянском месторождении происходит при содержании NaCl в рассолах в количестве около 114 г/дм³ [1].

В период интенсивных просадок образование трещин вызвало разрушение наземных сооружений (зданий, железнодорожных путей и др.), особенно в краевой части мульды оседания.

Соляное зеркало в пределах карстующегося массива имеет форму чаши, заполненной разрушенными сульфатными и карбонатно-глинистыми породами гипсовой шляпы.

Максимальная глубина выщелачивания соляных пород находится в центре этой чаши и достигает глубины 190 – 210 м. Южная граница мульды оседания, где процессы выщелачивания происходят наиболее интенсивно, примерно совпадает с границей рассольного артезианского бассейна.

В результате выщелачивания и разрушения соленосных и пород, их покрывающих, выше соляного зеркала происходит образование так называемой брекции выщелачивания. Это переотложившаяся порода, представляющая собой скопление обломков пород и игольчатых кристаллов гипса в массе нерастворимого глинистого материала и заполняющая выщелоченное пространство. Обломки пород образуются в результате механического и физико-химического разрушения, а игольчатые кристаллы гипса – в результате его вторичной кристаллизации при насыщении рассолов NaCl.

На участке распространения песчаных водоносных отложений, последние по трещинам разрыва в нижележащих разрушенных породах в отдельных случаях вовлекаются вниз и заполняют выщелоченные пространства, в результате чего на поверхности образуются конусообразные карстовые воронки, представляющие большую опасность для зданий и сооружений на поверхности. Деформация и разрушение зданий и сооружений, имело место в период добычи естественных рассолов. Часть их унаследована современным рельефом, отчетливо проявляясь в виде локальных бледцеобразных понижений, обычно заполненных талыми и дождовыми водами. Другая часть выполнена четвертичными осадками, обычно не моложе Q_1 , две из таких воронок вскрыты скважинами А-1061 и А-3431. Установлено, что оседание поверхности и образование карстовых воронок особенно активно происходило в период интенсивной добычи природных рассолов в послевоенное время, способствовавшей поступлению подземных вод к соляным пластам и усилению процесса выщелачивания.

Замечено, что карстовые воронки в пределах мульды оседания расположены с северо-запада на юго-восток, по направлению движения подземных

вод вдоль фронта выщелачивания пород, по осевой части озера Вейсово и озера Рапное, до южной границы рассольного бассейна.

Озерные котловины, как отмечалось, также осложнены карстовыми воронками.

Карстовые воронки встречаются в породах «гипсовой шляпы» и на контакте ее с соляными породами [2, 3].

Выявлено, что химический состав вод в воронках, при их образовании, одинаков с составом вод в самоизливающихся скважинах, но со временем концентрация солей снижается из-за подтока пресных вод.

Отличительной особенностью карста в районе Славянского месторождения является то, что процессы выщелачивания происходят значительно ниже местного базиса эрозии.

Замечено, что неотектонические положительные движения, проявившиеся в четвертичное время, обусловили неоднократное углубление рек Казенный Торец, Долина, фиксируемое серией террас, начиная с нижнечетвертичной до современной, пойменной.

Соответственно этому углублялся базис выщелачивания, вследствие чего в центральной части структуры каменная соль и, в значительной степени, гипсы и даже известняки оказались уничтоженными.

И от некогда мощной толщи галогенных осадков сохранился лишь 50 – 80 м глинисто-карбонатный скелет с незначительными прослойками гипса.

Выявлено, что в настоящее время процессам подземного выщелачивания наиболее интенсивно подвержен Брянцевский пласт каменной соли, мощностью около 40 м, залегающий в пределах закарстованного массива на глубине порядка 200 м.

С 1952 года были начаты маркшейдерские наблюдения за оседанием земной поверхности в пределах карстующегося массива. Наибольшие величины оседания земной поверхности имели место в период интенсивной эксплуатации естественных рассолов (1952 – 58 гг.) и достигали 185 мм/год.

С прекращением эксплуатации рассолов оседание земной поверхности стабилизировалось до 30 – 40 мм в год к настоящему времени, а в отдельных случаях, как, например, в центральной части мульды, происходит уменьшение оседания земной поверхности. В западной части мульды (линия на поселок Северный) отмечается некоторое увеличение оседания.

Как уже говорилось выше, эксплуатация природных рассолов начата человеком путем выпаривания из них поваренной соли в незначительных коли-

чествах и известна с 1650 года.

В середине 19 столетия природные рассолы стали объектом эксплуатации с помощью скважин.

Со временем эксплуатация становилась все более интенсивной, а с 1935 года, наряду с рассолами, стали добывать соль методом искусственного выщелачивания (методом гидровруба), при котором карстовые полости образуются ниже базиса выщелачивания. Все это, усугубило естественно протекающий процесс, в огромной степени интенсифицировало его, что нашло свое продолжение в активизации просадок и деформаций, сопровождавшихся внезапными провалами.

Сохранившиеся архивные документы свидетельствуют о том, что результатом одного из таких провалов явилось образование на месте солевыварочного завода озера Рапного, являющегося в настоящее время лечебной базой Славянского курорта.

Установлено, что в послевоенные годы просадки и деформации, сопровождавшиеся внезапными провалами, приняли угрожающий характер: в северо-восточной части города были выведены из строя большое число одноэтажных кирпичных строений, ряд промышленных объектов. Совместными усилиями треста «Артемгеология», Донецкого политехнического института и содового комбината, Артемовской геологической экспедиции и других организаций был выполнен большой объем разнообразных исследований, позволивших установить, что:

1. В северо-восточной части г. Славянск на площади 5 км^2 , охватывающей территорию бывшего промысла рассолов, сформировалась классическая мульда оседания. Данные режимных маркшейдерских наблюдений на протяжении около 25 лет свидетельствовали, что эта мульда расширяется, в основном в южном и юго-восточном направлениях, прогиб земной поверхности в ее центре, за этот период, составил около 1800 мм, при темпе усадки в отдельные годы до 185 мм/год;

2. Почти все провалы приурочены к участкам расположения эксплуатационных скважин;

3. С увеличением забора рассолов соответственно уменьшается минерализация вод в озерах, что ставит под угрозу существование курорта;

4. Время и место образования провальных деформаций не поддается прогнозированию.

В связи с этим, промысел рассолов был остановлен, а затем полностью закрыт к началу 1961 года, однако немедленного эффекта прекращения или замедления просадок это не дало.

К 1980 году (по данным наблюдений Донецкой режимной станции) естественный режим рассолов практически восстановлен. Естественный вынос солей из массива разгружающимися подземными водами составляет в среднем около 23 тыс. т/год, что соответствует образованию карстовых пустот объемом 10,5 тыс. м³. Просадки земной поверхности, компенсирующие карстовые пустоты, не превышают в среднем 18 тыс. м³. За 84 года эксплуатации рассолов из массива было извлечено около 12 млн. тонн твердой каменной соли, что соответствует образованию пустот объемом 5,7 млн. м³. Одновременно с этим происходил вынос солей из массива и подземными водами, но, к сожалению, данных для количественной оценки последнего за годы эксплуатации нет.

Таким образом, среднегодовой за многолетний период эксплуатации прирост карстовых пустот составил $5,7 : 84 = 478,8$ млн. м³, что гораздо больше цифры компенсации осадок грунта.

Для сравнения приведем следующие данные: за период наблюдений с июля 1952 г. по сентябрь 1953 г. Было добыто 239 тыс. м³ соли; мульда оседания увеличилась на 44 тыс. м³, т.е. объем карстовых пустот компенсировался всего примерно на 40 %. В последующие годы забор рассолов уменьшался, а просадки наоборот возрастали – в следующем году наблюдений добыто 172,8 тыс. м³; объем просадок – 56,3 тыс. м³; в 1954 – 1955 г. соответственно 163,3 – 76,1 тыс. м³, т.е. накопившийся запас пустот компенсируется с нарастающей интенсивностью.

Выводы. Анализ материалов показал, что начиная с 1956 – 1957 г., с уменьшением добычи рассолов уменьшилась и компенсация карстовых пустот оседанием.

Установлено, что современные геологические процессы, связанные с выщелачиванием и образованием карста, будут продолжаться неопределенно долго.

Выявлено, что каких-либо критериев для прогноза развития карстовых процессов в настоящее время нет. Можно лишь отметить, что после прекращения добычи рассолов ни одной провальной воронки в пределах карстующейся области не образовалось.

Это дает основание для предположения, что и впредь компенсация карстовых пустот будет происходить путем плавной просадки пород, если не будет включаться человеческий фактор, как катализатор карстовых процессов.

Список литературы: 1. Короткевич Г.В. Соляной карст / Г.В. Короткевич. – Л.: Недра, 1970. – 256 с. 2. Удалов I.B. Проблеми підтоплення і шляхи їхнього рішення в регіонах лівобережної України. / I.B. Удалов, I.K. Решетов, В.К. Янчев // Підтоплення-2006 – загальні проблеми запобігання та боротьби з региональним підтопленням земель: Матеріали наук.-практ. конф. – Слов'янськ: НПЦ “Екологія наука техніка”, 2006. – С. 76 – 78. 3. Решетов I.K. Особливості карстоутворення в галогенних товщах Бахмутської угловини Донецького прогину / [I.K. Решетов, В.Г. Суярко, О.О. Сердюкова, О.В. Чубар] // Геологія – географія – екологія. – 2011. – № 956. – С. 53 – 58.

Поступила в редакцию 23.10.11

УДК 502.175

О.В. ГАВРИЛЮК, ст. преп., ХНАГХ, Харьков;
И.К. РЕШЕТОВ, докт. геол.-мин.наук, проф., ХНУ им. Каразина,
И.В. УДАЛОВ, канд. техн. наук, доц., ХНУ им. Каразина

ФОРМИРОВАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ХАРЬКОВСКОЙ ГОРОДСКОЙ АГЛОМЕРАЦИИ

У статті автори, наводять аргументи на користь ГІС в гідрохімічних дослідженнях. Дається поняття бази даних і характеристика її основних моделей. Описані етапи створення бази даних гідрохімічних досліджень м. Харкова, а також вказані можливі труднощі при виконанні даного проекту.

В статье авторы, приводят аргументы в пользу ГИС в гидрохимических исследованиях. Даётся понятие базы данных и характеристика ее основных моделей. Описаны этапы создания базы данных гидрохимических исследований г. Харькова а также указанные возможные трудности при выполнении данного проекта.

In the article, the authors, arguing in favor of a GIS for hydrogeochemical investigations. The concept of a database and its main characteristic models. Describes the steps to create a database of hydrogeochemical studies of Kharkov, and indicates the potential difficulties in carrying out this project.

В современном обществе внедрение компьютерных технологий в области природопользования выходит на первое место. Гидрогеохимические исследования подземных вод, в связи с хозяйственной деятельностью человека, включают в себя сбор, обработку, хранение и анализ геологической, гидро-геологической и геохимической информации по водоносным горизонтам исследуемого района. Для оптимизации этих процессов предлагается внедрение современных геоинформационных систем. Основной задачей данной работы является создание базы данных гидрогеохимических характеристик водоносных горизонтов г. Харькова с использованием настольной СУБД.

Геоинформационная система (ГИС) – это комплекс, решающий совокупность задач по хранению, отображению, обновлению и анализу пространственной и атрибутивной информации.

Создание единой геоинформационной системой в гидрогеологических исследованиях является актуальной задачей, так как позволяет вводить, накапливать, хранить и обрабатывать гидрогеохимическую информацию; на основании полученных данных строить тематические карты состояния подземной гидросферы; исследовать динамические изменения химического состава пространстве и времени, строить графики, таблицы, диаграммы; исследовать зависимость состояния подземных вод от различных факторов и многое другое.

Основой любой информационной системы служат данные, а точнее базы данных (БД). БД – это собранное воедино большое количество разнообразной информации, которая структурирована определенным образом и от этого зависит ее эффективность.

По структуре организации данных и связей между ними существуют три модели БД: иерархическая, сетевая и реляционная.

Иерархическая модель представляет собой древовидную структуру, в которой существует жесткая связь между отдельными элементами (рис. 1).

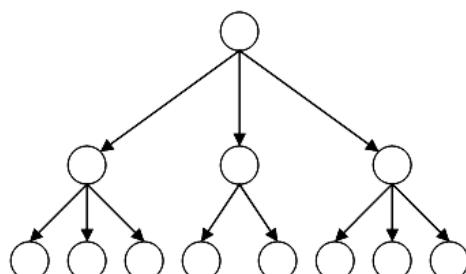


Рис. 1. Иерархическая модель БД

В такой модели один элемент является главным, все нижележащие – подчиненными. Если структура данных сложнее, чем обычная иерархия, применяется сетевая модель данных (рис. 2). Она являлась улучшенной иерархической моделью, в которой любой элемент одновременно может быть главным и подчиненным, т.е. имеется возможность устанавливать дополнительные горизонтальные связи между структурными элементами.

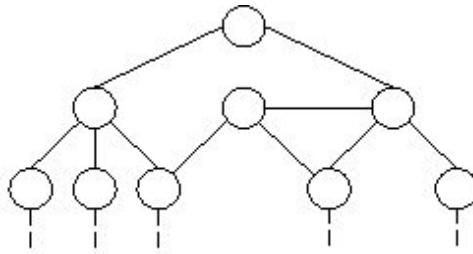


Рис. 2. Сетевая модель БД

Как и иерархические базы данных, сетевые очень жесткие, а изменение структуры базы ведет к перестройке всей базы данных.

В гидрогеохимических исследованиях подземных вод на территориях подверженных антропогенному воздействию база данных должна позволять изменять и обрабатывать содержащуюся в ней информацию, а также осуществлять поиск данных по совокупности разнообразных свойств. Этим требованиям удовлетворяет реляционная модель базы данных. Реляционной называется база данных, в которой все данные, доступные пользователю, организованы в виде таблиц, а все операции над данными сводятся к операциям над этими таблицами.

Определившись с выбором модели БД переходим непосредственно к ее созданию.

В нашем распоряжении находился материал собранный авторами в течение 10-летней работы. Эти материалы представляют собой полевые исследования и тематические работы, проводимые в большом объеме Харьковской комплексной геологической партией, УкрНИИНТИЗ, а также кафедрой гидрогеологии ХНУ им. В.Н. Каразина для решения задач связанных с условием формирования, истощения и загрязнения подземных вод города Харькова, как одного из видов природных ресурсов, являющимся источником хозяйствственно-питьевого водоснабжения населения.

На начальном этапе создания БД сталкиваешься с рядом проблем.

С одной стороны, необходимо быть специалистом не только в гидрологической отрасли, но и достаточно хорошо ориентироваться в геоинформационном направлении, а с другой стороны задачу усложняет разнообразие используемых форматов данных.

Информационную основу разрабатываемой БД составили первичные материалы многолетних наблюдений за скважинами, колодцами и родниками, включая их общую характеристику, информацию о размещении, описание водоносных горизонтов и слагающих их горных пород, физико-химических свойствах подземных вод.

Вся информация имеет различные формы отображения – это электронные таблицы, рукописные и печатные данные фоновых и архивных материалов, схемы, карты, разрезы. Следует также подчеркнуть сложности связанные с отсутствием единой номенклатурной системы при описании водопунктов. Что приводит к несоответствию их нумерации, повторению данных, неверном названии родников и т.д.

Поэтому работа по создания базы данных выполнялась в несколько этапов. Сначала спроектирована модель базы данных, затем выполнялось наполнение ее значениями. После внесение данных в базу необходимо было осуществить ее проверку на наличие ошибок. Ошибки могут возникать как в результате невнимательного ввода данных, так и в результате неверных данных первичных источников. Заключительным этапом перед внедрением базы в проект следует исправление ошибок.

В нашей работе проверка базы данных на наличие ошибок осуществлялась ручной проверкой внесения данных в «две руки», фильтрацией данных на предмет попадания в диапазон допустимых значений и применение аппарата математической статистики.

В ходе выполнения работ предложена следующая структура БД, состоящая из четырех видов таблиц (рис. 3):

1. Водопunkты – таблица содержит информацию о типе водопункта (скважина, родник, колодец), а также его классификационные параметры.

2. Адреса – в таблице представлена информация о местонахождении водопункта (административный район города, улица, дом, вблизи которого расположен объект).

3. Гидрология – это таблица, в которой собрана информация о принадлежности водопункта к тому или иному водоносному горизонту, а также геолого-гидрологическая характеристика водоносных горизонтов.

4. Гидрохимия – в этой таблице представлены результаты химических анализов подземных вод.

Собранные и хранящиеся таким образом информация по геолого-гидрохимическим характеристикам подземных вод города Харькова обладает рядом преимуществ, поскольку позволяет просматривать всю имеющуюся в базе информацию по наблюдаемому водопункту, а также вносить необходимые изменения. Отметим также, что для получения информации можно создавать запросы только по интересующим нас показателям.

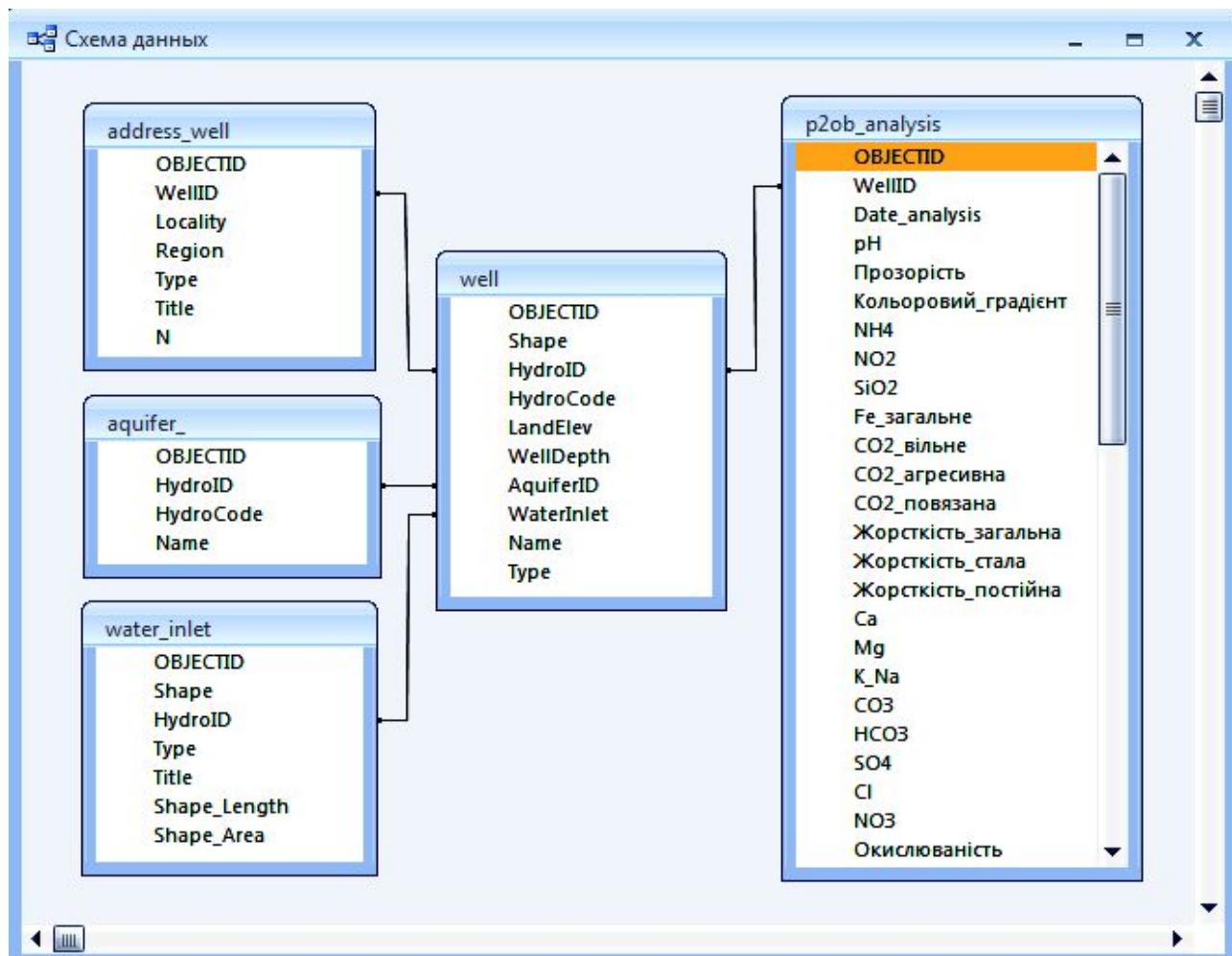


Рис. 3. Фрагмент диаграммы взаимосвязи таблиц БД

В заключении можно сказать, что построенная БД, которая соответствует требованиям современных СУБД, позволила создать геоинформационную модель для изучения и мониторинга гидрохимии подземных вод городской территории в условиях техногенеза.

Список литературы: 1. Ананьев Ю.С. Геоинформационные системы в геологических исследованиях. – Режим доступа: <http://www.tpu.ru/files/nu/ignd/sec19-09.pdf>. 2. Васильев А.С. Построение

базы данных геоинформационной модели месторождения. – Режим доступа: <http://www.tpu.ru/files/nu/ignd/sec19-09.pdf>. **3.** Геоинформационные системы в экологии и природопользовании. – Режим доступа: <http://www.otherreferats.allbest.ru/programming>. **4.** ГИС в экологии. – Режим доступа: <http://www.oka-rusachok.narod.ru/ecology.html>. **5.** Кошелев В.Е. Access 2007 / В.Е. Кошелев. – М.: ООО «Бином-Пресс», 2008. – 592 с. **6.** Сеннов А.С. Геоинформационные системы в гидрогеологии: учебное пособие / А.С. Сеннов, А.А. Шварц. – С-Пб., 2005. – 64 с.

Поступила в редакцию 31.10.11

УДК 666.762.11.001.5

В.В. ПРИМАЧЕНКО, докт. техн. наук, директор,
И.Г. ШУЛИК, канд. техн. наук, зав. лабораторией,
Т.Г. ГАЛЬЧЕНКО, канд. техн. наук, ведущ. научн. сотруд.,
Н.И. ГРИНЕВА, мл. научн. сотруд.,
ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. АС. БЕРЕЖНОГО»

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЖИЖЕНИЯ СУСПЕНЗИИ ИЗ ДИСПЕРСНЫХ ГЛИНОЗЕМОВ И ОКСИДА ХРОМА И РАСТЕКАЕМОСТИ ПРИ ВИБРАЦИИ КРУПНОЗЕРНИСТОЙ КОРУНДОВОЙ С ДОБАВКОЙ Cr_2O_3 МАССЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВИДА И КОЛИЧЕСТВА ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Приведено результаты исследований разжижения суспензии из дисперсных глиноземов и оксида хрома и растекания при вибрации крупнозернистой корундовой с добавкой Cr_2O_3 массы в зависимости от вида и количества диспергирующих добавок. Визначено вид та оптимальну кількість добавок.

Приведены результаты исследований разжижения суспензии из дисперсных глиноземов и оксида хрома и растекания при вибрации крупнозернистой корундовой с добавкой Cr_2O_3 массы в зависимости от вида и количества диспергирующих добавок. Определен вид и оптимальное количество добавок.

The results of researches of dilution suspensions of disperse alumina and chromium oxide and spreading vibration coarse corundum with the addition of Cr_2O_3 mass depending on the type and amount of dispersive additives are studies. Determined the optimal type and amount of additives.

Введение. Одним из наиболее современных методов изготовления крупногабаритных фасонных огнеупоров является вибролитье. Этот метод предусматривает использование различных разжижающих добавок, которые

обеспечивают снижение влажности формуемых масс и повышение их подвижности при вибрации [1].

При производстве огнеупорных изделий различного состава в последнее время нашли применение для интенсификации разжижения масс при вибрации смесь диспергирующих глиноземов марок ADS-1 и ADW-1 [2 – 4], взятых в различном соотношении в зависимости от температуры окружающей среды, а также смесь добавок Castament FS 10 и Castament FW 10 [5, 6].

В ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А.С. БЕРЕЖНОГО» разработана технология и освоено производство фасонных огнеупоров корундового состава с добавкой Cr_2O_3 , изготавливаемых методом вибролитья [7]. С целью дальнейшего совершенствования технологии производства указанных огнеупоров в настоящей работе выполнены исследования разжижения суспензии из дисперсных глиноземов и оксида хрома и растекаемости при вибрации крупнозернистой массы корундового состава с добавкой Cr_2O_3 в зависимости от вида и количества диспергирующих добавок.

Экспериментальная часть. Для проведения исследований в качестве исходных сырьевых материалов использовали табулярный глинозем марки Т-60 / Т-64 с максимальным размером зерен 3 мм и 0,02 мм фирмы «Almatis GmbH» (Германия), глинозем марки ГК-2 по ГОСТ 30559-98, оксид хрома марки ОХМ-1 по ГОСТ 2912-79, диспергаторы Castament FS 10 и Castament FW 10 фирмы «SKW Polymers GmbH», (Германия) и диспергирующие глиноземы марок ADS-1 и ADW-1 фирмы «Almatis GmbH» (Германия).

Глинозем ГК-2 измельчали в вибромельнице до достижения преобладающего размера частиц $\sim < 10 \text{ мкм} \sim 90 - 92 \text{ об. \%}$, $< 4 \text{ мкм} \sim 50 - 52 \text{ об. \%}$, а оксид хрома применяли в товарном виде с преобладающим размером частиц $\sim < 4 - 8 \text{ мкм} \sim 90 \text{ об. \%}$. При исследовании разжижения суспензии первоначально определяли количество воды, которое необходимо для получения из дисперсных глиноzemов и оксида хрома суспензии, имеющей консистенцию густой сметаны. Фактическая влажность такой густой суспензии составила 20 % при температуре окружающей среды, равной 22 °C. Эта густая суспензия являлась исходной и в нее вводили диспергирующие добавки.

Степень разжижения суспензии, состоящей из табулярного глинозема марки Т-60 / Т-64 фракции 0,0 – 0,02 мм, глинозема марки ГК-2 и Cr_2O_3 определяли по времени ее истечения на вискозиметре истечения Энглера с диаметром отверстия воронки 6 мм [8]. Для снижения погрешности измерений общий объем суспензии составлял 200 мл при определении времени

истечения суспензии объемом 100 мл. При выполнении эксперимента фиксировали время истечения суспензии при одинаковой влажности 20 %. Определение времени истечения суспензии проводили на каждой пробе 5 раз.

Растекаемость при вибрации крупнозернистой массы определяли по методике EN 1402-4:2003 (E) [9] определения консистенции бетонов для неформованных огнеупорных изделий. Данная методика предусматривает экспериментальное определение диаметра круга, образовавшегося после приложения вибрации на вибромассе, из массы, первоначально уплотненной в металлической форме в виде усеченного конуса высотой 80 мм и диаметром большего основания 100 мм.

Для проведения исследований растекаемости при вибрации крупнозернистые массы готовили путем смешения компонентов в Z-образном двухлопастном смесителе периодического действия.

Согласно методике, в предварительно смешанную шихту необходимого зернового состава вводили диспергирующую добавку в заданном количестве (сверх 100 %) и затем шихту увлажняли водой. Приготовленной массой заполняли форму в виде конуса при вибрации вибростола с частотой колебаний 50 Гц и амплитудой 0,5 мм. После этого, выключив вибрационный стол, снижали металлическую форму.

Масса, сформованная в виде усеченного конуса, сохраняла свою форму и без вибрации не растекалась. Затем включали вибрационный стол с указанными параметрами вибрации на 30 секунд и затем замеряли максимальный (d_{\max}) и минимальный (d_{\min}) диаметры растекшейся при вибрации массы.

Для оценки воспроизводимости результатов эксперимента каждое определение повторяли 7 раз и затем рассчитывали средний диаметр для каждого определения и средний диаметр (d_{cp}) растекшейся массы для всех 7 определений. После этого готовили следующую навеску сухой смеси, в нее вводили большее количество исследуемой добавки и остальные операции повторяли аналогично описанных выше.

После проведения экспериментов, в соответствии с приведенной ниже формулой определяли растекаемость при вибрации в течение 30 сек каждой массы:

$$F_V = \left(\frac{d_{av} - d_0}{d_0} \right) \times 100 \% \quad (1)$$

где F_V – растекаемость массы вследствие вибрации (консистенция массы), d_{av} – средний диаметр массы, растекшейся после вибрации; d_0 – диаметр большего основания сформованной в виде конуса массы ($d_0 = 100$ мм) до вибрации.

Результаты и их обсуждение. Выполненные исследования разжижения суспензии из дисперсных глиноземов и оксида хрома установлено, что суспензия при фактической влажности, равной 20 %, при температуре окружающей среды – 22 °C без введения диспергирующих добавок не течет.

Введение в суспензию 0,05 % диспергирующей добавки Castament FS 10 и Castament FW 10, взятых в соотношении 3 : 1 и 1 : 1, привело к разжижению суспензии и время ее истечения, соответственно, составило 61 и 65 секунд.

Графическая зависимость времени истечения суспензии от содержания в количестве от 0,05 до 0,5 % диспергирующих добавок Castament FS 10 и Castament FW 10, взятых в соотношении 3 : 1 и 1 : 1, приведена на рис. 1

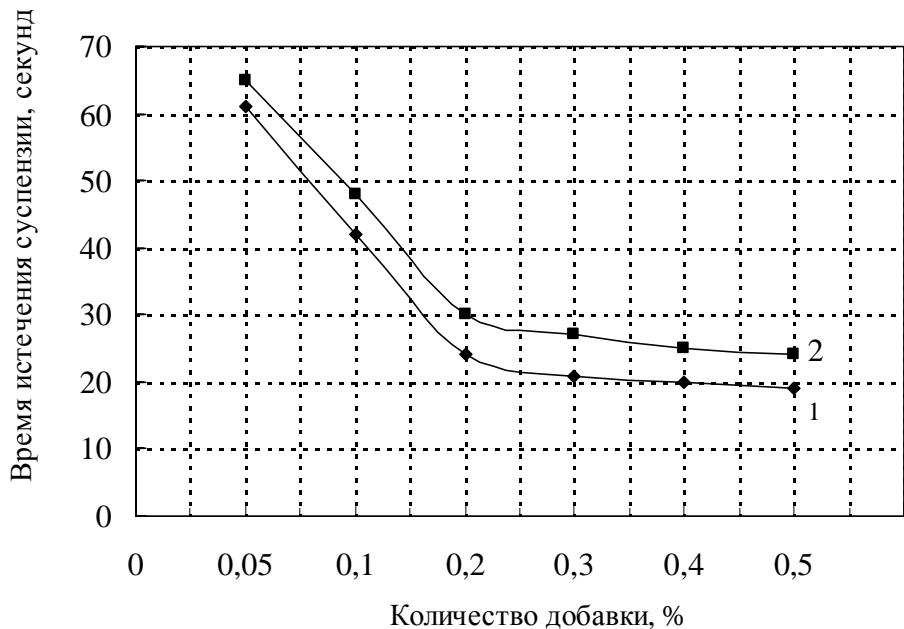


Рис. 1. Зависимость времени истечения суспензии от количества вводимой диспергирующей добавки:

- 1 – Castament FS 10 + Castament FW 10 в соотношении 3 : 1;
- 2 – Castament FS 10 + Castament FW 10 в соотношении 1 : 1.

Увеличение количества этой диспергирующей добавки, взятой в указанных соотношениях, от 0,05 до 0,1 и 0,2 % обеспечивает уменьшение времени

истечения супензии, соответственно, от 61 до 42 и 24 секунд (при соотношении 3 : 1), от 65 до 48 и 30 секунд (при соотношении 1 : 1) при температуре 22 °С. Дальнейшее увеличение количества этой диспергирующей добавки, приводит к незначительному уменьшению времени ее истечения, значения которого соответственно составляют 21, 20 и 19 секунд (при соотношении 3 : 1), 27, 25 и 24 секунды (при соотношении 1 : 1).

Оптимальным количеством диспергирующей добавки, состоящей из Castament FS 10 и Castament FW 10 является 0,2 – 0,3 %. Это количество диспергирующей добавки обеспечивает уменьшение времени истечения супензии в ~ 2,3 – 2,4 раза (при соотношении 3 : 1) и в ~ 2,4 – 2,5 раза (при соотношении 1 : 1) по сравнению с этим показателем у супензий аналогичных составов, содержащих эту добавку в количестве 0,05 %.

Наряду с изучением разжижения супензии с диспергирующей добавкой, состоящей из Castament FS 10 и Castament FW 10, сопоставительно было исследовано разжижение супензии с добавкой диспергирующих глиноземов марок ADS-1 и ADW-1 в количестве 1 %, взятых в соотношении 3 : 1 и 1 : 1. Установлено, что при соотношении 3 : 1 время истечения супензии составляет 22 секунды, а при их соотношении 1 : 1 – 24 секунды.

В результате выполненных исследований установлено, что введение добавок Castament FS-10 и Castament FW-10 в соотношении 3 : 1 и 1 : 1 в количестве 0,2 – 0,3 % или добавки 1 % глиноземов марок ADS-1 и ADW-1 в соотношении 3 : 1 обеспечивает время истечения супензии из дисперсных глиноземов и оксида хрома, равное 21 – 24 и 22 секунды, соответственно. Показано, что обе опробованные добавки обладают практически одинаковой разжижающей способностью исследованной супензии.

Однако, результаты исследований разжижения супензии из дисперсных глиноземов и оксида хрома является недостаточным и для оценки растекаемости зернистой массы, в состав которой в виде дисперсной составляющей входят указанные тонкомолотые материалы. В связи с этим в настоящей работе также изучена растекаемость при вибрации крупнозернистой корундового состава с добавкой Cr₂O₃ массы в зависимости от тех же диспергирующих добавок. Минимальная влажность, при которой удалось сформовать зернистую массу в виде усеченного конуса без введения диспергирующей добавки составила 5,7 %, при этом растекаемость массы составила 80 %.

Как следует из данных приведенных на рис. 2, при введении в массу 0,05 % смеси добавок Castament FS 10 и Castament FW 10, взятых при их

соотношении 3 : 1 и 1 : 1, растекаемость массы при вибрации составила 88 % и 83 %, соответственно.

Увеличение количества вводимой диспергирующей добавки от 0,05 до 0,1 и 0,2 % приводит к снижению влажности массы от 5,7 % (без добавки) до 4,5 %, обеспечивая при этом увеличение ее растекаемости при вибрации от 88 % до 102 и 125 % (при соотношении 3 : 1) и от 83 % до 93 и 118 % (при соотношении 1 : 1), соответственно.

Дальнейшее увеличение количества вводимой смеси диспергирующих добавок Castament FS 10 и Castament FW 10 от 0,2 до 0,3, 0,4 и 0,5 % (независимо от соотношения – 3 : 1 и 1 : 1), в массу приводит к уменьшению ее растекаемости. Установлено, что введение смеси диспергирующих добавок Castament FS 10 и Castament FW 10 в количестве 0,2 % в зернистую массу с влажностью 4,5 % обеспечивается наиболее высокая максимальная растекаемость массы, составляющая 125 % (при соотношении 3 : 1) и 118 % (при соотношении 1 : 1).

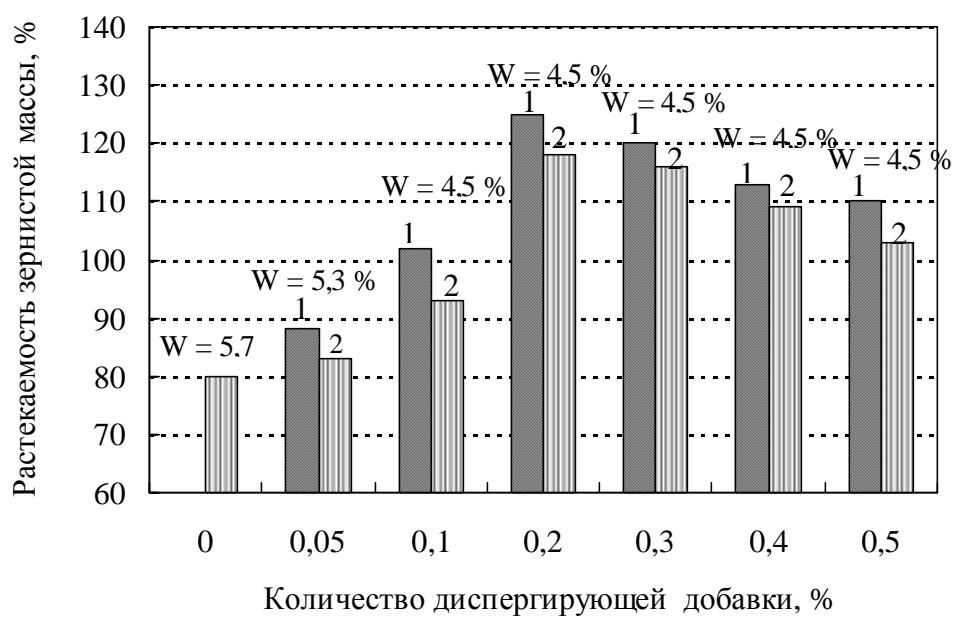


Рис. 2. Зависимость растекаемости при вибрации в течение 30 секунд крупнозернистой корундовой с добавкой Cr_2O_3 массы от количества вводимой диспергирующей добавки (при сопоставлении с растекаемостью массы без добавки):
1 – Castament FS 10 и Castament FW 10 в соотношении 3 : 1;
2 – Castament FS 10 и Castament FW 10 в соотношении 1 : 1
(W-влажность исследуемой массы)

Исследованиями растекаемости при вибрации той же крупнозернистой корундовой с добавкой Cr_2O_3 массы, но с добавкой диспергирующих глино-

земов марок ADS-1 и ADW-1, взятых в соотношении 3 : 1 и 1 : 1, в суммарном количестве 1 %, установлено, что минимальная влажность, при которой удалось сформовать усеченный конус составила 4,5 %, а растекаемость при вибрации этой массы составила 145 % и 139 %, соответственно, т. е эта добавка является более эффективной по сравнению с добавкой Castament FS 10 и Castament FW 10 для исследованной массы.

Выводы.

Проведены исследования разжижения суспензии из дисперсных глиноzemов и оксида хрома и растекаемости при вибрации крупнозернистых масс корундового состава с добавкой Cr_2O_3 в зависимости от количества диспергирующих добавок Castament FS 10 и Castament FW 10 и диспергирующих глиноземов марок ADS-1 и ADW-1. Установлено, что обе опробованные добавки обладают практически одинаково разжижают исследованную суспензию.

Однако, растекаемость при вибрации исследованной крупнозернистой корундового состава с добавкой Cr_2O_3 массы, что является определяющим при изготовлении изделий методом вибролитья более высокая при введении добавки диспергирующих глиноземов марок ADS-1 и ADW-1.

Полученные результаты исследований использованы при совершенствовании технологии изготовления корундовых с добавкой Cr_2O_3 огнеупоров для реакторов производства технического углерода.

Список литературы: 1. Примаченко В.В. Результаты научных достижений – производству / В.В. Примаченко // Огнеупоры. – 1987. – № 11. – С. 39 – 41. 2. Дорис Ван Гарсел Синтетическое сырье – ключ к новейшим технологиям в производстве огнеупоров / Дорис Ван Гарсел, Юрген О. Лаурих, Андреас Бур // Вестник УГТУ-УП. – 2000. – № 1. – С. 13 – 26. 3. Примаченко В.В. Исследование влияния вида и количества разжижающих добавок на растекаемость зернистых масс из стабилизированного диоксида циркония / [В.В. Примаченко, И.Г. Шулик, П.А. Кущенко и др.] // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВ ім. А.С. Бережного». – Х.: Каравела, 2005. – № 105. – С. 84 – 91. 4. Примаченко В.В. Исследование влияния диспергирующих глиноземов фирмы «Алматис» на свойства корундошпинельных тиглей / В.В Примаченко, В.А. Устиченко, С.В. Чаплянко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2004. – № 40. – С. 30 – 36. 5. Вутц К. Усовершенствованные полимеры для монолитных огнеупорных материалов / К. Вутц // Новые огнеупоры. – 2004. – № 10. – С. 100 – 103. 6. Примаченко В.В. Вибролитые корундошпинельные и корундошпинель-хромоксидные пробки для донной продувки металла с использованием диспергирующих добавок «Castament» марок FS-10 и FW-10 / [В.В. Примаченко, В.В. Мартыненко, И.Г. Шулик и др.] // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВ ім. А.С. Бережного». – Х.: Каравела, 2009. – № 109. – С. 16 – 21. 7. Примаченко В.В. Исследование влияния количества добавки Cr_2O_3 на свойства корундовых огнеупоров для футеровки реакторов производства техуглерода / [В.В. Примаченко, В.В. Мартыненко, И.Г. Шулик и др.] // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВ ім. А.С. Бережного». – Х: Каравела,

2010. – № 110. – С. 149 – 160. **8.** Полубояринова Д.Н. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / Д.Н. Полубояринова, Р.Я. Попильского. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – 352 с. **9.** Unshaped refractory products: in 4 part: EN 1402-5:2003. – Brussels: CEN, 2003. – Part 4: Determination of consistensy of castables. – 2003. – 23 p.

Поступила в редколлегию 21.10.11

УДК 621.35

В.В. ШТЕФАН, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,
А.В. ДЕМЕНТИЙ, молодш. наук. співроб., НТУ «ХПІ»,
О.Ю. СМИРНОВА, викл.-стажист, НТУ «ХПІ»,
В.Ю. КОВАЛЕНКО, студент, НТУ «ХПІ»,
Л.П. ФОМИНА, канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб., НТУ «ХПІ»

ОДЕРЖАННЯ ЦЕРІЙВМІСНИХ КАТАЛІЗATORІВ НА ТИТАНІ МЕТОДОМ МІКРОДУГОВОГО ОКСИДУВАННЯ

В статті розглядається вплив концентрації електроліту та густини струму на кінетику мікродугового оксидування сплаву титану у кислих розчинах солей церію. За допомогою тестування одержаних покріттів у реакції окиснення CO доведено каталітичну активність церійвмісних МДО-покріттів на титані.

В статье рассматривается влияние концентрации электролита и плотности тока на кинетику микродугового оксидирования сплава титана в кислых растворах солей церия. С помощью тестирования полученных покрытий в реакции окисления CO доказана катализическая активность церийсодержащих МДО-покрытий на титане.

In article influence of concentration of an electrolyte and current density on kinetics microarc oxidation an alloy of the titan in acid electrolytes of salts of cerium is considered. By means of testing of the received coverings in reaction of oxidation CO catalytic activity microarc coverings on the titan containing cerium is proved.

Рідкісні елементи володіють унікальними фізичними і хімічними властивостями, і з кожним роком їх усе ширше використовують у новітніх галузях науки й техніки. Зокрема, оксид церію є каталітично активним носієм та завдяки високій активності поверхні, здатний до сильної взаємодії з нанесеною фазою. Кatalізаторами, до складу яких входить церій, користуються вже багато років. Такі кatalізатори прискорюють практично важливу реакцію

між воднем і оксидом вуглецю, реакції дегідрогенізації спиртів, процеси крекінгу нафти.

Важливою світовою сферою споживання церію є контроль за складом вихлопних газів автомобілів. Введення церію у склад каталізаторів суттєво поліпшує та стабілізує їх роботу в умовах коливання складу вихлопної суміші, запобігає їх руйнуванню при нагріві та суттєво підвищує його активність, забезпечуючи високий ступінь розкладання токсичних речовин. Завдяки ефекту синергізма активності та інших властивостей, якими володіють церієві каталізатори, іх можна порівняти із платиновими. Також церіймісні каталізатори мають виняткову селективністю та термостійкістю. Перспективними об'єктами досліджень є церіймісні тонкі оксидні покриття на титані, що створені методом мікродугового оксидування. Цей метод дозволяє отримувати багатофункціональні керамікоподобні покриття з унікальним комплексом властивостей, у тому числі зносостійкі, корозійностійкі, тепlostійкі, електроізоляційні і декоративні покриття [1].

Відмінною особливістю мікродугового оксидування є можливість одержання покриттів, що містять не тільки оксид металу, що анодується, але й сполуки компонентів електроліту, у якому проводиться МДО [2]. У якості зразків використовувалися пластини сплаву титану марки ОТ (домішок не більше: Si – 0,12 %, Al – 0,38 %) розміром $30 \times 5 \times 1$ мм. Підготовчі операції обробки поверхні зразків включали її попереднє механічне очищення, знежириювання у розчині соди з метою найбільш повного видалення пилу, солей та поліпшення змочування поверхні металу електролітом; травлення поверхні металу в розчині фторидної та нітратної кислот з наступним промиванням зразків. Оксидні плівки на титані одержували методом мікродугового оксидування в електроліті, що містить сульфат церію. Формування оксидних покриттів здійснювали у гальваностатичному режимі ($j = 3 - 20 \text{ A/dm}^2$), в комірці з робочим об'ємом 70 мл із системою водного охолодження й безперервного перемішування магнітною мішалкою. Температуру електроліту підтримували в межах $20 - 25^\circ\text{C}$. Елементний склад одержаних МДО-покриттів визначали методом рентгенівського флюoresцентного аналізу за допомогою портативного рентгенівського універсального технічного спектрометру (СПРУТ). Тестування одержаних каталізаторів у реакції окиснення CO проводилося на установці проточного типу в інтервалі температур $200 - 450^\circ\text{C}$.

Витрата газу становила 0,025 л/хв, діапазон концентрацій газу 1,00 – 1,16 (об. %). Ступінь конверсії реагентів X розраховувалися за формулою:

$$X = [(C_{ex} - C_{aux}) / C_{ex}] \cdot 100\%$$

де C_{ex} , C_{aux} – концентрації компонентів суміші на вході та виході із реактора відповідно, %.

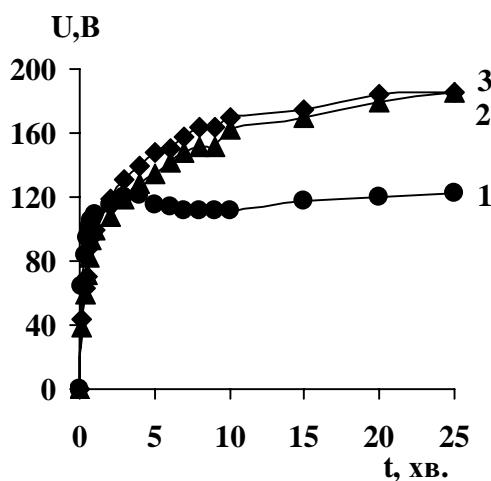


Рис. 1. Залежність напруги формовки від часу МДО титану при $j = 300 \text{ A/m}^2$ в електроліті $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ моль/м}^3$, $\text{C}(\text{CeO}_2), \text{ моль/м}^3$: 1 – 0; 2 – 50; 3 – 100

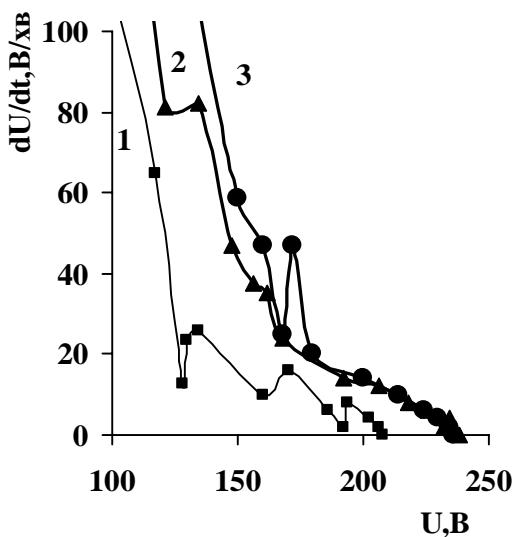


Рис. 2. Швидкість зміни напруги МДО титану в електроліті $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,25 \text{ моль/м}^3$, $\text{C}(\text{CeO}_2) = 0,05 \text{ моль/м}^3$. Густинна струму, A/m^2 : 1 – 600; 2 – 1500; 3 – 2000

Кінетичні залежності мікродугово-вого оксидування сплаву титану ОТ в у сульфатно-кислому електроліті мають класичний характер (рис. 1).

На приведених залежностях можна виділити три області процесу МДО: доіскрову, область іскрових розрядів, що визначається візуальним спостереженням появи електричних іскр на поверхні електроду; область мікродугових розрядів, при якій візуально спостерігається об'єднання поодиноких іскр у дуги [2].

Із збільшенням вмісту церію у сульфатній кислоті зростає величина напруги. В області іскріння зростання напруги на комірці уповільнюється і залежність втрачає лінійний характер. Протягом 15 – 20 хвилин напруга на комірці майже однаакова й стабільна, сягає 160 – 170 В.

Для більш точного визначення вищезазначених областей процесу МДО побудовано залежності швидкості зміни напруги dU/dt від напруги формовки при різних густинах струму (рис. 2).

При наявності іонів церію в складі електроліту перехід до мікродугової області мікродугових розрядів характеризується дуже різким зменшенням величини dU/dt із подальшою її флюктуацією, що може бути пов’язане з такими факторами: газовиділення й розігрів поверхні в зонах

іскріння, що зменшує вихід за струмом процесу; при мікродугових розрядах зменшується частка іонного й збільшується частка електронного струму; змінюються параметри оксидного шару через включення в нього компонентів електроліту. Ці фактори свідчать про нестабільність процесу окисдування в мікродуговій області внаслідок чого й виникає флуктуація величини dU/dt . Елементний аналіз одержаних оксидних шарів довів наявність церію та титану у складі покриття. Результати каталітичних випробувань одержаних церійвмісних МДО-покриттів на титані у реакції окиснення CO подані на рис. 3.

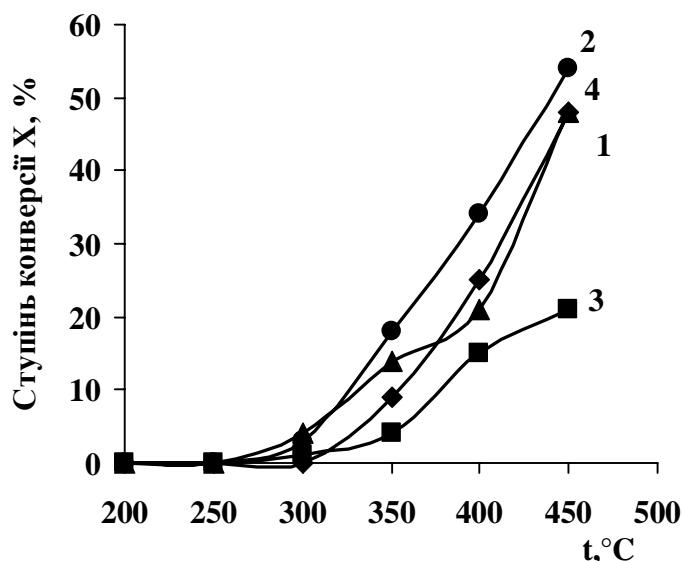


Рис. 3. Температурні залежності конверсії CO в реакції окиснення С газу, (об. %):
1 – 1,00; 2 – 1,14; 3 – 1,15; 4 – 1,16

матеріалів можлива модифікація МДО-покріттів на титані іншими елементами [3].

Таким чином, з результатів роботи можна зробити наступні висновки:

- додавання іонів церію до складу електроліту змінює кінетику формування й отже, властивості оксидного шару;
- церійвмісні оксидні шари на титані виявляють каталітичні властивості у реакції конверсії CO до CO_2 .

Список літератури: 1. Гордиенко П.С. Мікродугове оксидування титана и его сплавов / П.С. Гордиенко, С.В. Гнеденков. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 183 с. 2. Черненко В.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В.И Черненко, Л.А Снежко, И.И. Папанова.

Із наведених залежностей видно, що при $C_{газу} = 1,14 \%$ ступінь конверсії CO до CO_2 сягає 60 % вже при температурі 350 °C. Однак, в дослідженному діапазоні температур повної конверсії газу не відбувається. При цьому рис.3 демонструє наявність початкового періоду, протягом якого активність каталізатору знаходитьться на рівні значно нижче максимального (крива 3).

Тільки протягом другого циклу нагріву активність каталізатору сягає очікуваних значень (криві 1, 2, 4). Для підвищення активності даних каталітичних

- Л.: Химия, 1991. – 128 с. 3. *Иванова А.С.* Физико-химические свойства систем La-Zr-O и Ce-Zr-O, полученных соосаждением / A.C. Иванова, Е.М. Мороз, Г.С. Литва // Кинетика и катализ. – 1992. – Т. 33, Вып. 5 – 6. – С. 1208 – 1214.

Надійшла до редколегії 18.10.11

УДК 621.357.7

Л.В. ТРУБНИКОВА, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., НТУ «ХПІ»,
В.М. АРТЕМЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,
А.В. КУЛИК, студент, НТУ «ХПІ»,
А.О. МАЙЗЕЛІС, аспірант, НТУ «ХПІ»

АНОДНЕ РОЗЧИНЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК СПЛАВУ Zn-Ni В АМОНІЙНО-ГЛІЦИНАТНОМУ РОЗЧИНІ

Представлені результати дослідження фазового складу тонких плівок сплаву цинк-нікель, що осаджені в амонійно-пірофосфатному електроліті. Методом анодної вольтамперометрії встановлено, що вміст в покритті фази, збагаченої цинком, зменшується при зниженні pH електроліту і збільшенні катодної поляризації вище значень потенціалів, що відповідають початку області граничного струму.

Представлены результаты исследования фазового состава тонких пленок сплава цинк-никель, осажденных в аммонийно-пирофосфатном электролите. Методом анодного вольтамперометрии установлено, что содержание в покрытии фазы, обогащенной цинком, уменьшается при снижении pH электролита и увеличении катодной поляризации выше значений потенциалов, соответствующих началу области предельного тока.

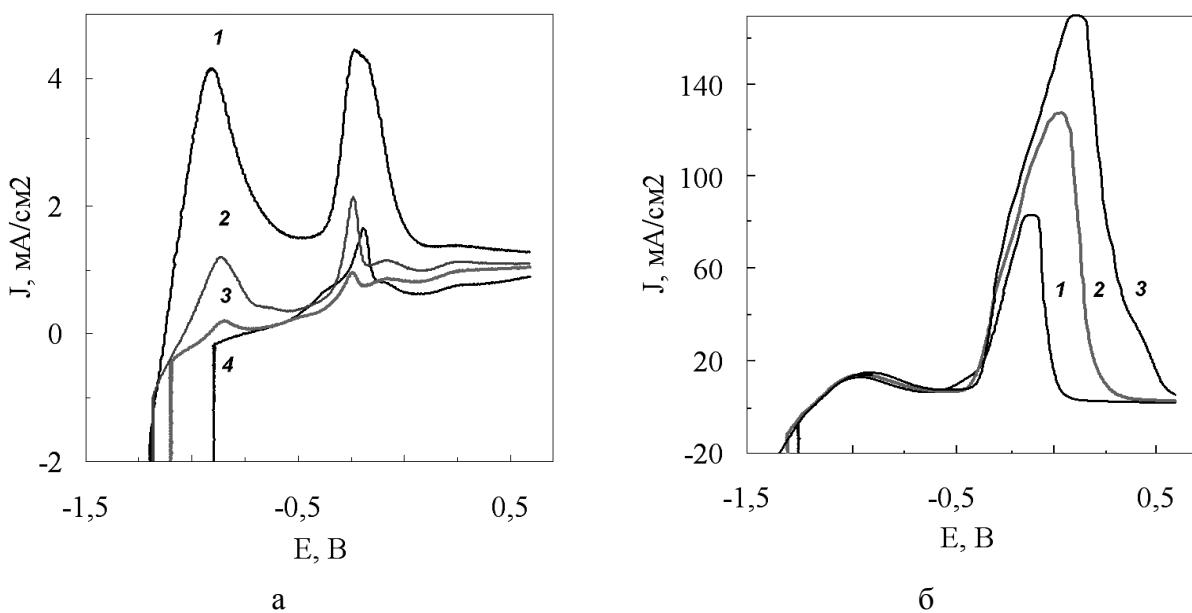
The results of phase composition research of zink-nickel alloy thin layers, which were electrodeposited from the ammonium-glycine electrolyte are presented. It is established by the anodic voltammetry method, that the content of the zink-rich phase in the coating decreases when pH of the electrolyte decreases and the cathodic polarization is grater then the potential at which the limit current begins.

Вступ. Для визначення фазового складу тонких плівок покрить сплавами використовують метод анодної вольтамперометрії [1]. Розчиненню кожної фази відповідає пік на анодної вольтамперограмі. Зокрема, при розчиненні покриттів сплавами цинк-нікель по мірі збільшення потенціалу з електроду послідовно розчиняються фази сплаву з нарastaючим вмістом нікелю в сплаві [2]. Фазовий склад сплаву, який головним чином визначає корозійну стійкість захисних покриттів, залежить від умов його катодного осадження.

В даній роботі визначений вплив деяких параметрів електролізу в амонійно-гліцинатному електроліті [3] на фазовий склад покриття сплавом цинк-нікель.

Методика дослідження. Цинк-нікелевий сплав осаджували на платинову основу при різних катодних потенціалах з електроліту складу, моль/дм³: 0,02 Zn²⁺; 0,04 Ni²⁺; 0,18 NH⁴⁺ (NH₃); 0,18 гліцину. Анодне розчинення цинк-нікелевого покриття здійснювали в тому ж самому електроліті, що використовували для отримання сплаву. Вольтамперограми отримували в триелектродній ячейці за допомогою потенціостату ПІ-50.1. Потенціали наведено відносно хлоридсрібного електрода.

Результати дослідження. При розчиненні покриттів сплавом, які осаджували при потенціалах, більш позитивних за - 1 В, на анодній гілці вольтамперної залежності спостерігається тільки один пік при потенціалі -0,25 В, що відповідає розчиненню сплаву, збагаченого нікелем (рис. 1, 4a). Цей пік розташовується при більш негативних потенціалах ніж потенціал піку розчинення нікелю. Після витримки електрода при потенціалі -1,1 В на вольтамперограмі з'являється ще один пік (рис. 1, 3a) – розчинення фази сплаву, збагаченої цинком, висота якого зростає при зміщенні потенціалу осадження покриття в негативну сторону. Цей пік знаходиться при більш позитивних потенціалах, ніж потенціал піку розчинення цинку. При збільшенні катодної поляризації в покритті зростає доля фази сплаву, збагаченого цинком.



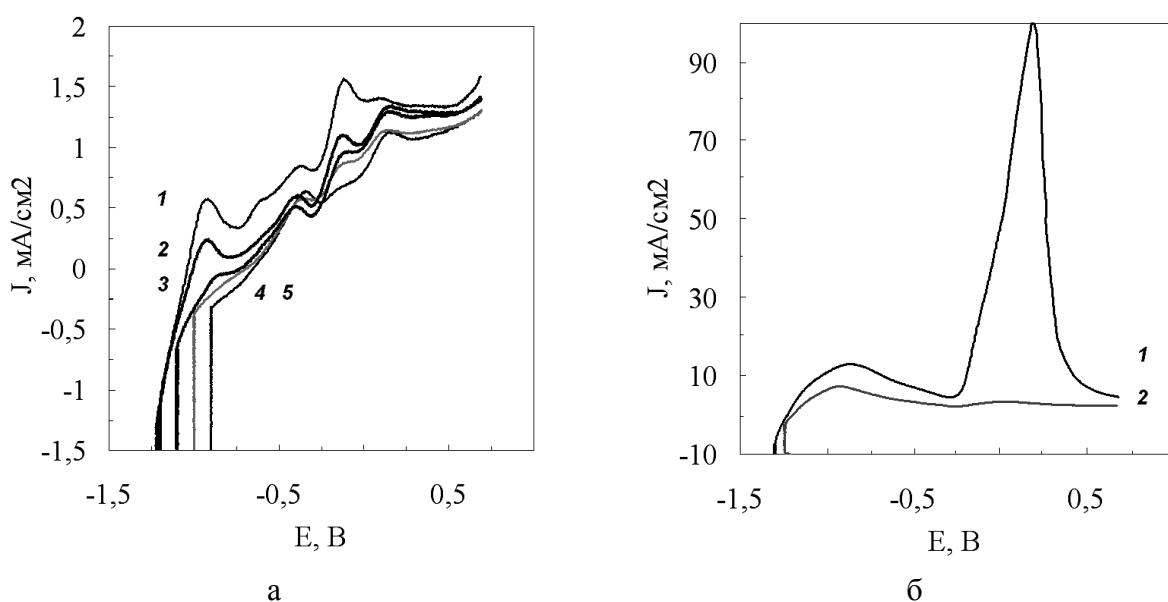
Потенціали осадження покриттів, В:

1a – (-1,2); 2a – (-1,18); 3a – (-1,1); 4a – (-0,9); 1б – (-1,25); 2б – (-1,3); 3б – (-1,35).

Рис. 1. Анодне розчинення покриттів в електроліті pH 8,7

Проте покриття, отримані при потенціалах, що відповідають області граничного струму для цинку на катодній залежності, тобто, починаючи з потенціалу -1,25 В і далі в електронегативний бік, містять вже значно більшу долю фази, збагаченої нікелем.

Форма анодних залежностей розчинення покриттів цинк-нікелевим сплавом, отриманих в більш лужному розчині (рис. 2) при меншій катодній поляризації, стає складнішою внаслідок пасивації поверхні електроду продуктами розчинення покриття, збагаченого нікелем (рис. 2a). Анодні залежності розчинення в даному розчині покриттів, отриманих при більш негативних потенціалах (рис. 2б), аналогічні представленим на рис. 1.

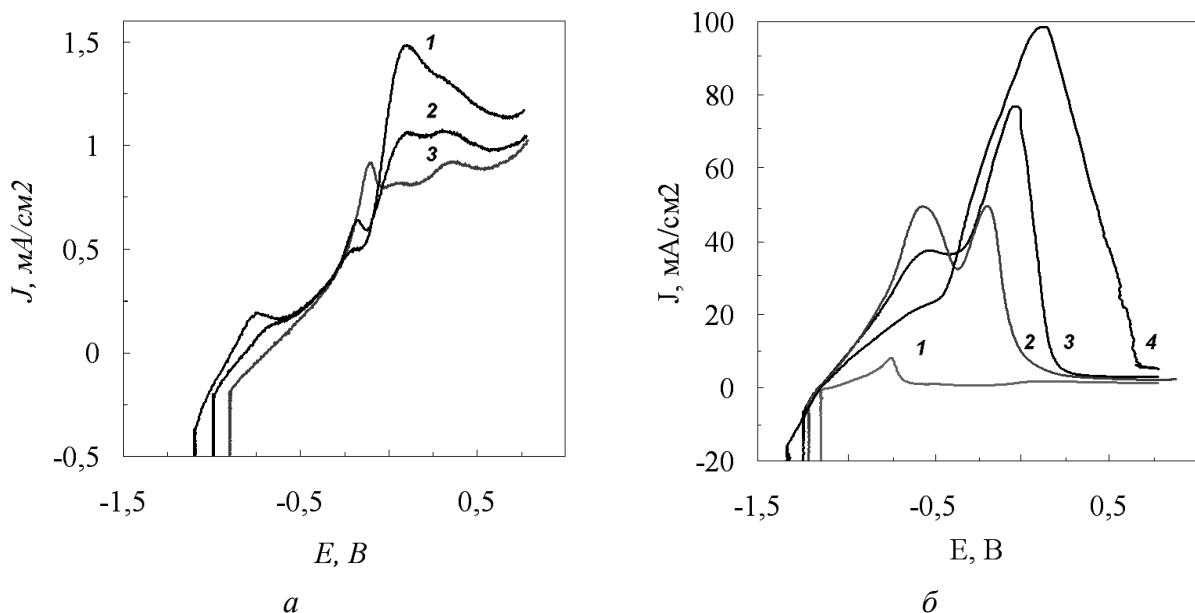


Потенціали осадження покриттів, В:
1a – (-1,23); 2a – (-1,2); 3a – (-1,1); 4a – (-1,0); 5a – (-0,9); 1б – (-1,3); 2б – (-1,25).

Рис. 2. Анодне розчинення покриттів в електроліті pH 9,8

Підкислення електроліту (рис. 3) сприяє розчиненню сплаву, осаджено-му в області більш позитивних потенціалів (рис. 3а). При розчиненні покриттів сплавом, отриманих при більш негативних потенціалах, пік розчинення фази, збагаченої цинком, зсувається у бік позитивних значень потенціалу, майже зливаючись з піком розчинення фази, збагаченої нікелем (рис. 3б). Вплив умов осадження покриттів на фазовий склад сплаву представлено у таблиці. Долю фази, збагаченої нікелем у покритті (Φ , %), розраховували по відношенню кількості електрики, визначеній за площею другого піку на анодній залежності, до кількості електрики, витраченої на всю анодну поляризаційну залежність. Вміст у сплаві фази, збагаченої нікелем, в області потен-

ціалів, що відповідає початку анодних залежностей, знижується, а після досягнення граничної густини струму зростає. Підлуговування розчинів у більшому ступені гальмує виділення нікелю, ніж цинку.



Потенціали осадження покріттів, В: 1 a – (-1,1); 2 a – (-1,0); 3 a – (-0,9);
1 b – (-1,15); 2 b – (-1,21); 3 b – (-1,23); 4 b – (-1,3).

Рис. 3. Анодне розчинення покріттів в електроліті pH 7,8

Таблиця

Фазовий склад покріттів сплавом цинк-нікель

pH	Параметри електролізу				
	7,8		8,7		9,8
E _k , В	-1,15	-1,21	-1,23	-1,3	-1,3
Φ, %	44,6	41,6	73,5	92,7	92,0

Висновок. Методом анодного розчинення тонких плівок цинк-нікелевого сплаву встановлено, що вміст в покрітті фази, збагаченої цинком, знижується при зменшенні значення pH електроліту і збільшенні катодної поляризації вище значень, відповідних началу граничного струму.

Список літератури: 1. Брайніна Х.З. Инверсионные электроаналитические методы / Х.З. Брайніна, Е.Я. Нейман, В.В. Слепушкін. – М.: Хімія. – 1988. – 240 с. 2. Petrauskas A. Stripping of Zn-Ni alloys deposited in acetate-chloride electrolyte under potentiodynamic and galvanostatic conditions / A. Petrauskas, L. Grincevicieney, A. Cesunieney, E. Matulionis // Surface & Coatings Technology. – 2005. – Vol. 192. – P. 299–304. 3. Ілляшенко Ю.В. Кінетика сумісного виділення цинку і нікелю з розбавлених розчинів / Ю.В. Ілляшенко, Л.В. Трубнікова, В.М. Артеменко // Вісник НТУ “ХПГ”. – 2008. – № 33. – С. 27 – 30.

Содержание

1.	В.И. УБЕРМАН, Л.А. ВАСЬКОВЕЦ НОРМИРОВАНИЕ СБРОСОВ ФОСФАТОВ НА ОСНОВЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПДК	3
2.	П.О. НЕКРАСОВ, О.В. ПОДЛІСНА, О.П. НЕКРАСОВ ДОСЛІДЖЕННЯ ДІЇ ІММОБІЛІЗОВАНИХ ЛІПАЗ НА ПРОЦЕС ЕНЗИМНОГО АЦІДОЛІЗУ ЖИРІВ	18
3.	Ю.В. ПОПАДІНЕЦ, Д.А. СИДОРОВ ТЕХНОЛОГІЯ НАНЕСЕНІЯ НІКЕЛЕВОЙ ЛІЦЕВОЇ МЕТАЛЛІЗАЦІІ ФЭП С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ЗАЩИТНЫХ МАСОК	24
4.	Т.С. ДАШКОВА, В.В. ГЛУХОВСЬКИЙ, І.В. ГЛУХОВСЬКИЙ, В.А. СВІДЕРСЬКИЙ ЕФЕКТИВНІ ТА НИЗЬКОЕНЕРГОЄМНІ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ НЕОРГАНІЧНИХ В'ЯЖУЧИХ	30
5.	Е.Н. МУРАТОВА, А.Г. ТУЛЬСКАЯ, Т.П. КУЛИКОВА ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ОЧИСТКИ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД	39
6.	I.В. КРАВЧЕНКО ВИКОРИСТАННЯ ОЗОНУ ДЛЯ ОКИСНЕННЯ N ₂ O ДО NO НІТРОГЕН ДІОКСИДОМ	43
7.	О.О. ХЛОПІЦЬКИЙ, В.Г. ВЕРЕЩАК, Н.П. МАКАРЧЕНКО СИНТЕЗ СТАБІЛІЗОВАНОГО ДІОКСИДУ ЦІРКОНІЮ В ГІДРОТЕРМАЛЬНИХ УМОВАХ	53
8.	О.Ю. ФЕДОРЕНКО СПЕКАНИЕ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТОНКОКАМЕННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ ПЛАВНЕЙ ГРУЗЛИВЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	59
9.	М.Д. ВОЛОШИН, О.Г. ЛЕВИЦЬКА ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОЧИЩЕННЯ ЗАБРУДНЕНІХ ГРУНТІВ ЗА ДОПОМОГОЮ РОСЛИН	71
10.	Ю.А. ЗИМАК, С.О. ФАЛЬКО ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ГАЗОВОЇ ФАЗИ У ВИХРОВІЙ КАМЕРІ НА РОЗМІР КРАПЕЛЬ І ПОВЕРХНЮ КОНТАКТУ ФАЗ ПРИ ВИКОРИСТАННІ ПЛІВКОВОГО ВІДЦЕНТРОВОГО РОЗПИЛОВАЧА РІДИН	76
11.	Т.В. ЗЕЛЕНЮК, А.С. ЮДИН, О.Б. СКОРОДУМОВА ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА КАОЛИНА МУРЗИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	81
12.	С. КОВАЛЬ ОПТИМИЗАЦИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАТРИЦЫ САМОУПЛОТНЯЮЩЕГОСЯ БЕТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛЕЙ «СМЕСЬ – ТЕХНОЛОГИЯ – СВОЙСТВА»	86
13.	Н.Д. ОРЛОВА КРАСЧЕТУ ПАРАМЕТРОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ И КОМПОЗИЦІЙ С УЧЕТОМ СВОЙСТВ ИЗМЕЛЬЧАЕМОГО МАТЕРИАЛА	93
14.	А.В. АНЦИФЕРОВ ВИБРОУДАРНАЯ СИСТЕМА С УПРУГИМ ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ	97

15.	В.П. НАДУТЬЙ, В.И. ЕЛИСЕЕВ, В.И. ЛУЦЕНКО, И.П. ХМЕЛЕНКО, ВЛИЯНИЕ ВИБРАЦИЙ НА СТАТИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ МЕНИСКА ДВИЖУЩЕЙСЯ В КАПИЛЛЯРЕ ЖИДКОСТИ	104
16.	И.В. УДАЛОВ, А.В. ЧУБАРЬ ЕКОЛОГО-ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНОГЕННОГО КАРТООБРАЗОВАНИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ г. СЛАВЯНСК	111
17.	О.В. ГАВРИЛЮК, И.К. РЕШЕТОВ, И.В. УДАЛОВ ФОРМИРОВАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ХАРЬКОВСКОЙ ГОРОДСКОЙ АГЛОМЕРАЦИИ	118
18.	В.В. ПРИМАЧЕНКО, И.Г. ШУЛИК, Т.Г. ГАЛЬЧЕНКО, Н.И. ГРИНЕВА ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЖИЖЕНИЯ СУСПЕНЗИИ ИЗ ДИСПЕРСНЫХ ГЛИНОЗЕМОВ И ОКСИДА ХРОМА И РАСТЕКАЕМОСТИ ПРИ ВИБРАЦИИ КРУПНОЗЕРНИСТОЙ КОРУНДОВОЙ С ДОБАВКОЙ Cr_2O_3 МАССЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВИДА И КОЛИЧЕСТВА ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ДОБАВОК	123
19.	В.В. ШТЕФАН, А.В. ДЕМЕНТИЙ, О.Ю. СМИРНОВА, В.Ю. КОВАЛЕНКО, Л.П. ФОМИНА ОДЕРЖАННЯ ЦЕРІЙВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ТИТАНІ МЕТОДОМ МІКРОДУГОВОГО ОКСИДУВАННЯ	130
20.	Л.В. ТРУБНИКОВА, В.М. АРТЕМЕНКО, А.В. КУЛИК, А.О. МАЙЗЕЛІС АНОДНЕ РОЗЧИНЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК СПЛАВУ Zn-Ni B АМОНІЙНО-ГЛІЦІНАТНОМУ РОЗЧИНІ	134

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск
“Хімія, хімічна технологія та екологія”

Збірник наукових праць

Випуск № 59

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. № 158-11

Підп. до друку 09.11.2011 р. Формат 60x84 1/16. Папір офісний.
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 7,8. Обл.-вид. арк. 7,8.
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 56877. 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 № 2480017000040432 від 21.03.2001 р.

61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16